

УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

И. А. РОГОВ, Л. В. АНТИПОВА, Н. И. ДУНЧЕНКО

ХИМИЯ ПИЩИ

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по образованию в области технологии сырья и продуктов животного происхождения в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 260300 «Технология сырья и продуктов животного происхождения», специальностям 260301 «Технология мяса и мясных продуктов», 260302 «Технология рыбы и рыбных продуктов», 260303 «Технология молока и молочных продуктов» и по направлению 240900 «Биотехнология», специальности 240902 «Пищевая биотехнология»



МОСКВА «КолосС» 2007

УДК 641/642(075.8)
ББК 36-1я73
Р59

Редактор: *И. С. Беленькая*

Рецензенты: заслуженный изобретатель РФ, зав. кафедрой технологии мясных и рыбных продуктов Кубанского государственного технологического университета доктор технических наук профессор *Г. И. Касьянов*;
академик РАСХН, доктор технических наук профессор *А. Г. Храмцов*
(Северо-Кавказский государственный технический университет)

Издано при финансовой поддержке Федерального агентства по печати и массовым коммуникациям в рамках Федеральной целевой программы «Культура России»

Рогов И. А., Антипова Л. В., Дунченко Н. И.
Р59 Химия пищи. — М.: КолосС, 2007. — 853 с.: ил. — (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).
ISBN 978—5—9532—0408—8

В учебнике приведены данные об основных компонентах пищи — белках, жирах, углеводах, минеральных веществах, витаминах, ферментах и гормонах, об их химической и пространственной структуре, физико-химических свойствах и биологических функциях. Изложены требования к высококачественному питанию в аспекте обеспечения человечества биологически полноценной пищей (более полное использование пищевого сырья, поиск новых ресурсов и источников пищи и т. д.). Указаны современные методы анализа пищевого сырья и продуктов.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Технология сырья и продуктов животного происхождения», а также направлению «Биотехнология» по специальности «Пищевая биотехнология». Учебник может быть полезен аспирантам и преподавателям, а также специалистам соответствующих отраслей промышленности.

Оригинал-макет книги является собственностью издательства «КолосС», и его воспроизводство в любом виде, включая электронный, без согласия издателя запрещено.

УДК 641/642(075.8)
ББК 36-1я73

ISBN 978—5—9532—0408—8

© Издательство «КолосС», 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

●

Книга представляет собой учебник для студентов, обучающихся по направлению «Технология сырья и продуктов животного происхождения», а также по специальности «Пищевая биотехнология» направления «Биотехнология» в рамках государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования II поколения, и издается впервые. Актуальность издания связана с отсутствием учебной литературы данного свойства и необходимостью обеспечения качественного учебного процесса и высокого уровня подготовки молодых специалистов, способных к самостоятельной производственной деятельности по получению биологически полноценных пищевых продуктов с заданным уровнем комплекса свойств, которые формируются за счет рационального сочетания и целенаправленного использования пищевых веществ из традиционных и нетрадиционных ресурсов.

Современные достижения науки о питании — нутрициологии — породили новую ветвь в создании пищевых продуктов, отвечающих требованиям физиологических норм организма при профилактике и коррекции здоровья человека алиментарным путем. Это направление возникло в связи с неблагоприятными зачастую условиями жизни населения, включая питание и общую экологическую напряженность. По мнению специалистов, снижению уровня заболеваемости и ранней смертности должны способствовать наряду с социальными и экономическими факторами достаточное производство и нормальное потребление продуктов питания массового спроса. В условиях дефицита традиционного сырья неотвратимой тенденцией в привлечении нетрадиционных ресурсов является создание пищевых продуктов путем разработки и рационального использования всех пищевых источников. Здесь уместно отметить важную роль химической и пространственной структуры биополимеров в создании устойчивых эмульсий как основы пищевых систем, механизмов их структурирования, цветообразования, ароматизации и т.д.

Расшифровка функций пищевых веществ в питании и технологии пищевых продуктов, соблюдение требований к их строгому дозированию и соотношению в сырье с нестабильным качеством открыли новый этап в обеспечении потребителей полноценным питанием путем применения пищевых и биологически активных добавок. Эра новой пищи только начинается, но уже имеет явные

положительные результаты. Понятно, что разработка и реализация новых технологий в сфере производства продуктов заданных состава и свойств требует теоретических знаний и практических навыков в области химии пищевых веществ, их технологических функций, биологического действия и анализа.

Именно этим вопросам посвящен настоящий учебник «Химия пищи». Изложенные в нем сведения нацелены на подготовку молодых специалистов, профессиональная деятельность которых связана с производством пищевых продуктов, — специалистов, владеющих подходами, методами и способами подбора рациональных сочетаний пищевых веществ, обеспечивающих максимально полезную технологическую и биологическую функциональность пищевых систем.

Учебник может быть рекомендован студентам, аспирантам, специализирующимся в области пищевой биотехнологии, нутрициологии и родственных научных направлениях. Он ориентирован также на специалистов отраслей промышленности по переработке сельскохозяйственного сырья.

Авторы учебника выражают искреннюю и глубокую благодарность рецензентам — заслуженному деятелю науки д-ру техн. наук профессору РФ Г. И. Касьянову, а также академику РАСХН А. Г. Храмцову.

ВВЕДЕНИЕ

●

Состав пищи с древности интересовал человека, его расшифровка имеет достаточно длительную историю, которая связана с развитием химии, микробиологии, биохимии, физиологии, физики и др. В настоящее время точно известно, что пищевое сырье и продукты включают основные биополимеры — белки, жиры и углеводы, а также минеральные вещества, витамины. Этот набор химических веществ необходим для нормальной жизнедеятельности человека. Позднее было выяснено, что пищевые рационы должны включать не только нужное количество этих веществ, очень важны их качественный состав и соотношение отдельных компонентов.

На современном этапе новые подходы в создании пищевых продуктов основаны на использовании нетрадиционного сырья, пищевых и биологически активных добавок и на понимании необходимости стабилизации функциональных свойств пищевых веществ при получении продуктов питания.

Белки оказались на переднем крае исследования биополимеров более столетия назад, когда физиолог В. Кюне выделил и охарактеризовал фермент трипсин, а биохимик Э. Ф. Хоппе-Зейлер получил кристаллы гемоглобина. Эти опыты показали наличие белков вполне определенной структуры, что, однако, не было общепризнанным до тех пор, пока не удалось непосредственно наблюдать детали их атомного строения с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Сегодня в изучении белков достигнуты большие успехи. Выделено и охарактеризовано более сотни различных белков, расшифрована их пространственная структура, определены основы и принципы функционирования.

Белки служат регуляторами генетической функции нуклеиновых кислот, в качестве ферментов участвуют во всех стадиях биосинтеза полипептидов, полинуклеотидов и других соединений, катализируют все метаболические процессы. Особые сократительные белки ответственны за клеточные и внутриклеточные движения. В комплексе с липидами белки входят в состав мембран, обеспечивая транспорт метаболитов в клетку и из нее. Белки служат для запасания и переноса кислорода. Они осуществляют иммунологическую функцию, защищая организм от чужеродных соединений. Они входят в состав кожи, волос, соединительных

тканей, костей и т. д., выполняя динамическую опорную функцию, обеспечивая тем самым взаимосвязь органов, их механическую целостность и защиту. Перечень их многообразных функций можно продолжать бесконечно.

В настоящее время известно, что основным источником белков в животном организме служат продукты питания, а источники пищи практически все в той или иной мере содержат белки, при этом животные ткани наиболее предпочтительны как по количественному, так и качественному показателю благодаря наличию всех незаменимых аминокислот и хорошей переваримости в желудочно-кишечном тракте. Они наиболее близки по составу и свойствам к белкам организма человека, имея полный набор аминокислот в желаемом соотношении. Полнота их переваривания и усвоения обеспечивает необходимый строительный материал для синтеза многообразных белков, отвечающих за полноту функций и общее здоровье организма. Остается восхищаться древней истиной, согласно которой «мы есть то, что мы едим».

Белки определяют интеллектуальное и физическое развитие человека, обеспечивая гармоничность и жизнеспособность организма. Понимание роли химической и пространственной структур белков в функционировании организма дает ответ на многие вопросы, связанные со здоровьем и его поддержанием через питание. При этом весьма важны функции белков в процессе переработки пищевого сырья и кулинарной обработки, поскольку физико-химические свойства, обусловленные специфической структурой, лежат в основе получения различных технологических форм и создания потребительских качеств продуктов.

Следует отметить, что дефицит пищевого белка в мире способствовал интенсивному поиску новых и углубленному изучению малоиспользуемых (или неиспользуемых совсем) источников.

Фундаментальные знания о структуре и свойствах животных белков позволили рекомендовать вторичные продукты переработки молока и мяса к применению в технологиях продуктов питания традиционного ассортимента, а также предложить комбинированные и принципиально новые белковые системы для питания человека. Направление успешно реализуется на практике, обеспечивая полноценным белком пищевые рационы за счет применения белковых добавок и искусственных белковых продуктов.

Успех в области химии растительных белков позволил по-новому взглянуть на растения как на источники этих веществ. Определенные экономические преимущества дает использование белковых систем растений при удовлетворении потребностей человека в белковом питании. Принципы комбинирования в разработке полноценных продуктов питания также опираются на структуру и свойства белков, обеспечивающих высокое качество пищевых продуктов.

Таким образом, логическая взаимосвязь структуры и функций белков в обеспечении здоровья через питание нацеливает обучающихся на приемы в достижении главной цели пищевых производств — удовлетворении потребностей организма с учетом физиологических норм и социального статуса.

Наряду с белками важную роль играют небелковые вещества пищи. Они являются неотъемлемой частью пищевого сырья и продовольственных продуктов, влияя на технологические свойства пищевых систем.

Липиды — неотъемлемый компонент эмульсий в пищевых системах, антипригарные и вкусовые вещества, растворители витаминов и т. д. Их роль в производстве пищевых продуктов трудно переоценить, а соблюдение количественных и качественных параметров во многом определяет успех технологий получения продуктов заданной биологической ценности. Создание эмульсий, факторы их стабилизации тесно связаны с качеством пищевых продуктов и их ролью в питании.

Углеводы — энергетические субстраты, традиционно их значение в технологии пищевых продуктов определялось формированием вкуса и консервацией пищи. В последнее время благодаря стремительному продвижению химии углеводов, особенно полисахаридов, раскрылись огромные потенциальные возможности углеводов в создании структуры и текстуры пищевых продуктов, сформировались новые взгляды на их биологическую роль в аспекте создания полноценной пищи с эффектом профилактического и лечебного действия. По сути, это позволило пересмотреть устоявшиеся теоретические основы питания и разработать более совершенные подходы, учитывающие их физиологические свойства.

Роль *витаминов* как необходимых и биологически активных нутриентов известна давно. Однако современный уровень знаний о связи биологических функций витаминов с химическим строением и коферментной функцией дал новый толчок в развитии представлений о полноценном и здоровом питании. Формирование банка данных о содержании витаминов в пищевом сырье и продуктах, подробное изучение условий их стабильности в пищевых системах позволяют целенаправленно использовать сырьевой потенциал в производстве биологически полноценных продуктов питания, снабдить их защитными свойствами против агрессивных постоянно действующих факторов окружающей среды и эндоэкологии человека.

Минеральные вещества — также постоянно присутствующий и необходимый компонент пищи. Однако до недавнего времени наблюдался явный недостаток информации об их роли в питании и биологическом действии на организм. Заметим определенный качественный скачок в теории макро- и микроэлементов в алиментарной коррекции состояний микроэлементозов.

На базе глубоких научных исследований сформированы четкие классификационные признаки макро- и микроэлементов пищи, обобщена информация об их роли в составе продуктов питания, об уровнях содержания в наиболее известных и распространенных источниках, открыты и конкретизированы биологические функции в организме человека и животных. Установленные свойства минеральных веществ позволили сформулировать новые подходы в обеспечении продуктов питания необходимым фоном биологически активных нутриентов защитного, профилактического и лечебного свойства.

Не секрет, что привлечение нетрадиционных ресурсов в производство продуктов питания, наличие источников загрязнения чужеродными химическими веществами, природные катаклизмы, войны и т. д. значительно повысили химическую напряженность пищевого сырья и продуктов питания. Установление путей проникновения контаминантов (загрязнителей) в пищевые цепи, расшифровка химической природы и биологического действия контаминантов открыли новый период в производстве пищевых продуктов, связанный с контролем биологической безопасности и обеспечением безвредности производимых продуктов питания. Очевидно, что знания в этой области необходимы современным специалистам и руководителям производства продуктов питания, поскольку связаны не только с обязанностью производить качественную продукцию, но и с ответственностью за уровень ее безвредности.

Нестабильность объемов и качества пищевого сырья, с одной стороны, и глубокие теоретические знания о макро- и микроэлементах пищевых систем, с другой стороны, послужили стимулом бурного развития производства различных пищевых добавок. Но при этом следует помнить, что они также повышают химическую напряженность питания человека и поэтому регламентируются в количественном применении. Вместе с тем трудно отказать в достоинствах пищевым добавкам, в основном представляющим собой очищенные или полуочищенные ингредиенты пищевого сырья, способные имитировать, заменять и улучшать свойства природных составляющих.

С позиций современных тенденций и теоретических основ в питании в учебнике рассмотрены химия белка и небелковых компонентов пищи, их структура и свойства, описан механизм превращений в процессе переработки сырья и хранения продуктов, изложены новые представления об их биологической роли.

С учетом важности белков для процессов жизнедеятельности и питания в главе 1 представлен материал для углубленного изучения общих и специальных свойств белков, принципов формирования их пространственной структуры, ее связи с биологическими и технологическими функциями. Предложенная информация дополняет имеющиеся сведения о белках как объектах биохимии и

является необходимой при изучении дисциплины «Химия пищи», которая формирует представление о белках как о химическом компоненте пищи.

В главе 2 приведен обширный современный материал по химии и структуре белков животного происхождения, среди которых как приоритетные выделены белки мяса и молока. Оценка физико-химических, биологических свойств дает возможность экономно и в соответствии с рекомендуемыми нормами питания рационально использовать эти белки в разработке полноценных рационов и продуктов.

В связи с необыкновенной популярностью растительных белков, возникшей в последнее время из-за известного дефицита животного белка, следует внимательно отнестись к изучению материала, изложенного в главе 3. Важно понять, что, используя специальные приемы, можно получить белковые продукты, идентичные по значимости продуктам животного происхождения. При этом перспективна разработка комбинированных систем и искусственных продуктов, имитирующих натуральные.

Одним из главных моментов в производстве продуктов питания является их способность удовлетворять физиологическим потребностям человека, поскольку пищеварение играет роль связующего звена между организмом и продуктами питания, определяет эффективность пищевых белков. В главе 4 достаточно подробно описаны биохимические превращения белков в желудочно-кишечном тракте, печени, почках человека. Здесь же изложены элементы современной концепции адаптированного питания. Подчеркивается необходимость изыскания дополнительных источников белкового питания, приводится оценка качества белков вторичных ресурсов мясной и молочной промышленности, микроорганизмов и т. д. Вскрываются значительные потенциальные возможности этого сырья в покрытии белкового дефицита путем комбинирования. Даются методики и примеры расчета пищевых систем на основе оценки качества белков.

Интереснейшими представителями белковых веществ являются *ферменты* и *гормоны*, тонко регулирующие и ускоряющие биологические процессы организма. Они все больше используются в медицине и пищевой технологии, что дает возможность изменить или получить новые качества пищевых веществ и продуктов, интенсифицировать процессы, трансформировать неусвояемые формы биополимеров в усвояемые, создать принципиально новые подходы в использовании основного, вторичного пищевого сырья и отходов, создавать замкнутые технологические циклы в решении экологических проблем производства. Именно ферментам и гормонам посвящена глава 5 книги.

Увеличение объема знаний в области химии белков привело к разработке новых подходов, систематизации имеющихся методов анализа белков. Применение новейших методов выделения, раз-

деления, очистки, количественного и качественного анализа белков позволяет повсеместно проводить оценку свойств и определять их потенциальные возможности в получении полноценных продуктов питания высокого кулинарного качества и максимального усвоения полезных компонентов организмом. Применимость и экспрессность многих методов для производственных лабораторий позволяют наладить действенный контроль и реально управлять производством. В главе 6 приводятся разнообразные методы выделения, разделения, очистки, качественного и количественного анализа белков. Многие методики изложены подробно и поэтому могут использоваться в лабораторном практикуме и научных исследованиях. Необходимо обратить внимание, что приведенные методы основаны на свойствах анализируемых белков, обладают точностью и воспроизводимостью, применимы в экспериментальной практике и на производстве, многие из них экспрессны.

В главе 7 обобщены современные взгляды на структуру и классификацию липидов, изложен материал по химии пищевых липидов. Показан спектр их наличия в основных видах сырья и продуктов, приведены характерные данные об их количестве, освещены вопросы их химической активности, механизмы превращений под действием различных факторов. Достаточно много внимания уделено роли липидов в составе эмульсий как основе пищевых систем. Отдельное внимание уделено бифильным липидам как поверхностно активным веществам, механизму их действия в пищевых системах. Приведены источники различных липидов, строение их молекул, отдельно рассмотрены роль липидов в питании и их метаболизация. Даны современные представления о переваривании липидов в желудочно-кишечном тракте, показаны пути обмена липидов в организме, роль различных органов в этом процессе, акцентируется внимание на обмене наиболее важных липидов. Приведены современные данные об оценке и уровне биологической ценности липидов животного и растительного происхождения. Приведены особенности химического строения липидов растительного происхождения и их локализации в клетках. Раскрыты подходы к выделению и очистке с целью получения жировых пищевых продуктов. Описаны структуры жировых тканей и молочного жира, дана полная сравнительная характеристика животных и растительных жиров в аспекте физико-химических свойств и биологической ценности. Рассмотрены типы эмульсий в пищевых системах и превращения липидов в процессе хранения и переработки пищевого сырья и продуктов.

Глава 8 посвящена химии углеводов в аспекте реализации биологических и функционально-технологических свойств. Приведена современная классификация углеводов, структурные формулы и физико-химические свойства наиболее важных представителей отдельных классов. Даны понятия химической и пространствен-

ной структуры полисахаридов, рассмотрена их роль в питании. Охарактеризованы особенности переваривания под действием пищеварительных ферментов, биологическая роль и путь глюкозы в организме. Описан химизм аэробного и анаэробного распада глюкозы в получении энергии. Подчеркнута роль неусвояемых углеводов как балластных веществ — необходимых компонентов пищевых рационов человека.

Приведен теоретический материал о роли углеводов в пищевой технологии и продуктах питания: источники пищевых углеводов; продукты питания углеводной природы; технологии продуктов брожения; роль углеводов при хранении и переработке пищевого сырья и продуктов питания.

Следует обратить внимание на полисахариды как гидроколлоиды, структурообразователи и физиологически активные вещества, понять их роль в создании продуктов профилактического и лечебного свойства.

Глава 9 открывает новый этап в химии витаминов. В ней приведен современный перечень витаминов, их биологические функции и метаболизм, подчеркнута коферментная роль водорастворимых витаминов, приведены современные данные о роли витаминов как защитного фактора организма против напряженной эндоэкологической среды организма. Необходимо обратить внимание на причины авитаминозов, гиповитаминозов как основы развития заболеваний, усвоить пути алиментарной коррекции здоровья через создание полноценной и сбалансированной пищи.

В главе 10 приведены данные о роли минеральных веществ, источниках конкретных макро- и микроэлементов и их биологических функциях в организме человека. Указываются рекомендуемые нормы потребления. Обратите внимание на систематизацию основных положений, касающихся влияния минеральных веществ на здоровье человека и пути создания обогащенных продуктов для алиментарной коррекции микроэлементозов. Отдельный раздел главы посвящен роли воды в питании и технологии пищевых продуктов.

В современных условиях необходимо знать перечень чужеродных химических веществ пищи, оказывающих вредное воздействие на жизнедеятельность организма. В главе 11 даны подробные сведения об источниках, трофических цепях формирования контаминантов в пищевом сырье и продуктах. Приведены некоторые статистические данные и механизмы биологического действия вредных веществ на организм человека. Заметим, что изложенный материал дает рекомендации о путях снижения химической напряженности пищи на основе знаний химической природы и биологической защиты природных компонентов пищи, а также под влиянием технологических факторов.

Всестороннее изучение химии пищевых веществ помогло понять их функциональную роль в технологии пищевых продуктов и

в организме человека. Достижения науки о химии пищи воплотились в создании прорывных технологий продуктов питания на основе разработки и применения пищевых и биологически активных добавок к пище. Этому материалу посвящена глава 12 — заключительная глава книги.

Учебник предназначен для обучения студентов по дисциплине «Химия пищи» (которая базируется на комплексе химических дисциплин, а также микробиологии, биохимии, физиологии) с целью овладения теоретическими знаниями для создания полноценного и качественного питания на основе пищевых веществ, их химических и функциональных свойств.

В конце учебника приведен список рекомендуемой литературы, охватывающий наиболее полные и новые сведения о структуре, свойствах, роли в питании и технологии пищевых продуктов основных пищевых веществ с акцентом на важнейшие макро- и микронутриенты.

ЧАСТЬ I. **БЕЛКИ**

Глава 1
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БЕЛКАХ

●

Белки — высокомолекулярные природные полимеры, на долю которых приходится около половины сухой биомассы клетки. Белки можно встретить в любой ее части в большом многообразии.

Белки представляют собой продукты длительного, вначале абиотического, а затем биотического развития материи, история которого насчитывает не менее 2 млрд лет. Белки формировались, приобретая и совершенствуя необходимые для жизнедеятельности свойства, в процессе химической, биохимической и биологической эволюций.

Все стадии жизнедеятельности клетки и организма в целом протекают при непременном участии белков. Наиболее многочисленная группа белковых молекул — ферменты (энзимы) — осуществляет высокоспециализированный катализ всех химических реакций обмена веществ и энергии. В качестве ферментов белки участвуют в разнообразных химических и фотохимических реакциях трех главнейших типов — конденсации и гидролиза, полимеризации и разрыва, окисления и восстановления, а также на всех этапах биосинтеза белков, нуклеиновых кислот, в синтезе РНК на ДНК-матрицах, контроле генетической функции нуклеиновых кислот, регуляции развития клеток и их дифференцировании, в синтезе углеводов, аминокислот, мононуклеотидов, ассимиляции азота из воздуха, т. е. во всех внутри- и межклеточных метаболических процессах. В каждой цепи сопряженных химических превращений функционирует не один белок, а сложная саморегулирующаяся по механизму обратной связи полиферментная система.

Белки-ферменты и специальные сократительные белки — главные компоненты двигательных преобразующих систем, в которых химическая энергия трансформируется в механическую работу мышц у животных, жгутиков у бактерий и мерцательных ресничек у парамеций, разного рода перемещений при структурной организации и делении клеток.

Белки содержатся также в системах, преобразующих световую энергию в химическую, и наоборот — химическую энергию в световую. Таким образом, это единственный известный класс соединений, молекулы которых способны реализовать взаимопревращение почти всех видов энергии.

Биологические функции белков многообразны и разносторонни, более полные сведения приведены в подразд. 1.5.

Приведенная и далеко не полная расшифровка функций белков показывает, что этот класс биологических макромолекул, включающий эволюционно отобранные полипептидные последовательности аминокислот, характеризуется практически необозримо широким диапазоном действия, не сопоставимым по своему функциональному многообразию с действием какого-либо другого класса молекул живой и неживой природы или соединений, синтезированных человеком. Активно участвуя во всех превращениях, происходящих в клетке и организме в целом, белки наделены поистине универсальными биохимическими свойствами. Именно в силу этого обстоятельства назначение генетического аппарата любого живого организма сведено только к синтезу белков.

Изучение белков было начато в первой половине XVIII в. с выделения белковых препаратов из растений и животных. Далее последовали очистка препаратов, определение их элементного состава и отнесение белков растительного и животного происхождения к особому классу природных веществ. С начала XX в. изучение белков протекало по следующим этапам: установление общей для всего класса этих соединений валентной схемы, т. е. химического типа; определение аминокислотного состава и установление порядка расположения в цепи аминокислот у конкретных белков, т. е. химического строения молекул; расшифровка пространственной структуры; изучение функций и механизмов взаимодействий белков между собой, с другими молекулами, ионами и т. д. Последнее время вопросы, связанные с белком, затрагивают бóльшую часть биологических проблем, приобретают универсальное для биологии и практической деятельности человека значение. Многие отрасли по производству пищевых продуктов и медицинских препаратов базируются на химии и технологии белков.

Пластические свойства белков, играющие определяющую роль в биосинтезе структурных элементов организма, придают белкам особое значение в питании человека и животных. Эта функция белка незаменима и имеет первостепенное значение как источник свободной химической энергии.

В организме человека и животных почти нет резерва белков, поэтому они совершенно незаменимы в ежедневном питании. Белковое голодание приводит к тяжелым расстройствам организма. Особенно чувствителен к недостатку белка растущий организм. Длительное безбелковое питание неизбежно приводит к смерти. Для возмещения ежедневных потерь организму человека требуется 1,1—1,3 г белков на килограмм массы, или 80—100 г в суточном рационе, при этом не менее 50 % белков животного происхождения. Оптимальное содержание белка в рационе питания

должно обеспечивать 14—16 % общей энергетической ценности пищи (с учетом энергоемкости белков 17 600 Дж/г).

Белки содержатся во всех природных объектах, однако в результате многолетнего опыта в рацион питания вошли мясо и мясные продукты, молоко и молочные продукты, птица, яйца, рыба и рыбные продукты, хлебные злаки, бобовые. Этот выбор не случаен, поскольку именно в перечисленных продуктах содержится больше всего белков, имеющих высокую биологическую ценность и обусловливающих специфические свойства (вкус, запах, структуру, цвет и т. д.) пищи в процессе технологической обработки сырья. Экзотрофическая эффективность использования сырья растительного и животного происхождения в питании человека зависит от приемов, способов и режимов специальных технологий производства пищевых продуктов.

1.1. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ БЕЛКОВ И СВОЙСТВА ВХОДЯЩИХ В НИХ КОМПОНЕНТОВ

Белки — самые сложные вещества из всех соединений живой материи. Систематическое исследование провел голландский химик Г. Я. Мюльдер (1838 г.), который впервые пытался охарактеризовать химическую природу белков. Белкам было присвоено название *протеины* (от греч. *protos* — первый, важный). Мюльдер экспериментально установил эмпирическую формулу протеина — $C_{40}H_{62}N_{50}O_{12}$. По Мюльдеру, разнообразие белков обусловлено различным количеством молекул протеина, серы и фосфора:

Белок = *n* молекул протеина + различные количества серы и фосфора.

Однако представления Мюльдера были метафизичны, они не могли объяснить большое разнообразие белков, их физико-химические свойства и биологические функции. Н. Е. Лясковскому не удалось экспериментально подтвердить данные Мюльдера о протеине как единой составной основе всех белков. Благодаря исследованиям известных русских ученых XIX в. Н. Е. Лясковского, Н. Н. Любимова, П. Н. Ильенкова, нашедшим поддержку со стороны крупнейших химиков того времени Ю. Либиха и Й. Берцелиуса, метафизические представления Мюльдера о структуре белков были опровергнуты. В науке того времени утвердилось мнение о большом химическом разнообразии белков в живой природе.

Большинство белков имеют следующий средний элементный состав (%):

Углерод	50—54
Азот	15—18

Кислород	20—23
Водород	6—8
Сера	0,3—2,5

Как видно из этих данных, белки почти целиком состоят из углерода, азота, кислорода и водорода. В земной же коре самыми распространенными элементами являются алюминий, кремний, кислород, натрий. Тогда почему именно углерод, азот, кислород, водород так поразительно подходят для выполнения биологических функций в белке? Американский биохимик А. Ленинджер объясняет это следующими свойствами данных элементов.

1. Эти четыре элемента легко образуют ковалентные связи посредством спаривания электронов.

2. Эти элементы самые легкие среди всех элементов, а прочность ковалентной связи обратно пропорциональна атомным массам элементов. Образование белков было связано со способностью этих элементов образовывать прочные ковалентные связи.

3. Углерод, азот и кислород образуют как одинарные, так и двойные связи, благодаря чему они могут объединяться в самые разнообразные химические соединения.

4. В белках (и других соединениях живой клетки) углерод образует каркасы разных форм и конфигураций, дает ответвления, трехмерные структуры.

5. И наконец, еще одна важная особенность углерода, которая делает его незаменимым в живой материи. Все важнейшие жизненные функции невозможны без наличия конъюгированных (сопряженных) или резонансных молекулярных систем с характерным для них явлением делокализации электронов. Только углерод обладает этим уникальным свойством. Это свойство особенно ярко проявляется в биологических катализаторах — ферментах и лежит в основе механизма их действия в живом организме.

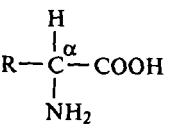
В связи с отсутствием этой особенности кремний, столь близкий к углероду по способности образовывать ковалентные связи и давать бесчисленные множества каркасов молекул, не мог служить основой для структурных элементов.

Специфические особенности углерода, азота, кислорода, водорода явились основой для синтеза белков с их удивительным разнообразием биологических функций.

Мономерами (структурными единицами, «строительными блоками») белков служат аминокислоты. Об этом свидетельствует тот факт, что при кислотном или щелочном гидролизе белков в качестве конечного продукта образуются аминокислоты. В природе найдено около 200 аминокислот, однако в состав белков входят лишь 20 из них, получивших название *белковых* (*протеиногенных*) аминокислот.

Протеиногенные аминокислоты в виде очищенных препаратов представляют собой белые кристаллические вещества: сладкие,

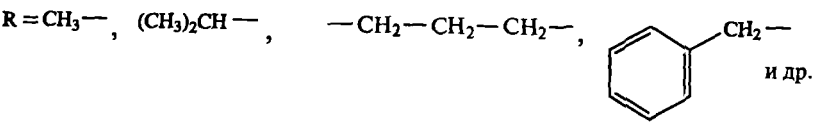
горькие или пресные. Все протеиногенные аминокислоты являются α-аминокислотами с характерной для них общей структурной особенностью: наличием карбоксильной и аминной групп, связанных с атомом углерода в α-положении:



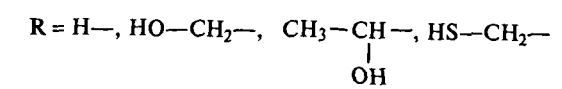
Часть этой структурной формулы (справа от R) одинакова для всех протеиногенных аминокислот. R — остаток (радикал) аминокислоты; у разных аминокислот он неодинаков по структуре, электрическому заряду и растворимости. Именно благодаря специфическим особенностям радикала R каждая аминокислота наделена индивидуальностью. Поэтому всю группу из 20 протеиногенных аминокислот, по образному выражению А. Ленинджера, можно назвать алфавитом «языка» белковой структуры. От соответствующего сочетания этих групп зависят биологические функции белковой молекулы.

В зависимости от химических свойств R-групп все протеиногенные аминокислоты подразделяются на четыре основных класса:

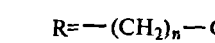
1) неполярные (гидрофобные):



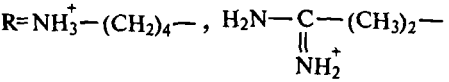
2) полярные:



3) отрицательно заряженные:



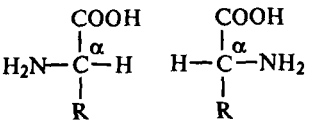
4) положительно заряженные:



Все эти аминокислоты, за исключением глицина, имеют асимметрический атом углерода в α-положении, с которым связаны четыре разные группы (R-группа, атом водорода, карбоксильная и аминогруппа). Таким образом, аминокислоты облада-

ют *оптической активностью* и являются либо правовращающими (+), либо левовращающими (–). Оптическая активность аминокислот сильно зависит от длины волны поляризованного света; это явление получило название *дисперсии оптического вращения* (ДОВ).

В связи с тем что валентные связи вокруг α-атома углерода имеют тетраэдрическое расположение, четыре различные замещающие группы могут размещаться в пространстве двумя разными способами, так что молекула аминокислоты может существовать в виде стереоизомеров в L-форме или D-форме:



L-форма D-форма

Все протеиногенные аминокислоты имеют L-форму. Живые клетки обладают уникальной способностью синтезировать L-аминокислоты благодаря высокой специфичности ферментных систем. Аминокислоты D-ряда, как правило, не усваиваются живыми клетками.

1.1.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

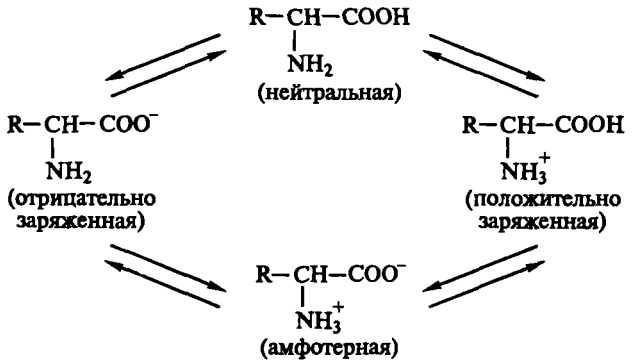
Поскольку аминокислоты в своем составе имеют как основные группы ($-NH_2$), так и кислотные группы ($-COOH$), они относятся к *амфотерным электролитам*, т. е. соединениям, обладающим свойствами как кислот, так и оснований (от греч. *amphi* — оба). Амфотерные свойства аминокислот имеют важное значение для понимания многих свойств белков. Они обусловливают высокую буферность водных растворов белков, а следовательно, постоянство pH живой клетки. Эти свойства положены в основу методов разделения, идентификации и количественного анализа аминокислот, нашедших широкое использование при определении аминокислотного состава белков и последовательности аминокислот в белковой молекуле.

По Бренстеду, кислотными группами аминокислот являются карбоксильная ($-COOH \rightarrow -COO^- + H^+$) и протонированная α-аминогруппа ($NH_3^+ \rightarrow NH_2 + H^+$), основными же группами служат карбоксилат-ион ($-COO^- + H^+ \rightarrow -COOH$) и α-аминогруппа ($-NH_2 + H^+ \rightarrow NH_3^+$). Для каждой аминокислоты имеется как минимум две константы кислотной диссоциации pK_a: одна для карбоксильной группы (pK_a 1,8—5,5), а вторая для протонированной α-аминогруппы (pK_a 9,0—13,0). Находясь на α-углеродном

атоме в непосредственной близости друг от друга, аминная и карбоксильная группы оказывают существенное взаимное влияние. Благодаря электроноакцепторным свойствам группы $-NH_3^+$, резко усиливается pK_a карбоксильных групп (например, pK_a карбоксильной группы глицина 2,34), тогда как pK_a уксусной кислоты составляет 4,75, β-аланина — 3,6.

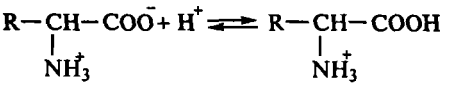
Аминогруппа аминокислоты ионизирована в несколько меньшей степени, чем карбоксильная группа, и водный раствор аминокислот имеет слабокислый характер.

В растворе возможно существование четырех электрохимических форм аминокислот:

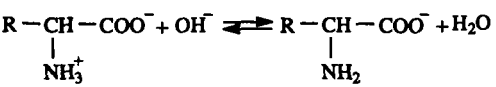


В водных растворах аминокислоты находятся в виде амфотерных ионов (цвиттер-ионов).

На ионизацию аминокислот в водных растворах в значительной степени влияет pH среды. В кислой среде высокая концентрация протонов подавляет диссоциацию карбоксильных групп и аминокислоты заряжаются положительно (переходят в форму катионов):



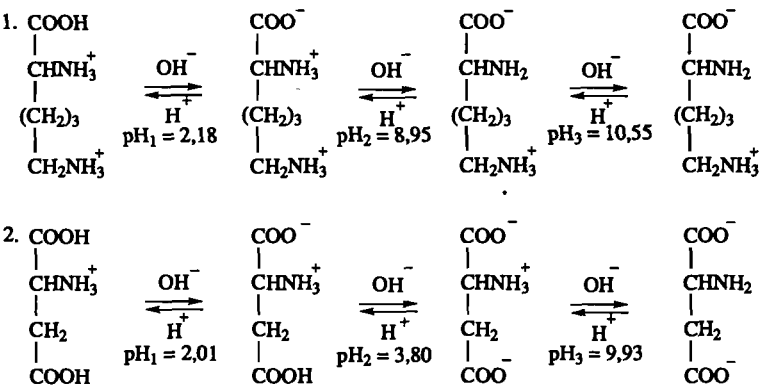
В щелочной среде при избытке OH^--ионов аминокислоты находятся в виде анионов за счет диссоциации протонированных аминогрупп:



Поскольку в кислой среде аминокислоты заряжены положительно, а в щелочной — отрицательно, величина электрического заряда аминокислоты находится в тесной взаимосвязи с pH среды. Карбоксильная группа аминокислот имеет pK в пределах 1,7—3,0,

у α-аминогруппы 9,5—10,5. В растворе с pH между 4 и 9 аминокислоты существуют в виде цвиттер-ионов. Состояние аминокислоты, когда ее суммарный электрический заряд равен нулю, называется *изоэлектрическим*, а значение pH, обусловливающее это состояние, называется *изоэлектрической точкой* аминокислоты (pI). Для аминокислот pI совпадает с изоионной точкой pI — величиной pH, при которой молекула белка содержит равное число положительно и отрицательно заряженных групп, образовавшихся в результате связывания основных групп с протонами и при соответствующей диссоциации кислотных групп.

Величина pI четко отражает кислотно-основные свойства аминокислот; каждая протеиногенная аминокислота имеет свою строго определенную pI. Так, значение pI гидрофобных аминокислот близко к нейтральным значениям pH (от 5,5 для фенилаланина до 6,3 для пролина), для кислых аминокислот оно составляет 2,8 для аспарагиновой кислоты; 3,2 для глутаминовой; основные аминокислоты — гистидин и особенно лизин и аргинин имеют pI в щелочной зоне pH. В изоэлектрической точке аминокислоты имеют минимум растворимости, обладают минимальной буферной емкостью и, наоборот, вблизи pK каждой группы буферная емкость максимальна.



Как амфотерные электролиты аминокислоты имеют характерные кривые титрования. На рис. 1 изображена последовательная ионизация групп в основной (кривая *1*) и кислой (кривая *2*) аминокислотах.

При значении pH, свойственном организму, ионизированы обе NH_2-группы и COOH-группа лизина, что приводит к появлению небольшого суммарного положительного заряда. При том же pH аспарагиновая кислота имеет небольшой отрицательный заряд, вызванный диссоциацией двух карбоксильных групп.

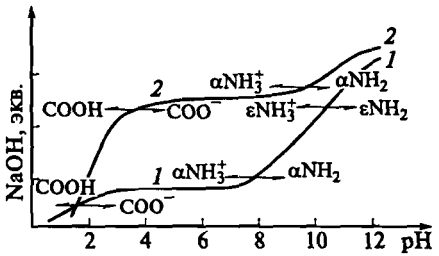


Рис. 1. Кривые титрования растворов основной и кислой аминокислот:

1 — лизин; *2* — аспарагиновая кислота

Изоэлектрическая точка соответствует точке перегиба на кривой титрования и может быть вычислена по формуле

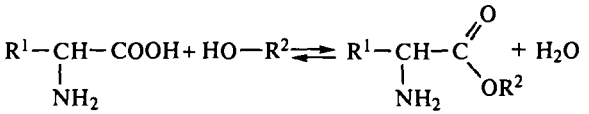
$$\text{pI} = \frac{pK_1 + pK_2}{2}.$$

Заряд аминокислоты имеет большое практическое значение. Поскольку при одном и том же значении pH каждая аминокислота несет заряд определенной величины, смесь аминокислот можно разделить под воздействием электрического поля. В этих условиях аминокислоты будут двигаться с различными скоростями или даже в разных направлениях. На этом свойстве аминокислот основан метод их определения электрофорезом. На амфотерных свойствах аминокислот основан их количественный анализ методом ионообменной хроматографии.

Следует отметить, что электрофорез и ионообменная хроматография нашли широкое применение в изучении аминокислотного состава белков, их структуры, их биологической оценки как важнейших компонентов пищи. В настоящее время весь процесс ионообменной хроматографии аминокислот (адсорбция, элюирование, сбор фракций и запись результатов анализа) автоматизирован и осуществляется по заданной программе в специальном приборе — анализаторе аминокислот.

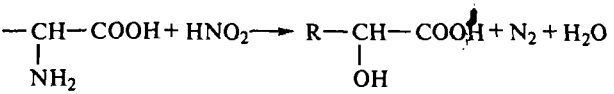
Благодаря наличию карбоксильных и аминных групп протеиногенные аминокислоты могут участвовать в специфических химических реакциях, нашедших применение при разделении, идентификации и количественном определении аминокислот. Реакции по карбонильным группам аминокислот, аминогруппа которых защищена (блокирована), протекают аналогично превращениям карбоновых кислот. Аминокислоты легко образуют соли, сложные эфиры, гидразиды, азиды, тиоэфиры, галогенангидриды; с формальдегидом дают метильные или метиленовые производные. При обработке эфиров аминокислот изоцианатами или изотиоцианатами образуются производные мочевины и тиомочевины.

Аминокислоты способны реагировать своими карбоксильными группами со спиртами, образуя сложные эфиры:



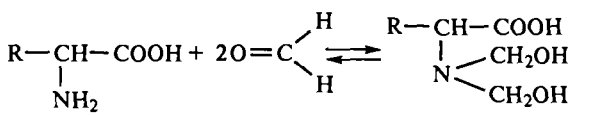
Сложные эфиры индивидуальных аминокислот в реакции со спиртами имеют различные коэффициенты летучести. Поэтому эта реакция применяется при разделении и количественном определении аминокислот путем фракционной перегонки их эфиров в вакууме. Ею широко пользовался немецкий химик-органик Э. Фишер при аминокислотном анализе белков.

В специфических реакциях аминокислот особую роль играет реакционная способность α-аминогруппы. Аминокислоты могут реагировать с азотистой кислотой, образуя при этом оксикислоту и газообразный азот:



Эта реакция получила название реакции Ван-Слайка. В 20—40-х гг. XX в. она широко использовалась для количественного определения аминокислот по выделившемуся газообразному азоту. Нидерландский химик-органик Д. Ван-Слайк сконструировал специальный прибор, с помощью которого можно, измерив объем азота, рассчитать его массу. Однако этот метод не дает возможность разделить, идентифицировать и количественно определить отдельные аминокислоты. В настоящее время он заменен более простыми и точными методами, о которых говорилось выше.

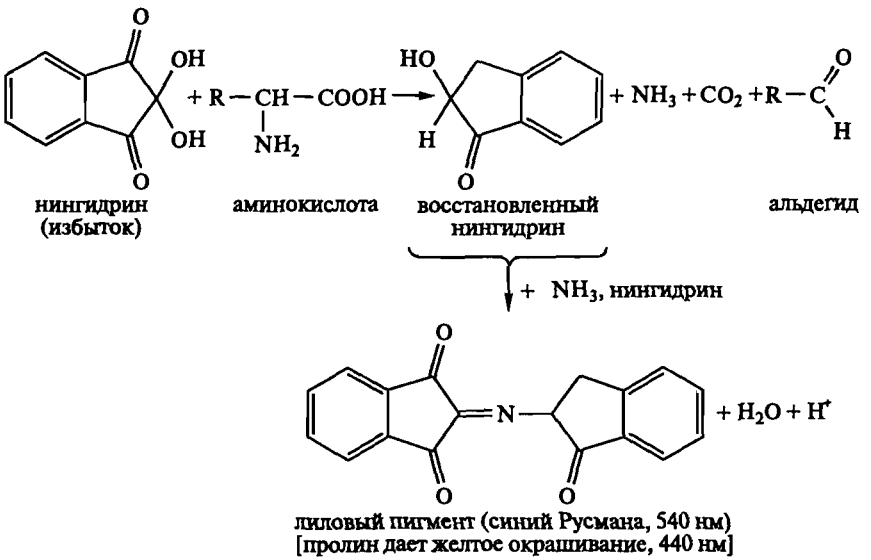
α-Аминогруппа аминокислот может вступать в реакцию с формальдегидом:



В результате того что аминогруппа блокируется оксиметиленовой группой, аминокислота теряет основные свойства и в полной мере сохраняет кислотные. Эта реакция нашла широкое применение при количественном определении аминокислот по методу титрования аминокислот в избытке формалина (метод Сёренсена). Сущность его заключается в том, что в раствор аминокислоты

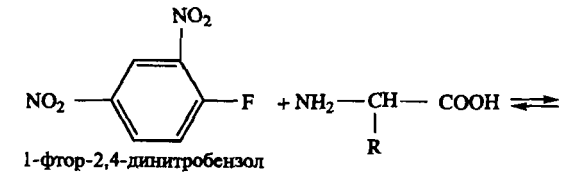
вносится формальдегид, а затем титрованием щелочью определяется количество аминокислоты.

Для обнаружения, идентификации и количественного анализа аминокислот широкое применение в настоящее время получила *цветная реакция с нингидрином*:

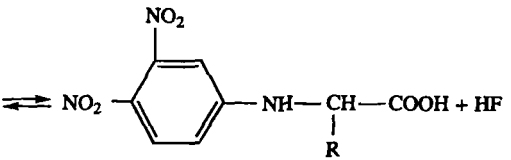


При pH 5,5 и нагревании аминокислоты с избытком нингидрина аминокислота дегидрируется, декарбоксилируется с образованием CO_2, NH_3 и альдегида, а нингидрин превращается в восстановленный нингидрин. Затем нингидрин, восстановленный нингидрин и аммиак конденсируются с образованием окрашенного соединения — лилового пигмента, если аминокислота содержит свободную аминогруппу, и желтого пигмента, если α-аминогруппа замещена, как, например, у пролина и гидроксипролина. Интенсивность окраски можно использовать для колориметрического определения концентрации аминокислот, например в белковых гидролизатах после разделения аминокислот бумажной, ионообменной хроматографией или электрофорезом. Нингидриновая реакция обладает высокой чувствительностью и используется для обнаружения и точного определения небольших количеств аминокислот. Фотометрирование образующегося красителя нашло широкое применение в автоматических хроматографах, позволяющих разделять на сульфокатионитах и количественно анализировать сложные смеси аминокислот.

При слабощелочных значениях pH и комнатной температуре аминокислоты вступают в реакцию с 1-фтор-2,4-динитробензолом:



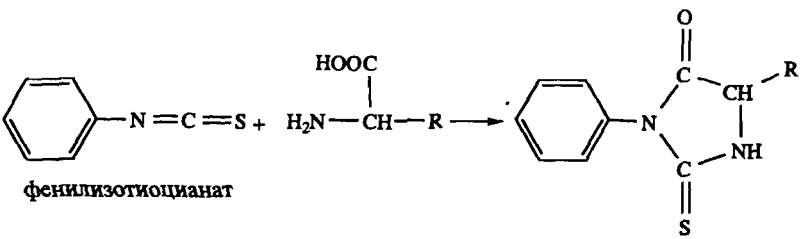
1-фтор-2,4-динитробензол



1-аминоацил-2,4-динитробензол

Динитробензольные производные аминокислот обладают высокой устойчивостью к кислотному гидролизу. Эту реакцию можно использовать для идентификации аминокислот при определении аминокислотной последовательности пептидов. Ее успешно применил английский биохимик Ф. Сенгер при определении аминокислотной последовательности гормона инсулина.

Аналогичная реакция α-аминогруппы осуществляется с фенилизотиоцианатом:

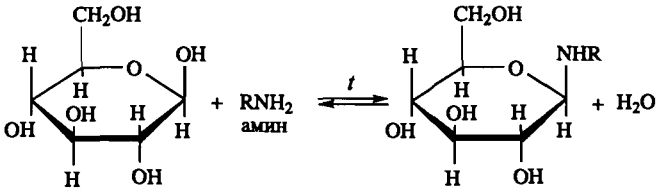


фенилизотиоцианат

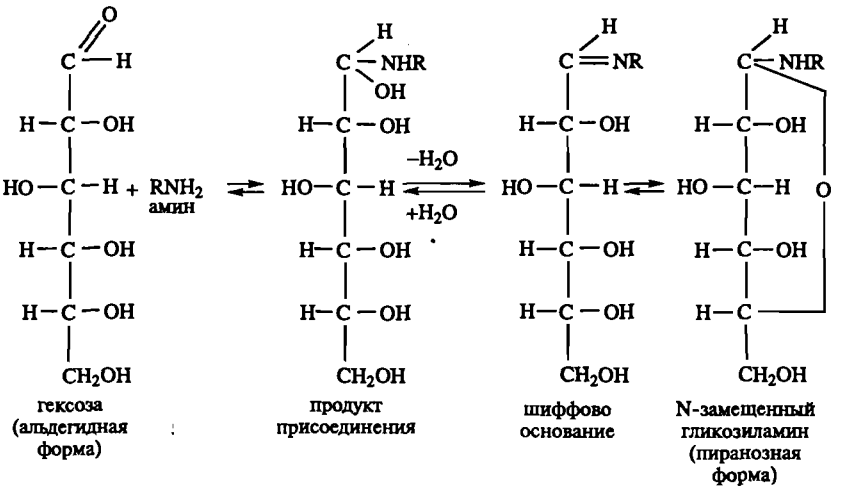
Эту реакцию впервые успешно использовал шведский биохимик П. Эдман для определения аминокислотной последовательности пептидов путем постепенного отщепления концевых аминокислот кислотным гидролизом. Реакции на гидроксипролин, триптофан, образование меркаптанов и другие, специфические для мясной и молочной промышленности, нашли широкое практическое применение.

При нагревании растворов аминокислот и редуцирующих сахаров эти вещества вступают во взаимодействие, известное под названием *реакции Майяра* (1912 г.); эту реакцию часто называют реакцией *меланоидинообразования* (или *карамелизации*). Реакция Майяра окончательно не изучена, она сложна, протекает через ряд промежуточных стадий.

По мнению ряда авторов, реакция начинается с конденсации альдозы и амина в гликозиламин. Механизмы отдельных стадий в модельных системах и пищевых продуктах представлены ниже:



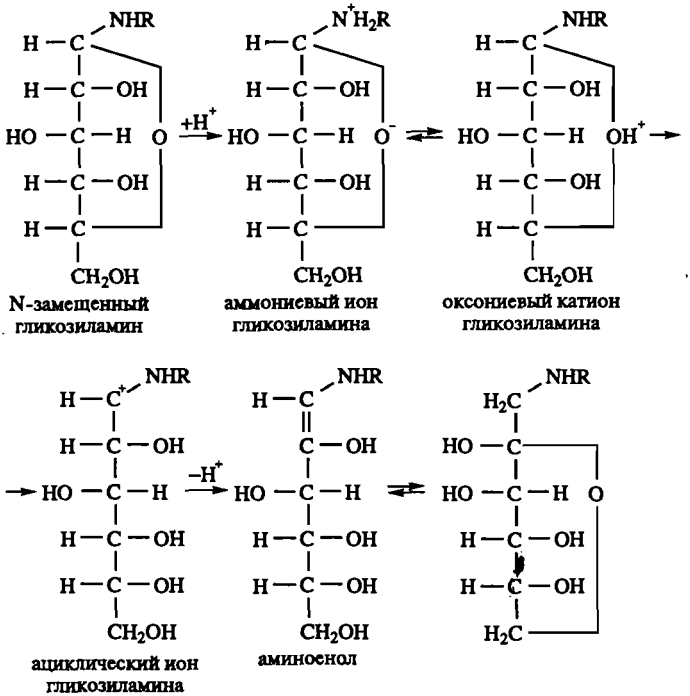
Альдозы с аминами при нагревании в воде или водных растворах спиртов образуют 1N-замещенные гликозиламины, при этом промежуточные стадии протекают по механизму:



Начальная стадия связана с атакой свободного основания, поэтому скорость реакции, определяемая концентрацией свободного основания, уменьшается с понижением pH. Установлено, что пентозы более реакционноспособны, чем гексозы, а фруктоза более реакционноспособна, чем глюкоза.

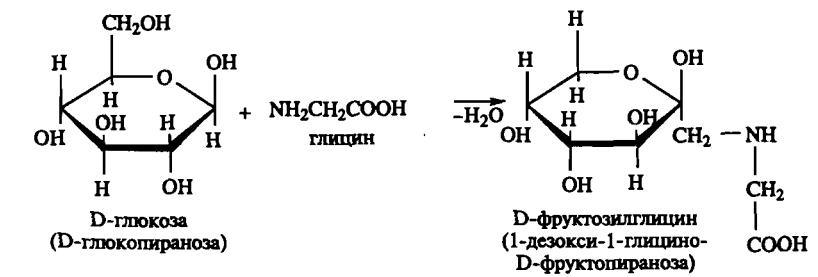
В результате реакции между альдозами и первичными или вторичными аминами вместо альдозиламинов могут образовываться кетозиламины. При этом первые, претерпевая изомеризацию, превращаются в кетозиламины.

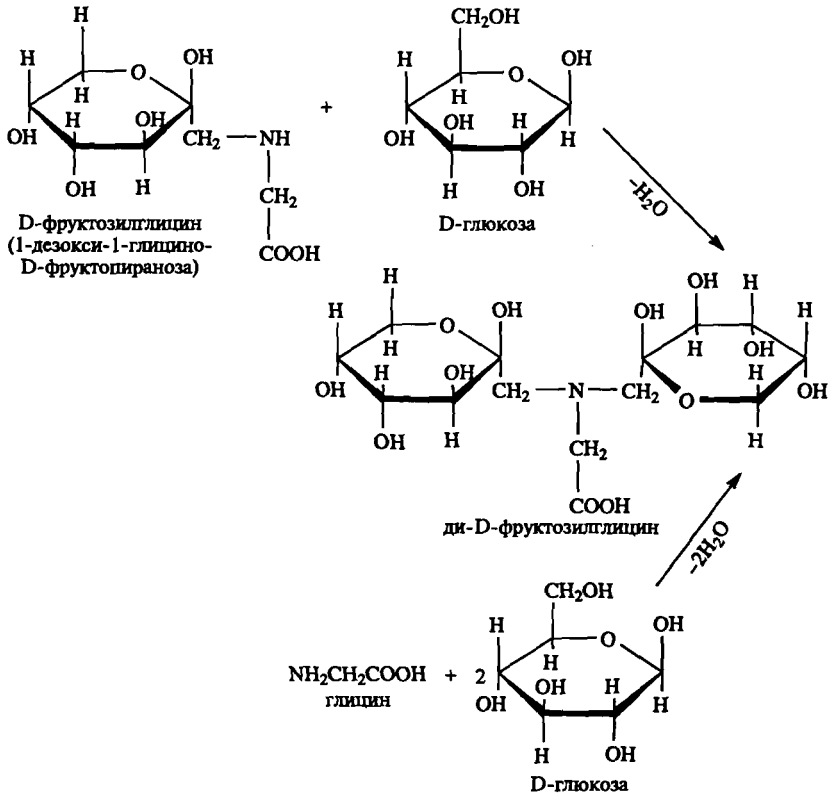
Эта реакция известна под названием *перегруппировки Амадори*, предположительный механизм которой может быть представлен в виде схемы



Перегруппировка Амадори протекает под влиянием кислот и оснований обычно при нагревании, но может протекать и без дополнительного катализатора.

Конденсация восстанавливающих сахаров с аминокислотами также приводит к получению продукта перегруппировки Амадори. В данном случае источником протона, необходимого для реакции, является карбоксильная группа аминокислоты. При взаимодействии глюкозы и глицина могут образоваться моно- и дикетозилпроизводные.



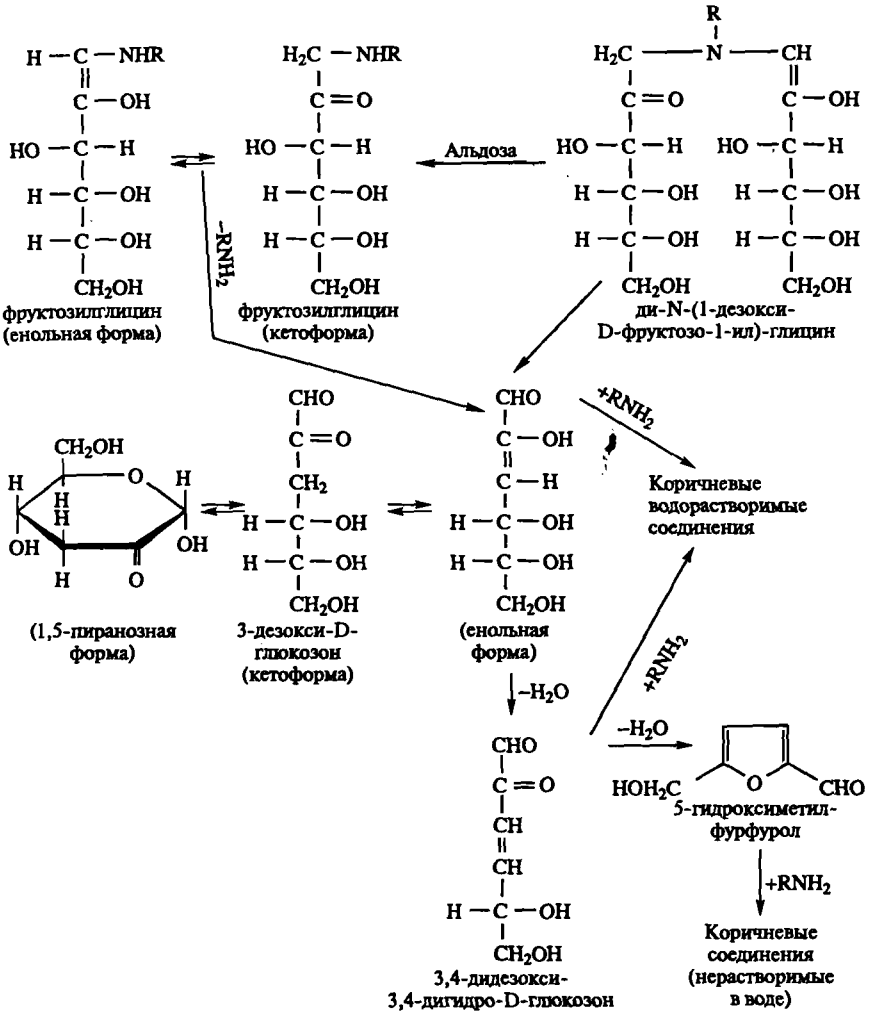


При нагревании N-(1-дезокси-D-фруктозо-1-ил)-DL-фенилаланина в течение 2 ч при 100 °С в разбавленной уксусной кислоте он разрушается. При этом получается 5-оксиметилфурфурол, отщепляется аминокислота и образуются темно-коричневые продукты. То же самое наблюдается при нагревании в тех же условиях D-фруктозы и аминокислот. Ди-D-фруктозилглицин может разлагаться спонтанно. В буферном растворе при pH 5,5 он разлагается количественно с образованием N-(1-дезокси-D-фруктозо-1-ил)-глицина и карбонильных соединений. С повышением температуры скорость разложения растет.

Темно-коричневые продукты возникают в процессе перегруппировки N-замещенных гликозиламинов или при непосредственном взаимодействии D-глюкозы с аминокислотами.

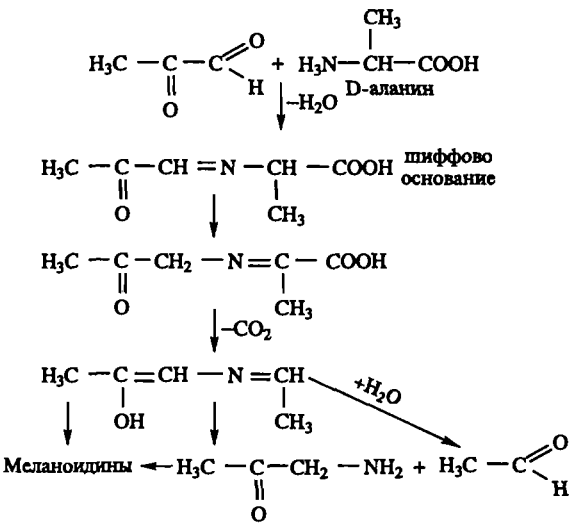
Предполагается, что промежуточный аминоенол представляет собой неустойчивое соединение, превращающееся в устойчивый продукт перегруппировки Амадори или распадающееся с образованием карбонильных соединений.

Приведенная ниже схема дает представление о связи между промежуточными продуктами, возникающими в системе, содержащей альдозы и аминосоединения:



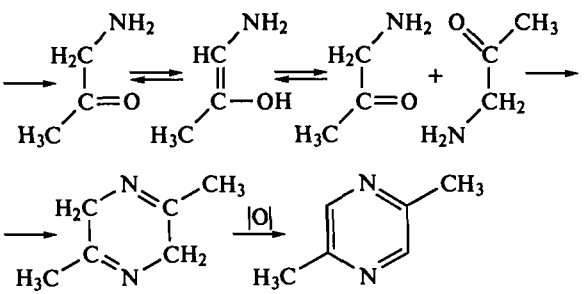
Быстрое возникновение и распад дифруктозилглицина способствуют накоплению значительных количеств дикарбонильных соединений. Реакции между дикарбонильными соединениями и аминокислотами приводят к распаду аминокислот и образованию альдегидов (реакция Штрекера). Аминокислоты в реакции Штрекера превращаются в альдегиды, углеродный скелет которых со-

держит на один атом углерода меньше, чем исходная аминокислота. Характерной особенностью этого распада является также образование CO_2. Этот распад был описан Шенбергом и Моубахером в 1948 г.



Альдегиды, образующиеся при этом, являются эффективными ароматобразующими веществами.

При жарении картофеля, мяса, в ароматах кофе, какао, земляного ореха образуются замещенные пиразины в условиях, характерных для реакций Майяра:



Меланоидины являются важнейшими компонентами пищевых продуктов. В соответствующих разделах данной книги об этом будет сказано.

Здесь необходимо лишь отметить, что они играют двойную прямо противоположную роль в пищевой технологии.

С одной стороны, меланоидины обусловливают потери ценных компонентов пищи (аминокислот и сахаров), поскольку они практически не усваиваются организмом человека.

С другой стороны, при кулинарной обработке пищевых продуктов, при любом ином тепловом воздействии на сырье полуфабрикаты растительного или животного происхождения, содержащие аминокислоты, продукты неполного гидролиза белков, редуцирующие сахара, образующиеся меланоидины участвуют в формировании вкуса, запаха и цвета пищевых продуктов.

Цвет и аромат корки свежеиспеченного хлеба, цвет кваса, пива, кипяченого молока, варенца, цвет и аромат мясных изделий, подвергнутых кулинарной обработке, особенно жарению, цвет и специфический запах сушеных плодов и овощей во многом определяются реакцией меланоидинообразования. Напротив, в свеклосахарном производстве меланоидины играют отрицательную роль, поскольку они обусловливают высокую вязкость увариваемых сиропов и тормозят процесс кристаллизации в них сахарозы.

1.1.2. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕИНОГЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ

Характерные свойства отдельных аминокислот определяются боковой цепью, а именно радикалом R, стоящим у α-углеродного атома.

В зависимости от строения радикала аминокислоты подразделяют на *алифатические* (к ним относится большинство аминокислот), *гетероциклические* и *иминокислоты* (гистидин, триптофан, пролин и гидроксипролин), у которых атом азота, стоящий при α-углеродном атоме, соединен боковой цепью с пирролидиновым кольцом.

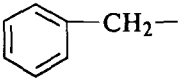
По числу аминных и карбоксильных групп аминокислоты делятся на *моноаминомонокарбоновые*, содержащие по одной карбоксильной и аминной группе; *моноаминодикарбоновые* (две карбоксильные и одна аминная группы); *диаминомонокарбоновые* (две аминные и одна карбоксильная группы).

По химическому составу входящих в радикал R замещающих групп различают *гидроксимонокислоты* (содержат спиртовую группу), *серосодержащие*, в радикале которых присутствует атом серы.

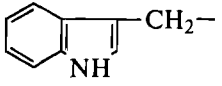
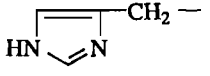
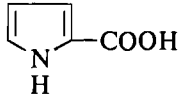
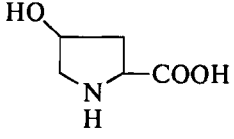
Краткая характеристика важнейших физико-химических свойств аминокислот представлена в табл. 1.

1. Химическое строение и физико-химические свойства протеиногенных L-α-аминокислот $R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

Название тривиальное (и рациональное)	Сокращенное обозначение	Строение химического радикала R	Удельное вращение в водном растворе $[\alpha]_D^{25}$	Константы кислотной диссоциации			Изоэлектрическая точка pI	Растворимость при 25° С, г на 100 г воды
				pK_1	pK_2	pK_3		
Моноаминомонокарбоновые кислоты								
Глицин (α-аминоуксусная кислота)	Gly	H—	—	—	—	—	5,970	24,990
Аланин (α-аминопропионовая кислота)	Ala	CH_2—	+1,8	2,35	9,87	—	6,000	16,510
Валин (α-аминометилмасляная кислота)	Val	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-$	+6,6	2,32	9,62	—	6,000	7,040
Лейцин (α-аминоизокапроновая кислота)	Leu	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$	+11,0	2,36	9,60	—	6,000	2,990
Изолейцин (α-амино-β-метил-*н*-валериановая кислота)	Ile	$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-$	+12,4	2,26	9,62	—	5,900	2,230
Тирозин	Tyr	$HO-C_6H_4-CH_2-$	−11,8	2,20	9,21	10,16	7,3	0,035

Фенилаланин (α-амино-β-фенилпропионовая кислота)	Phe		−34,5	2,20	9,31	—	3,500	1,420
		Моноаминодикарбоновые кислоты						
Аспарагиновая (α-аминоянтарная) кислота	Asp	$HOOC-CH_2-$	+6,7	1,88	3,65	9,00	2,800	0,500
Глутаминовая (α-аминоглутаровая) кислота	Glu	$HOOC-CH_2-CH_2-$	+12,0	2,19	4,25	9,07	3,200	2,050
		Диаминомонокарбоновые кислоты						
Лизин (β,ε-диаминокапроновая) кислота	Lys	$NH_2-(CH_2)_4-$	+13,5	2,20	8,90	10,28	9,700	—
Аргинин (α-амино-β-гуанидинвалериановая кислота)	Arg	$NH_2-C(=NH)-NH(CH_2)_3-$	+12,5	2,18	9,09	13,20	10,900	—
		Гидроксикислоты						
Серин (α-амино-β-гидроксипропионовая кислота)	Ser	$HO-CH_2-$	+7,9	2,21	9,35	—	5,700	5,030
Треонин (α-амино-β-гидроксимасляная кислота)	Thr	$CH_3-CH(OH)-$	−28,5	2,15	9,12	—	5,600	20,500
		Тиоаминокислоты						
Цистеин (α-амино-β-тиопропионовая кислота)	Cys	$HS-CH_2-$	+16,5	1,71	8,33	10,78	5,000	—
Цистин (ди-α-амино-γ-тиопропионовая кислота, дицистеин)	$(Cys)_2$	$-CH_2-S-S-CH_2-$	−1,40	2,01	8,02	5,00	0,011	—
Метионин (α-амино-γ-метилтиомасляная кислота)	Met	$CH_3-S-(CH_2)_2-$	+10,0	2,28	9,21	—	5,700	3,350

Продолжение

Название тривиальное (и рациональное)	Сокращенное обозначение	Строение химического радикала R	Удельное вращение в водном растворе $[\alpha]_D^{25}$	Константы кислотной диссоциации			Изоэлектрическая точка pI	Растворимость при 25° С, г на 100 г воды
				pK_1	pK_2	pK_3		
Гетероциклические аминокислоты								
Триптофан (α-амино-β-индолилпропионовая кислота)	Trp		–33,7	2,38	9,30	—	5,900	1,140
Гистидин (α-амино-1H-имидазолил-4-пропионовая кислота)	His		–38,5	1,78	5,97	8,97	7,600	4,290
Пролин (пирролидин-β-карбоновая кислота)*	Pro		–86,2	1,99	10,00	—	6,300	162,300
Гидроксипролин (α-гидроксипирролидин-β-карбоновая кислота)*	Hyp		–59,5	1,82	9,65	—	5,800	36,110

* Формулы пролина и гидроксипролина представлены полностью.

1.2. ПОЛИПЕПТИДНАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ БЕЛКОВ. ПЕРВИЧНАЯ СТРУКТУРА

Как уже отмечалось, аминокислоты являются строительными блоками белков. Каким же образом они связаны в молекуле белка?

Представление о наличии в молекуле белка определенных типов связей между аминокислотами дало изучение биуретовой реакции. При добавлении слабых растворов сернокислой меди к биурету $NH_2—CO—NH—CO—NH_2$ появляется фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексных соединений меди с биуретом. Биуретовую реакцию дают все без исключения белки.

На основании изучения этой реакции в 1888 г. А. Я. Данилевский высказал предположение, что пептидная (кислотно-амидная) группа $\left(—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\overset{|}{N}—\right)$ является основной связью в полипептидном каркасе белковой молекулы.

Полипептидную теорию строения белка разработал и экспериментально обосновал Э. Фишер. Аминокислотный анализ белков позволил ему установить, что белки состоят только из аминокислот (эфирный метод). После этого он пришел к решению ключевого вопроса о характере связей отдельных аминокислот в молекуле белка. Вместо применявшегося ранее исключительно аналитического метода исследования он использовал метод синтеза. Прежде всего он разработал химический метод активации аминокислот по карбоксильной группе, получив хлорангидриды аминокислот. Последние легко вступали в реакцию с другими аминокислотами:

$$H_2N—\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\displaystyle Cl}{C}} + H_2N—\underset{\displaystyle R^2}{\underset{|}{CH}}—COOH \xrightarrow[-HCl]{} H_2N—\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}—\underbrace{CO—NH}_{\text{пептидная связь}}—\underset{\displaystyle R^2}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

Между двумя аминокислотами возникла пептидная связь, а само соединение получило название *дипептид*. Полученный хлорангидрид дипептида вновь мог вступать в реакцию с новой аминокислотой и давать *трипептид*:

$$H_2N—\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}—CO—NH—\underset{\displaystyle R^2}{\underset{|}{CH}}—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\displaystyle Cl}{C}} + H_2N—\underset{\displaystyle R^3}{\underset{|}{CH}}—COOH \longrightarrow$$

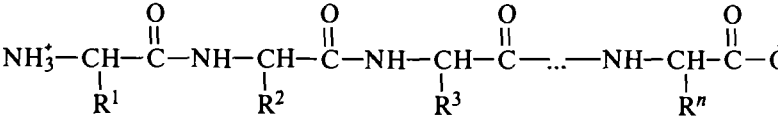
$$\longrightarrow H_2N—\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}—CO—NH—\underset{\displaystyle R^2}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle R^3}{\underset{|}{CH}}—COOH + HCl$$

Таким методом синтеза Э. Фишеру удалось получить полипептид, состоящий из 19 аминокислот.

Ныне разработаны более изящные методы синтеза полипептидов. Однако в принципе они аналогичны методу Э. Фишера. Заслуживает восхищения интуиция этого ученого. Именно такой путь активации аминокислот имеет место в живой клетке.

Итак, белки представляют собой полимеры, построенные из α-аминокислот, общую формулу которых можно записать как $NH_3^+CHRCOO^-$ (в водном растворе при значениях pH, близких к нейтральным).

Остатки аминокислот в белках соединены между собой амидными связями между α-амино- и α-карбоксильной группами. Общая структура одной полимерной цепи белковой молекулы может быть представлена в виде



Название пептидов складывается из названия аминокислот, входящих в состав пептида, причем те аминокислоты, которые реагируют активированной карбоксильной группой, получают в названии окончание «-ил»; так, дипептид, состоящий из глицина и аланина, называется *глицил-аланин* (сокращенно Gly-Ala); трипептид, содержащий глицин, аланин, лизин, называется *глицил-аланил-лизин* (Gly-Ala-Lys). Концевая аминокислота, в которой карбоксильная группа остается незатронутой в пептидах, не меняет своего названия.

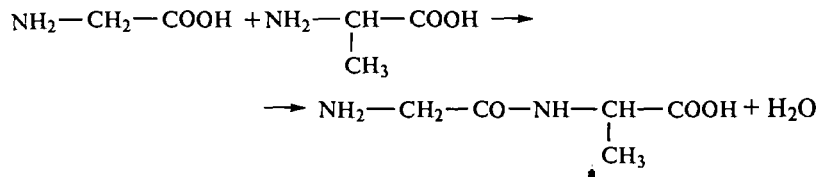
Работами, проведенными Э. Фишером в 1902—1919 гг. (Нобелевская премия, 1921 г.), доказано, что *основным типом связи в молекуле белка является пептидная* (*кислотно-амидная*) *связь*. Полипептидная теория удачно объясняла многие физико-химические и биологические свойства белков.

Оказалось, что короткие пептиды (например, пентапептиды), полученные синтетическим путем, по своим физико-химическим свойствам близки к продуктам неполного гидролиза белков — *пептонам*. Подобно пептонам, полипептиды дают с водой растворы коллоидного характера, биуретовую реакцию, способны к денатурации. Как и пептоны, они расщепляются пищеварительными ферментами, а ферменты, как известно, отличаются высокой специфичностью действия. Все это явилось весьма важным подтверждением взгляда, что в белках аминокислоты соединены между собой пептидной связью и что пептидная связь — основная форма соединения аминокислот в молекуле белка.

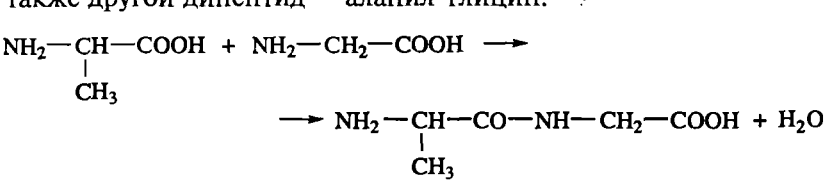
При формировании биологически значимой полимерной молекулы необходимо каждое ее звено строить из *строго определен-*

ных стереоизомерных аминокислот — из смеси стереоизомеров получилась бы невообразимо сложная смесь диастереомеров. (Вопрос, почему жизнь на Земле основана на белках, построенных именно из L-, а не из D-α-аминокислот, до сих пор остается интригующей загадкой. Следует, однако, отметить, что D-аминокислоты достаточно широко распространены в живой природе и даже входят в состав ряда биологически значимых коротких аминопептидов.)

Полипептидная теория четко ответила на вопрос, почему в природе существует огромное количество белков с самыми разнообразными физико-химическими свойствами и биологическими функциями. Возьмем, к примеру, две аминокислоты — глицин и аланин; из них можно получить дипептид глицил-аланин:



а также другой дипептид — аланил-глицин:

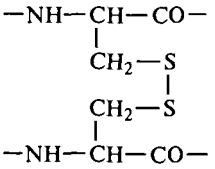


Следует особо подчеркнуть, что данные два изомера имеют различные физико-химические свойства, обусловленные последовательностью аминокислот.

Нетрудно убедиться, что принцип построения белковых молекул обеспечивает неисчерпаемое многообразие мыслимых белковых структур. Действительно, из двадцати различных аминокислот можно построить $20 \times 20 = 400$ дипептидов, т. е. димеров, содержащих два аминокислотных остатка, соединенных пептидной связью, $20 \times 20 \times 20 = 8000$ трипептидов и т. д., а в общем случае 20^n полипептидов, содержащих по n аминокислотных остатков. Уже для сравнительно коротких белков длиной всего 100 аминокислотных остатков это составляет $20^{100} \approx 10^{130}$ различных последовательностей. Это число уже нельзя назвать астрономическим, такими большими числами не оперируют даже астрономы. Достаточно сказать, что суммарное число нуклонов (протонов и нейтронов) во всей доступной наблюдению части Вселенной не превосходит 10^{80}, т. е. в 10^{50} раз меньше. Это, в частности, означает, что за всю историю существования жизни на Земле могла появиться, быть проверена на «полезность» и отобрана в процессе

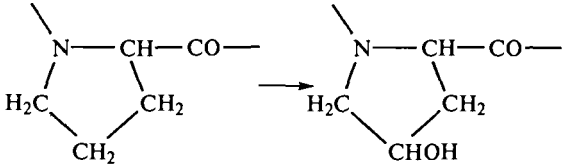
эволюции лишь ничтожная доля от всех мыслимых белковых молекул. Следовательно, все фантастическое разнообразие форм живой материи, в том числе и внутривидовое многообразие, основанное в первую очередь на многообразии белковых молекул, возникло в результате действия естественного отбора в пределах сравнительно небольшой и, скорее всего, достаточно случайной выборки из неисчерпаемого множества мыслимых белковых структур. В то же время наличие в белках самых различных химических группировок — аминных, карбоксильных, имидазольных, бензольных, гидроксильных, сульфгидрильных, индольных — обусловливает также огромное разнообразие реакционных возможностей белковых молекул.

В первую очередь следует отметить образование *дисульфидных мостиков* при окислении двух остатков цистеина в составе уже сформированных пептидных цепей. В результате из двух остатков цистеина образуется остаток диаминодикарбоновой кислоты *цистина*:



При этом возникает сшивка либо внутри одной полипептидной цепи, либо между двумя различными цепями. В качестве примера небольшого белка, имеющего две полипептидные цепи, скрепленные дисульфидными мостиками, а также сшивки внутри отдельных цепей, можно назвать молекулу *инсулина* — гормона, вырабатываемого поджелудочной железой и ответственного за превращение углеводов, в первую очередь глюкозы.

Важным примером модификации аминокислотных остатков белков является превращение остатков пролина в остатки *гидроксипролина*:



Это превращение происходит, причем в значительном масштабе, при образовании важного белкового компонента соединительной ткани — *коллагена*. Первоначально в организме синтезируется проколлаген — богатый пролином полипептид, а затем в процессе

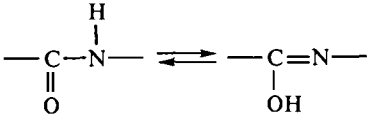
созревания коллагена происходит окисление части остатков пролина до гидроксипролина.

Еще одним весьма распространенным видом модификации белков является фосфорилирование гидроксигрупп остатков серина, треонина и тирозина, например:



остаток фосфосерина

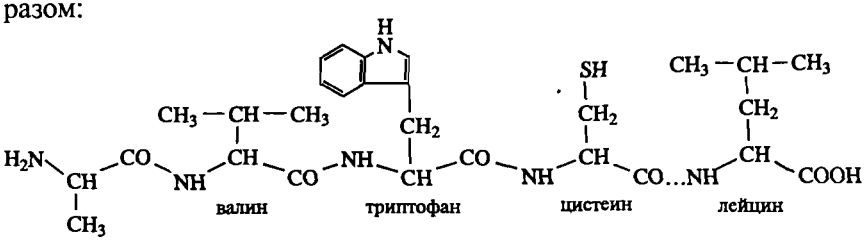
Необходимо отметить также и то обстоятельство, что пептидная связь в молекуле белка проявляет кето-енольную таутомерию:



кетон енол

Поскольку енольная форма пептидной связи химически более активна, это еще более увеличивает реакционные возможности белковой молекулы.

Полипептидная цепь с различными функциональными группировками может быть представлена, например, следующим образом:



аланин валин триптофан цистеин лейцин

(Ala-Val-Trp-Cys-...-Leu)

Аминокислотный остаток, находящийся на том конце цепи, где имеется свободная аминогруппа, называется *аминоконцевым* или N-*концевым остатком*, а остаток на другом конце, несущем свободную карбоксильную группу, — *карбоксиконцевым* или C-*концевым остатком*. Название пептида складывается из названий аминокислот, начиная с N-концевого остатка.

При соединении до 10 аминокислот пептидными связями говорят о *пептидах*; если аминокислот более 10, соединение относят к *полипептидам*, а при конденсации более 40 аминокислот — к *белкам*. Как правило, пептиды и полипептиды являются продуктами

неполного гидролиза белка. Молекулы многих белков состоят из одной полипептидной цепи, а другие — имеют две или более полипептидных цепей, соединенных между собой в более сложную структуру.

1.3. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ БЕЛКОВ. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

По пространственному строению белки делят на глобулярные и фибриллярные.

Глобулярные белки состоят из одной или нескольких полипептидных цепей, плотно свернутых за счет нековалентных, а часто и ковалентных связей в компактную частицу, называемую *глобулой*. Они обычно хорошо растворяются в воде. Ферменты, антитела, многие гормоны, а также белки-переносчики, например миоглобин, гемоглобин (переносчики кислорода), сывороточный альбумин (переносчик жирных кислот) — это глобулярные белки.

Фибриллярные белки состоят из вытянутых или спирализованных полипептидных цепей, расположенных параллельно и удерживаемых вместе в основном за счет многочисленных нековалентных, а иногда и ковалентных связей. Полипептидные цепи объединены в волокна (*фибриллы*). Такие белки не растворяются в воде. Из них построены, например, волосы, ногти, перья (кератины), сухожилия (коллаген), связки (эластин), шелк, паутина (фиброин).

Очевидны различия как между структурой глобулярных и фибриллярных белков, так и между их свойствами (растворимость и др.).

Следует, однако, отметить, что большинство белков имеют глобулярную форму (ферменты, гормоны, антитела, запасные белки). Форма глобулярных белков бывает самая разнообразная (эллипсоид вращения, диск, вытянутая палочка). Судить о форме белковых молекул можно по так называемому *коэффициенту диссимметрии*, представляющему собой отношение большой оси L к малой оси D глобулы.

Коэффициент диссимметрии можно определить исходя из гидродинамических характеристик белков, например, из данных по вязкости, двойному лучепреломлению в потоке, скорости седиментации. Взаимосвязь вязкости раствора с формой белковой молекулы может быть описана следующим уравнением (при $\varphi \to 0$):

$$\frac{\eta_{уд}}{\varphi} = \frac{(L/D)^2}{15(\ln 2L/D - 3/2)} + \frac{(L/D)}{5(\ln 2L/D - 1/2)} + \frac{14}{15},$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость; φ — доля объема, занятого белковыми глобулами. Данное уравнение справедливо для вытянутых эллипсоидов.

Для сплюснутых (дисковых) эллипсоидов соответствующее уравнение имеет вид

$$\frac{\eta_{уд}}{\varphi} = \frac{16}{15}\left(\frac{L/D}{\ln L/D}\right).$$

Однако данные гидродинамических характеристик дают весьма приближенное, ограниченное представление о форме белковой глобулы. Исчерпывающую информацию можно получить *рентгенографическим методом*. Эти исследования показали, что белковые глобулы имеют весьма сложную форму, рельеф их поверхности включает выступы, впадины, щели. Это существенно осложняет определение коэффициента диссимметрии. В то же время рельеф поверхности белковой глобулы играет важную роль в формировании биологической функции белка.

Приведем примеры, позволяющие судить о разнообразии форм белковых глобул:

Белок	*Коэффициент диссимметрии*
Альбумин яйца (глобула)	3
Уреаза (глобула)	4
Глиадин пшеницы (фибрилла)	11
Зеин кукурузы (фибрилла)	20

Из этих данных видно, что нет резкой границы между глобулярными и фибриллярными белками. Более того, между этими формами возможен переход. Так, глобулярный актин при внесении в раствор ионов K^+ превращается в фибриллярный, а при удалении этих ионов актин вновь переходит в глобулярную форму.

По способу свертывания и ассоциации полипептидных цепей, согласно представлениям К. У. Линденстрёма-Ланга, выделяются четыре уровня пространственной структуры белка: *первичная*, *вторичная*, *третичная*, *четвертичная*. Эти уровни соответственно означают: линейную последовательность аминокислот; упорядоченное строение основной цепи полипептида; трехмерную структуру белков глобулы и структуры белковых агрегатов. На основании более детальных исследований глобулярных белков можно добавить еще два уровня: *сверхвторичную структуру*, включающую энергетически предпочтительные агрегаты вторичной структуры, и *домены* — части белковой глобулы, представляющие собой достаточно обособленные глобулярные области. Общая схема структурной организации молекулы белка показана на рис. 2.

Установлено, что организация вторичной, третичной и высших структур не требует никакой специальной генетической информации. Она полностью закодирована в аминокислотной последовательности. Поэтому между всеми уровнями имеется взаимосвязь, так что структурные элементы более низких уровней определяют элементы более высоких уровней. Совокупность этих уровней по-

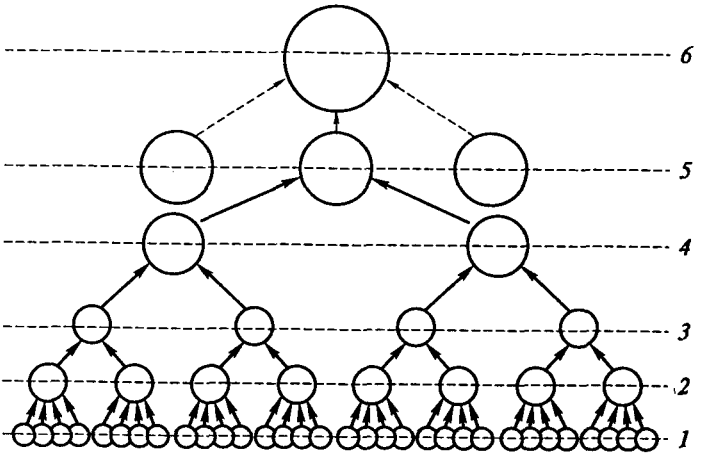


Рис. 2. Уровни структурной организации глобулярных белков:

1 — первичная структура; *2* — вторичная структура; *3* — сверхвторичная структура; *4* — домен; *5* — глобула белка; *6* — агрегат

лучила название *конформации* белковой молекулы.

Расшифровка конформации белка является важнейшей проблемой, в рамках которой основная цель исследований — найти взаимосвязь между структурой и функцией белка.

В организации специфической конформации первичная структура определяет пространственное строение белков. Эту закономерность экспериментально подтвердил американский химик К. Анфинсен. Он разрушил нативную трехмерную структуру белка рибонуклеазы (провел денатурацию), добавив в раствор белка мочевину и β-меркаптоэтанол. Затем, удалив диализом денатурирующие агенты, вновь получил активный белок (провел ренатурацию). Таким образом, полипептидная цепь свертывается в «нативную» структуру самопроизвольно, по причинам, связанным со строением самой полипептидной цепи.

Причин, по которым данная полипептидная цепь принимает единственную трехмерную структуру — нативную конформацию,

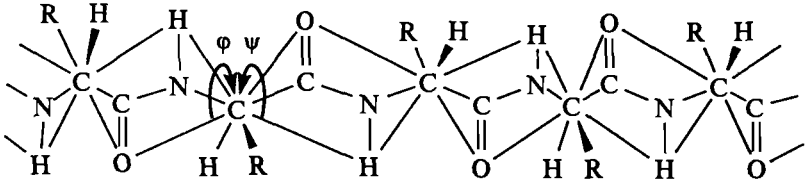


Рис. 3. Чередование «жесткой» пептидной связи и одинарных связей в полипептидной цепочке

несколько. В полипептидной цепочке (рис. 3) мы наблюдаем повторное чередование связей: пептидная — две одинарные. Теоретически допустимо свободное вращение плоскостей, в которых лежат «жесткие» пептидные связи, вокруг одинарных связей. Отклонение их от плоскостей рисунка определяется углами φ и ψ. Однако реально на возможные значения φ и ψ накладывается целый ряд ограничений. При этом следует выделить:

1) ограничения, связанные с взаимодействиями в самой цепи:

стерические препятствия (одновременное свободное вращение вокруг разных одинарных связей невозможно, в чем можно убедиться, использовав молекулярные модели; наибольшим числом степеней свободы обладает полиглицин; увеличение размеров боковых групп R уменьшает возможность свободного вращения вокруг одинарных связей);

дипольные взаимодействия (плоскость пептидной связи представляет собой диполь, который располагается относительно других диполей определенным образом, особенно если это расположение закрепляется образованием других связей, например водородных);

взаимодействие боковых групп R (положительный и отрицательный заряды или гидрофобность соседних боковых групп препятствуют или способствуют определенному пространственному расположению пептидных плоскостей);

2) ограничения, связанные с взаимодействиями цепи с окружающей средой (с растворителем или другими соседними цепями):

образование *водородных* связей;

гидрофобные взаимодействия;

ионные взаимодействия;

образование *цистиновых мостиков*.

Все эти ограничения приводят к тому, что полипептидная цепь принимает только одну нативную конформацию.

Современные достижения в науке позволяют охарактеризовать структурные уровни белковой молекулы.

Первичная структура — это каркас белковой молекулы, аминокислотные остатки которой линейно соединены между собой пептидными (кислотно-амидными) связями. Для каждого индивидуального белка последовательность аминокислот в полипептидных цепях является характерной, уникальной. Она определяется генетически и, в свою очередь, определяет высшие уровни организации данного белка. Замена даже одного аминокислотного остатка полипептидной цепи, состоящей из сотен аминокислот, может весьма существенно изменить свойства данного белка и даже полностью лишить его биологической активности. Пептидная связь по своей химической природе является ковалентной связью и придает высокую прочность первичной структуре. Являясь повторяющимся элементом полипептидной цепи и придавая специфические особенности связям структуры, пептидная связь влияет не только на форму

первичной структуры, но и на высшие уровни организации цепи.

В результате того что пептидная связь может существовать в кето-енольной (резонансной) форме, вращение вокруг С—N-связи невозможно и все атомы, входящие в пептидную группу, имеют *транс*-конфигурацию. *цис*-Конфигурация энергетически менее выгодна и встречается лишь в некоторых циклических пептидах.

В составе полипептидной цепи «жесткие» структурные элементы (плоские пептидные группы) чередуются с относительно подвижными участками (—CHR), которые способны вращаться вокруг связей.

Каждая пептидная группа может образовывать две водородные связи с другими группами, в том числе и пептидными. Исключением являются пептидные группы, образованные с участием аминокислот пролина или гидроксипролина, которые способны образовывать только одну водородную связь. Полипептидная цепь на участке, где находится пролин или гидроксипролин, легко изгибается, так как не удерживается, как обычно, второй водородной связью.

Такие особенности строения полипептидной цепи влияют на укладку ее в пространстве и прежде всего на формирование вторичной структуры белка.

1.3.1. ОСОБЕННОСТИ И РАЗНОВИДНОСТИ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Вторичная структура белков представляет собой способ укладки полипептидной цепи в упорядочную форму за счет системы водородных связей. Различают две формы вторичной структуры: *спиральную*, возникающую в одной цепи, и *слоисто-складчатую* (β-складчатую) между смежными полипептидными цепями.

Хотя спиральная структура в полипептидных цепях белков обнаружена в виде отдельных участков, она придает молекуле белка достаточно высокую прочность, обусловливает в ней как близкий, так и дальний порядок сил, участвующих в создании водородных связей.

Первую успешную попытку построить для полипептидной цепи регулярную вторичную структуру сделали Л. Полинг и Р. Кори в 1951 г. На основании сравнения возможных вариантов пространственного расположения молекулярных моделей полипептидов они пришли к выводу о существовании их в двух формах: α-спирали и β-складчатого листа, что и было экспериментально подтверждено через несколько лет. Затем были обнаружены в глобулярных белках короткие отрезки других спиралей, которые были названы соответственно 3_{10}-, π- и α_{11}-спираль.

α-Спираль Полинга и Кори (рис. 4) учитывает все свойства пептидной связи: ее спиральная конфигурация имеет осевую симметрию; витки спирали регулярны; все аминокислотные остатки в остове спирали равнозначны независимо от строения их боковых радикалов R, причем последние не участвуют в образо-

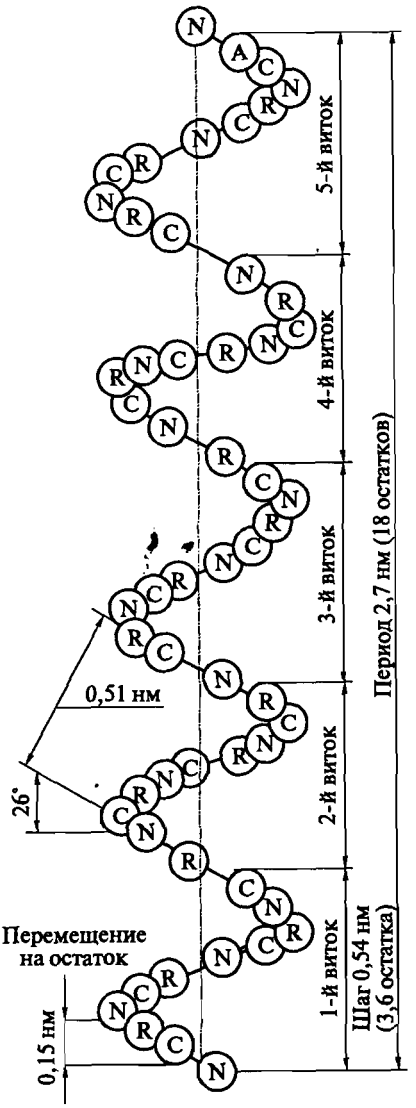
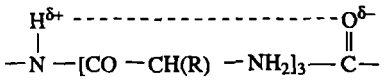


Рис. 4. Модель α-спирали Полинга — Кори

вании α-спирали. В одном витке α-спирали находится 3,6 аминокислотных остатка, т. е. период идентичности вдоль оси составляет 18 остатков или 5 витков; шаг одного витка спирали 0,54 нм, т. е. каждый аминокислотный остаток вдоль оси занимает 0,54 : 3,6 = 0,15 нм. Диаметр цилиндрической поверхности, на которой расположены все α-углеродные атомы, равен 1 нм; длина одного периода 0,15 · 18 = 2,7 нм.

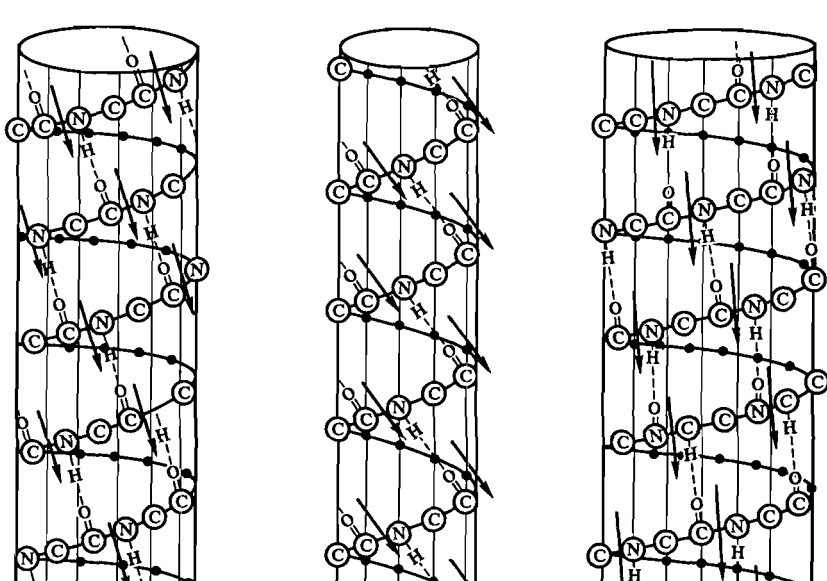
α-Спираль может быть описана последовательностью



с 13 атомами в кольце (R — остатки аминокислот).

Каждая пептидная группа образует водородную связь с четвертой по счету пептидной группой, т. е. образуется между CO-группой *n*-го остатка и NH-группой (*n* + 4)-го остатка. Таким образом, взаимодействие сближенных и направленных в одну строну диполей пептидных связей имеет место через каждые два диполя.

По сравнению со спиральными моделями, предложенными другими авторами, α-спираль Полинга и Кори имеет преимущества как со стереохимической, так и с энергетической точек зрения. Эта модель обеспечивает наименьшие напряжение связей, размеры незанятого пространства вблизи оси, размеры витка спирали. α-Спираль, предсказанная Полингом и Кори, впервые была обнаружена в кристаллическом гемоглобине, позднее — почти во всех глобулярных белках.



а *б* *в*

Рис. 5. Схема вторичных структур:

а — правая α-спираль; *б* — 3_{10}-спираль; *в* — π-спираль

3_{10}-*Спираль* (рис. 5, *б*) — правая, более закрученная, чем α-спи раль. Принятое обозначение 3_{10} связано с тем, что спираль характе ризуется тремя остатками на виток и 10 атомами в цикле, образован ном водородной связью. Последняя возникает между CO-группо *n*-го остатка и NH-группой (*n* + 3)-го остатка, т. е. в данной спирал диполи сближены и взаимодействуют между собой через один.

π-*Спираль* (см. рис. 5, *б*) имеет 4,4 аминокислотных остатка н виток и диаметр больший, чем у α-спирали. При образовании во дородной связи возникает цикл из 16 атомов. Таким образом π-спираль может быть обозначена как $4{,}4_{16}$-спираль. Водороднуя связь дает CO-группа *n*-го остатка с NH-группой (*n* + 5)-го остат ка, а сближаются и притягиваются диполи друг к другу через три т. е. 1-й к 5-му, 2-й к 6-му и т. д.

Открытая α_{11}-спираль имеет 4 остатка на виток; в цикле с водо родной связью 14 атомов. Водородная связь образуется межд

NH-группой n-го остатка и CO-группой $(n + 3)$-го остатка, а диполи взаимодействуют друг с другом через три. В отличие от уже перечисленных спиралей в α_{11}-спирали уже можно отметить характерные особенности: все диполи направлены вверх и водородные связи образуются между началом (NH-группой) n-го остатка и концом (CO-группой) $(n + 3)$-го остатка.

Особый тип спирали обнаружен в молекулах коллагена — самого распространенного и уникального белка тканей животных организмов. Полипептидная цепь коллагена образует ломаную левозакрученную и довольно растянутую спираль с тремя аминокислотными остатками на виток. На рис. 7 кружочками обозначены аминокислотные остатки, образующие левую спираль, которая, в свою очередь, закручивается в правую. Внутрицепочечных водородных связей в спирали нет. Стабилизация достигается за счет межцепочечных ковалентных связей, а также водородных связей и гидрофобных взаимодействий. Полипептидная цепь при этом содержит примерно 1000 остатков, относительная молекулярная масса — 100 000.

Слоисто-складчатая структура известна также под названием β-*структура* или β-*складчатый слой* (или *лист*). Она имеет слегка изогнутую конформацию у β-углеродного атома полипептидной

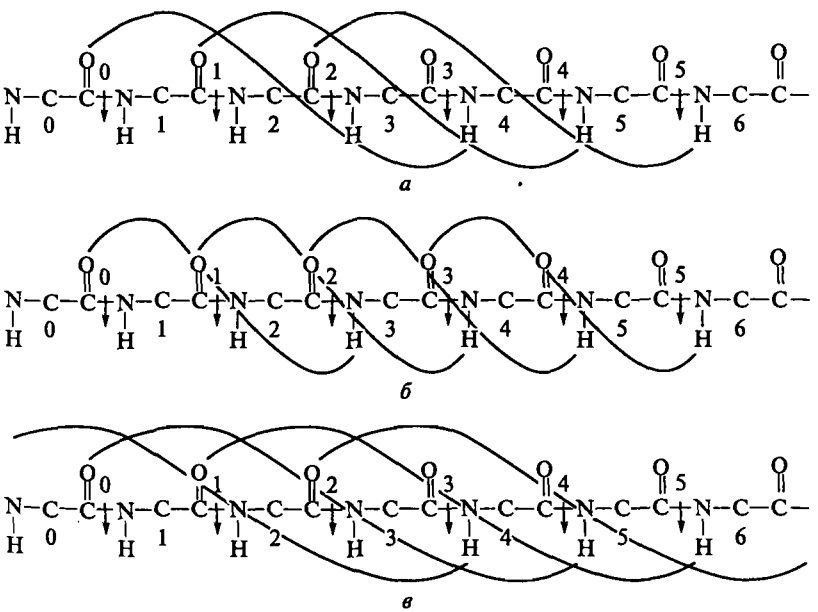


Рис. 6. Образование водородных связей в спиралях вторичных структур:

а — α-спираль; *б* — 3_{10}-спираль; *в* — π-спираль

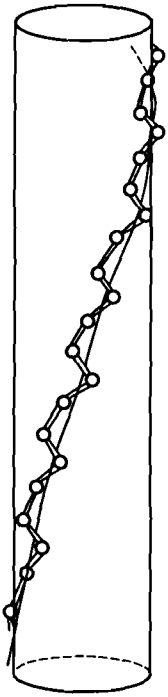


Рис. 7. Схема спирали коллагена. Кружочками обозначены аминокислотные остатки, образующие левую спираль, которая, в свою очередь, закручивается в правую спираль

цепи, формируется с помощью межпептидных водородных связей с образованием слоистых структур.

β-*Складчатый слой* образуется из довольно вытянутых полипептидных цепей и бывает двух видов: *параллельный*, если направление полипептидных цепей одинаково (рис. 8) и *антипараллельный*, если полипептидные цепи направлены навстречу друг другу (рис. 9). Возможны смешанные параллельные и антипараллельные β-складчатые слои.

Стабилизация β-складчатых слоев достигается за счет образования *межцепочечных* водородных связей, в которых принимают участие все пептидные связи.

Особенности β-складчатых слоев:

цепи вытянуты, но не полностью, поэтому образуется не плоскость, а «гофрированная» структура;

водородные связи лежат в плоскостях складок;

R-группы располагаются рядами, поочередно выше и ниже плоскости рисунка;

антипараллельный β-складчатый слой может быть образован одной полипептидной цепью, которая, поворачивая, образует β-изгибы.

2. Склонность L-аминокислот белков к образованию спиралей и β-структур

Свойства	Спирали	β-Структуры
Активно образуют	Glu, Ala, Leu	Val, Ile, Met
Склонны к образованию	His, Glu, Val, Phe, Trp, Met	Thr, Tyr, Cus, Glu, Leu, Trp, Phe
Слабо образуют	Lys, Ile	Ala
Безразличны к данной структуре	Asp, Arg, Ser, Thr, Cys	Asp, Arg, Gly
Противодействуют образованию	Asp, Tyr	His, Lys, Ser, Asp, Pro
Разрушают	Glu, Pro	Glu

Большинство складчатых листов содержит не более шести цепей. Ширина шестицепочечного листа составляет около 2,5 нм. Не было отмечено предпочтительности ни для параллельной, ни для антипараллельной структур. Однако параллельные структуры с числом нитей, меньшим четырех, встречаются редко.

Вторичная структура определяется первичной. Об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа синтетических полипептидов, а также белков с известной аминокислотной последовательностью. На основании этих данных 20 аминокислот в соответствии с их склонностью к образованию спиралей или β-структур можно достаточно строго разделить на несколько групп (табл. 2). Использование этих данных для теоретического предсказания вторичной структуры в ряде случаев дало неплохие результаты.

Складчатые структуры наблюдаются очень часто. Они были обнаружены во многих структурных белках (коллагене, кератине, фиброине шелка). У трипсина, рибонуклеазы значительная часть полипептидной цепи укладывается в слоистые β-структуры. У глобулярных белков эти структуры составляют 15 % и более; у α-ами-

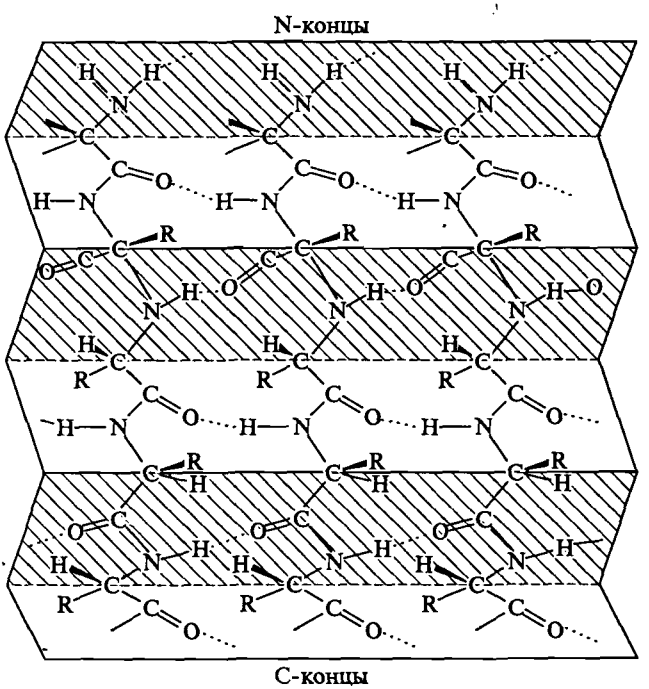


Рис. 8. Параллельный β-складчатый слой. N-концы цепей — вверху; С-концы цепей — внизу

лазы *Aspergillus oryzae* их содержится до 30 %. Возможны переходы от α-структур к β-структурам и обратно вследствие перестройки водородных связей между вытянутыми фрагментами полипептидной цепи. Природных белков, состоящих только из α-спиралей, почти не бывает.

Совокупность α-спиралей и β-структур является важным критерием, по которому можно судить *о степени упорядоченности структуры* белковой молекулы. Этот критерий является важной характеристикой белков, по которой можно судить об их стабильности при действии физико-химических факторов.

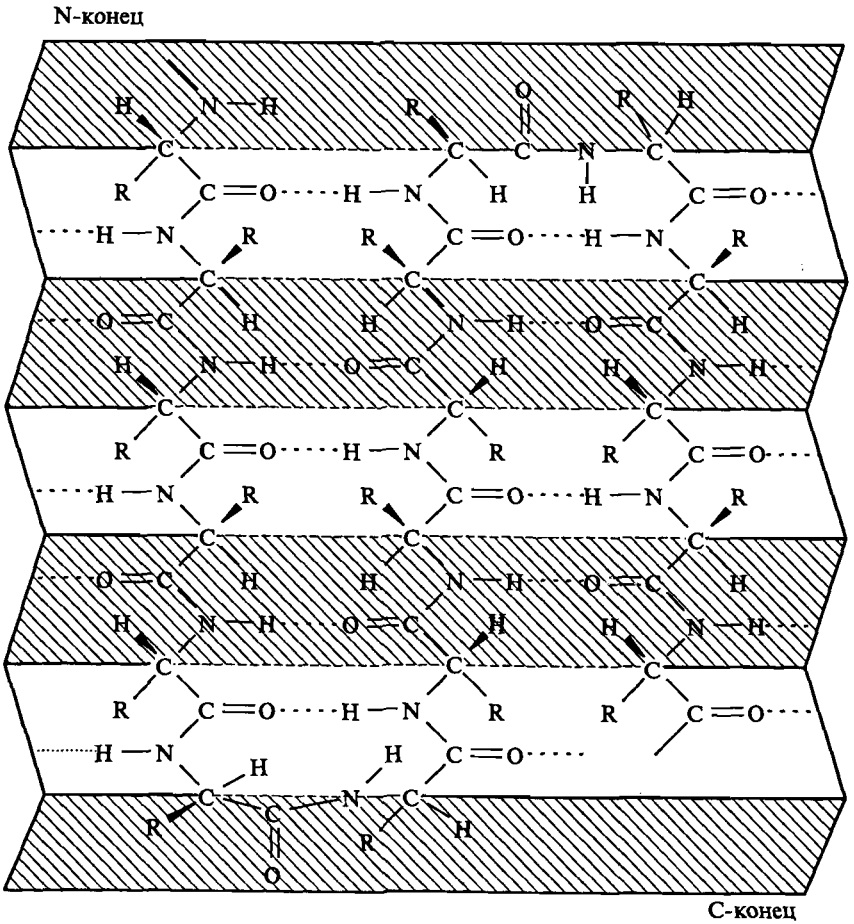


Рис. 9. Антипараллельный β-складчатый слой, одна цепь: N-конец — слева вверху; С-конец — справа внизу; цепь поворачивает, образуя два β-изгиба

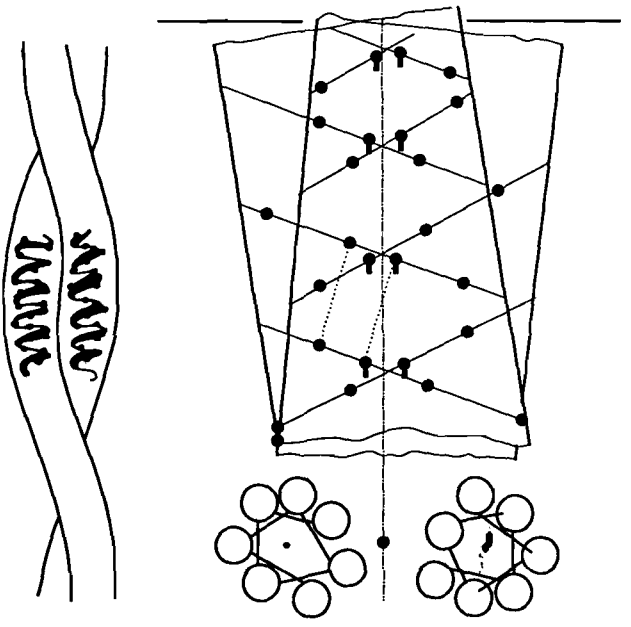


Рис. 10. Скрученная двухцепочечная α-спираль

Сверхвторичная структура — это ансамбли взаимодействующих между собой вторичных структур. Возникновение этих ансамблей указывает на то, что они либо предпочтительны с точки зрения кинетики процесса свертывания, либо имеют предпочтение в выигрыше свободной энергии в уже свернутом белке.

К сверхвторичной структуре относится *суперспирализация* α-спиралей и βξβ-*структурное образование.*

Суперспирализованная α-спираль встречается в фибриллярных белках. Скрученная двухцепочечная α-спираль показана на рис. 10. Как видно на рисунке, α-спирали скручены относительно друг друга, образуя левую суперспираль; обе α-спирали параллельны. Суперспирализованные α-спирали обнаружены в фибриллярных белках: α-кератине, тропомиозине, парамиозине. Короткие участки такой сверхвторичной структуры встречаются в глобулярных белках, содержащих α-спирали, упакованные приблизительно параллельно или антипараллельно.

βξβ-Структурное образование возникает в виде звена, которое представляет собой два параллельных листа с ξ-сочленением между ними. Это сочленение может иметь вид неупорядоченной цепи (клубка) или α-спирали. В глобулярных белках встречаются почти исключительно правые βξβ-звенья.

1.3.2. ТРЕТИЧНАЯ И ЧЕТВЕРТИЧНАЯ СТРУКТУРЫ

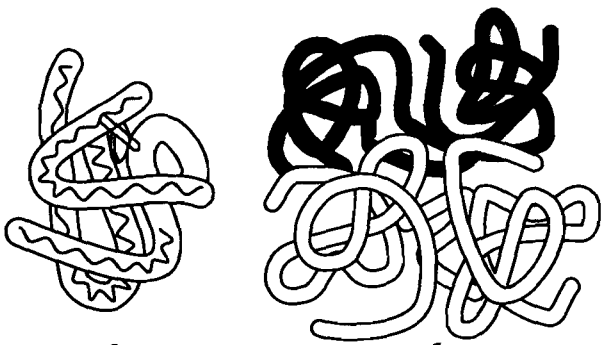
Третичная структура — это специфическая укладка упорядоченных (регулярных) и неупорядоченных (аморфных) участков полипептидной цепи в компактное тело — глобулу. Она представляет собой продукт свертывания одиночной полипептидной цепи (рис. 11, *а*). Спирализация этой цепи уменьшает в 3—5 раз ее размеры, а укладка в третичную структуру делает ее в десятки раз более компактной, чем исходная цепь.

Анализ данных по пространственному строению белков с известной структурой позволяет сделать вывод о том, что глобулярные белки по третичной структуре можно разделить на пять групп.

α-*Белки* — белки с большим количеством спиральных структур, например миоглобин (кислородсвязывающий белок мышц). Он был первым глобулярным белком, у которого методом рентгеноструктурного анализа была установлена третичная структура. Молекула миоглобина состоит из одной полипептидной цепи со 153 остатками аминокислот.

β-*Белки* — их глобулы состоят из двух и более β-складчатых слоев. Такие белки довольно редки. В качестве примера можно привести белок растительного происхождения конканавалин А, который входит в группу белков лектинов. Они специфически взаимодействуют с поверхностью клеток, вызывая агглютинацию (склеивание). Конканавалин А агглютинирует раковые клетки, вызывает пролиферацию лимфоцитов. К группе β-белков относится супероксиддисмутаза эритроцитов быка.

α/β-*Белки* — полипептидная цепь, состоящая из чередующихся α-спиралей и вытянутых β-участков цепи, сгруппированных в один β-слой, как, например, в бактериальном флаводоксине или фосфоглицераткиназе.



а *б*

Рис. 11. Схема структуры белка:

а — третичная; *б* — четвертичная

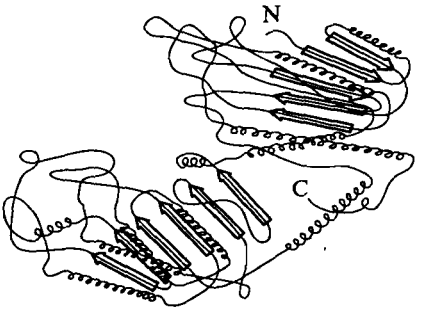


Рис. 12. Схема третичной структуры фосфоглицераткиназы (участки α-спиралей находятся снизу и сверху β-слоев)

($\alpha + \beta$)-*Белки* — полипептидная цепь, разделенная на участки, целиком состоящие из спиралей, и на участки, имеющие форму β-складчатого слоя. Такая структура существует, например, в молекуле термолизина, полипептидная цепь которого имеет 316 остатков.

Белки без α-, β-структур практически не содержат спиральных и складчатых участков (микробный ферредоксин). Молекулярные глобулы (или субъединичные глобулы) иногда состоят из ясно различимых долей, например в фосфоглицераткиназе (рис. 12) и термолизине (рис. 13). Такие доли, связанные между собой ковалентно, принято называть *доменами*. Они довольно четко разграничиваются при рентгеноструктурном анализе на картах электронной плотности. Установлено, что многие белки состоят из нескольких глобулярных областей с диаметром около 2,5 нм, близким к ширине β-складчатого слоя. Эти области довольно слабо связаны между собой. Среди глобулярных белков четко определенные домены были обнаружены в иммуноглобулинах. Часто домены расположены вдоль полипептидной цепи как жемчужины в ожерелье.

Видимо, они служат структурными единицами свертывания белка. В домены включены близкие по цепи аминокислотные остатки, что дает основание рассматривать домены как такие участки цепи, которые сворачиваются независимо друг от друга. Строение *химотрипсина* в известной степени подтверждает эту точку зрения. Белок химотрипсина содержит 13 молекул воды внутри молекулы между двумя доменами. Вероятно,

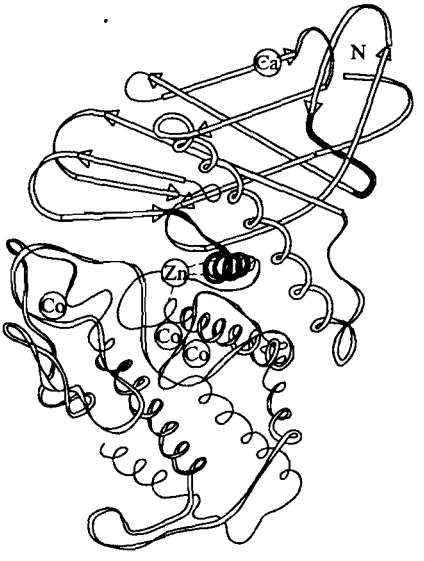


Рис. 13. Схема третичной структуры молекулы термолизина (β-складчатый слой состоит из 10 параллельных цепей; видны 7 спиральных участков)

домены свертываются отдельно и молекулы воды захватываются в процессе последующей ассоциации этих структурных единиц. Белковая глобула чаще всего имеет эллипсоидную форму и может состоять из одного или нескольких доменов. Как отмечалось выше, первичная структура диктует образование вторичной и третичной структур и специфическую биологическую функцию белка.

А какова взаимосвязь между вторичной и третичной структурами? Нарушение во вторичной структуре ведет к повышению гидрофобных взаимодействий и усилению третичной структуры. Вторичная структура нарушается в точках, где находятся пролин и гидроксипролин, образующие только одну водородную связь с другими пептидными группами. В этих точках цепь изгибается в трехмерном пространстве. Таким образом между вторичной и третичной структурами возникает тонко сбалансированное соотношение. Для каждого конкретного белка оно может быть выражено по-разному. При одном и том же уровне организации в пределах вторичной структуры в нативную конформацию белковой глобулы могут вносить определенный вклад как вторичная, так и третичная структура или же, напротив, в ней может быть выражена ярко третичная структура и лишь в малой степени вторичная.

В формировании третичной структуры определенную роль играет глицин, R-группа которого мала (водород). Поэтому R-группы других аминокислот при укладке стремятся занять свободное пространство в местах нахождения глицина. Некоторые аминокислоты — аланин, лейцин, глутаминовая кислота, гистидин — способствуют сохранению устойчивых спиральных структур в белке, а такие, как метионин, валин, изолейцин, аспарагиновая кислота, благоприятствуют образованию β-структур. Однако третичная структура не может существовать при разрушенной вторичной структуре, при деформации доменов. В то же время биологическая функция белка зависит целиком от третичной структуры. Ее деформация или разрушение приводит к частичной или полной потере этой функции.

Установлено, что активные центры немногих ферментов включают участки всех структурных доменов белковой глобулы. Делокализация этих участков приводит к потере ферментами каталитических функций.

Сравнение третичных структур ряда белков привело к интересным выводам. Во-первых, белки с близкой функцией, но с разными первичной, вторичной, третичной и четвертичной структурами часто содержат сходные домены. Например, многие дегидрогеназы, для функционирования которых необходим никотинамидадениндинуклеотид (НАД), имеют в своем составе НАД-связывающий домен. Во-вторых, белки с разными функциями и разным строением иногда также содержат структурно подобные домены.

Четвертичная структура представляет собой ассоциацию нескольких полипептидных цепей с определенной конформа-

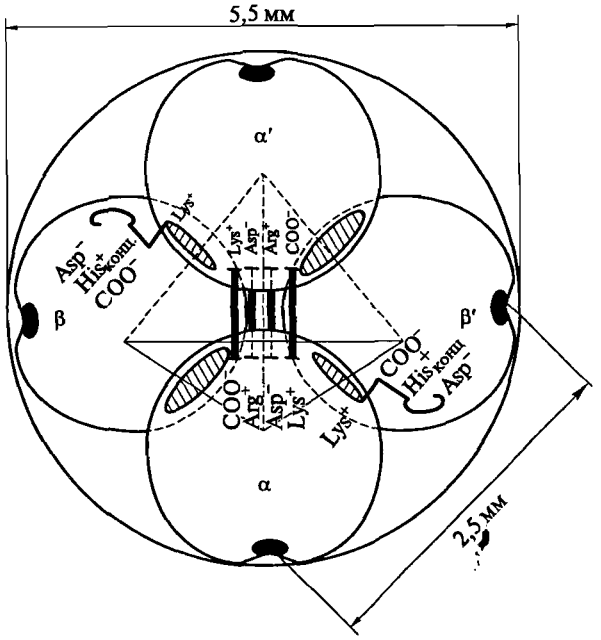


Рис. 14. Схема четвертичной структуры молекулы гемоглобина позвоночных (заштрихованные области — места расположения гемов; жирными линиями показаны «солевые мостики», существующие в дезоксигемоглобине; α, α′, β, β′ — субъединичные глобулы (протомеры), образующие тетраэдр, в центре которых имеется небольшая полость)

цией в стабильный агрегат, не имеющий ковалентных связей (см. рис. 11, *б*). Такой агрегат представляет собой структурную единицу со специфической биохимической функцией: составляющие ее полипептидные цепи называются *субъединицами*. Если субъединицы одинаковы, белок называется *олигомером*, а его субъединицы — *протомерами*. Так, α-амилаза *Bacillus subtilis* состоит из двух субъединиц, гемоглобин — из четырех субъединиц (рис. 14).

Белки, четвертичная структура которых складывается из нескольких субъединиц или десятков субъединиц, принято называть *олигомерными*. Белковые молекулы, состоящие из сотен или даже тысяч субъединиц, называют *полимерными белковыми образованиями* (ПБО). Разделение белков на олигомеры и ПБО условно. ПБО можно условно разделить на два типа, исходя из соотношения их длины и диаметра (или ширины).

1. Полимерные белковые образования, длина которых сопоставима с их диаметром.

Это, например, белковые оболочки вирусов, имеющих сферическую форму, как у вируса оспы (рис. 15, *а*), или близкую к ней форму многогранника — икосаэдра, как у аденовируса, вызываю-

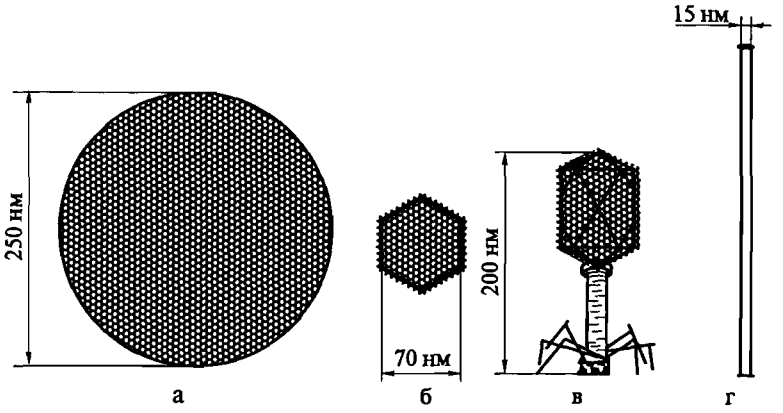


Рис. 15. Форма и размеры некоторых вирусов:

а — вирус оспы; *б* — аденовирус; *в* — головастикоподобный бактериофаг Т4; *г* — палочка вируса табачной мозаики (ВТМ)

щего острое респираторное заболевание (рис. 15, *б*), или форму «головастика» в виде головки многогранника с довольно коротким цилиндрическим отростком, как у бактериофага Т4 (рис. 15, *в*). Аденовирус имеет оболочку, состоящую из 252 субъединиц, палочка вируса табачной мозаики (рис. 15, *г*) — из 2200 субъединиц.

2. Полимерные белковые образования, длина которых намного больше их диаметра.

Например, актин F из мышечной ткани составляет около 25 % общего количества ее белков. Он представляет собой спираль (рис. 16, *а*) длиной 1000 нм и диаметром 7 нм, скрученную из двух нитей, каждая из которых представляет собой цепочку из связанных нековалентно субъединиц глобулярного актина G (его относительная молекулярная масса — 46 000, диаметр — 2,4 нм). Одна полипептидная цепь актина состоит из 376 аминокислотных остатков. К этой группе белковых образований относятся также: пили и жгутики бактерий (рис. 16, *б*, *в*); белковая оболочка вируса табачной мозаики, который имеет форму длинных палочек (рис. 16, *г*); микротрубочки (рис. 16, *д*) — составная часть цитоскелета, а также ресничек и жгутиков эукариот; волокна дезоксигемоглобина S (рис. 16, *е*), являющегося причиной наследственного заболевания серповидноклеточной анемии.

Общий принцип построения таких комплексов — спирализация, причем это могут быть *одинарная* (пили бактерий, вирус табачной мозаики), *двойная* (актин F) или *многоцепочечные спирали* (жгутики прокариот, микротрубочки, волокна дезоксигемоглобина S).

Белки с четвертичной структурой появились в результате эволюции в связи с тем, что они лучше приспособлены к выполнению своих функций из-за чувствительности к регуляторному дей-

ствию среды, а также при их биосинтезе экономится генетический материал и уменьшается вероятность ошибок.

Подводя итоги информации о пространственной структуре глобулярных белков, следует выделить некоторые общие закономерности.

1. Образование третичной или четвертичной структуры происходит так, что внутри молекулы группируются гидрофобные остатки, а снаружи — полярные и «заряженные». Этим объясняется растворимость глобулярных белков в воде или водных растворах солей, а также стабильность в этих растворах четвертичных структур.

2. Третичные и четвертичные структуры очень компактны. Внутрь них лишь в некоторых случаях могут проникать отдельные ионы или молекулы воды.

3. Нативный белок имеет одну или в некоторых случаях несколько конформаций. Нативная конформация довольно устойчива при физиологических условиях, но не является совершенно жесткой. Ее элементы (атомы, группы атомов, домены, субъединицы) сохраняют в небольшой степени свободу перемещения в пространстве. В процессе функционирования нативная структура многих белков как бы «дышит».

Принципиальное отличие фибриллярных белков от глобулярных в том, что их полипептидные цепи не сворачиваются в глобулы, а, оставаясь вытянутыми в виде линейных цепей или спиралей, группируются в протяженные волокна (фибриллы). Как и в глобулярных белках, основой пространственного строения фибрилл служат вторичные структуры: α-спираль, β-складчатый слой, другие спирали. Такие белки широко представлены в тканях животных организмов (миозин, тропомиозин, коллаген, эластин, кератин). Строение этих белков рассмотрено в соответствующих главах учебника.

Однако следует отметить, что характерным для фибриллярных белков является высокая прочность на разрыв, нерастворимость многих из них в воде. Это объясняется прежде всего их структурой — наличием ковалентных связей, сшивающих как полипептидные цепи внутри фибрилл (коллаген), так и сами фибриллы в одно целое (α-кератин, коллаген, эластин, фибрин).

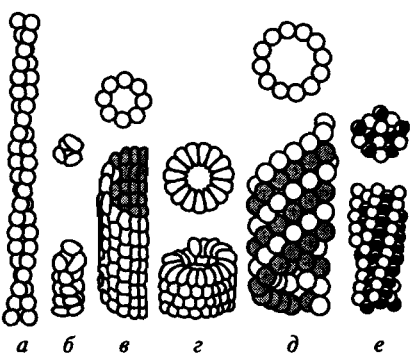


Рис. 16. Субъединичная структура некоторых сложных белков с торца (*вверху*) и сбоку (*внизу*):

а — актин F из мышц; *б* — пили прокариот; *в* — жгутики прокариот; *г* — белковая оболочка вируса табачной мозаики; *д* — микротрубочки; *е* — дезоксигемоглобин S

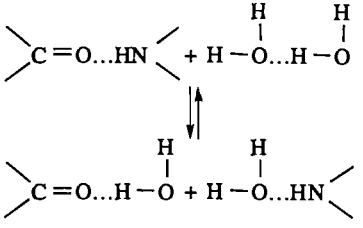
1.3.3. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ, УЧАСТВУЮЩИХ В ОБРАЗОВАНИИ СТРУКТУРЫ БЕЛКА

В формировании рассмотренных выше уровней структуры белков принимают участие различные типы связей и взаимодействий.

Первичная структура представляет собой совокупность *ковалентных* (*пептидных*) *связей*. Они образуют энергетический остов молекул белка и действуют вдоль пептидной цепи. Ковалентные связи характеризуются наибольшей электронной плотностью между двумя связывающими атомами, поэтому энергия связи велика: 140—400 кДж/моль. Связывающие атомы находятся на весьма близком расстоянии, обычно порядка 0,1—0,2 нм.

В формировании вторичной структуры принимают участие *водородные связи*. По своей природе эти связи являются электростатическими. Водородная связь возникает между электроотрицательными атомами через атом водорода («водородный мостик»). Такой тип связи атом водорода образует значительно легче, чем любой другой атом, так как малые размеры позволяют ему беспрепятственно приближаться к электроотрицательным атомам. Преимущественный вклад в свободную энергию водородной связи вносит энтальпия ΔH. Однако это справедливо для соединений, образующих одну водородную связь, так как при этом изменяются лишь трансляционные степени свободы. Для соединений с двумя (α-спираль) и бóльшим числом водородных связей при их образовании теряется также и вращательная степень свободы и вклад энтропии становится больше.

Энергия водородной связи невелика: в сухих белках ΔH для OH...N или O...HN колеблется от 15 до 40 кДж/моль, т. е. она в 10—60 раз слабее, чем ковалентная связь, к тому же энергия водородной связи сильно уменьшается в полярных средах. В водных растворах диполи воды конкурируют с группами, которые являются донорами или акцепторами протонов. В связи с этим энергия, необходимая для разрыва внутримолекулярных водородных связей белка, намного ниже, чем в сухих белках. Вообще, в воде энергия разрыва водородных связей между пептидными группами на самом деле отражает перераспределение этих связей, их общее число не меняется. Схематично это можно представить таким образом:



Было установлено, что истинное значение ΔH водородной связи 6—12 кДж/моль. Однако в формировании вторичной структуры белка принимает участие довольно большое количество водородных связей, между ними возникает так называемый *кооперативный эффект*, т. е. суммарный эффект их совместного действия значительно выше суммы эффектов действия водородных связей порознь. Таким образом, водородные связи обусловливают достаточную стабильность и упорядоченность структуры белковой молекулы.

Третичная структура определяется свойствами боковых R-радикалов аминокислот, и поэтому здесь принимают участие разные по своей природе типы связей и взаимодействий (ковалентные, электростатические, вандерваальсовы и гидрофобные взаимодействия). К числу ковалентных связей здесь можно отнести *дисульфидные мостики*. Они обусловливают изменение направления полипептидной цепи, скрепляют ее отдельные участки. Эти мостики возникают между двумя молекулами цистеина, находящимися в различных участках цепи, за счет отнятия водорода от сульфгидрильной группы. Хотя под действием дисульфидных связей и уменьшается степень упорядоченности вторичной структуры, наличие этих связей укрепляет структуру оставшихся α-спиралей и β-складок и делает ее более стабильной к воздействию таких физико-химических факторов среды, как температура и pH. Значительное ограничение вращения вокруг дисульфидных связей, эквивалентное 40—880 кДж/моль, обеспечивает в целом достаточно большую жесткость молекулы белка.

Наряду с дисульфидными связями в третичной структуре могут быть *изопептидные связи*, возникающие между аминогруппами R-радикалов лизина, аргинина и карбоксильными группами R-радикалов аспарагиновой и глутаминовой аминокислот. Хотя и редко, встречаются *эфирные связи*, образуемые карбоксильными группами упомянутых аминокислот и гидроксильными группами серина, треонина.

К типам связей, имеющих электростатический характер, относятся *ионные связи* (*солевые мостики*). Солевой мостик $COO^- ... NH_3^+$ очень близок по своей природе к водородной связи. Он возникает между N- и C-концевыми аминокислотами, а также между карбоксильными группами кислых аминокислот и аминогруппами основных аминокислот, которые в растворе, как правило, находятся в ионизированном состоянии.

Ионные связи являются наиболее дальнодействующими, поскольку их энергия обратно пропорциональна первой степени расстояния между ионами, однако в водной среде, имеющей высокую диэлектрическую проницаемость, эти связи могут быть, подобно водородным связям, сильно ослаблены из-за электростатического взаимодействия с диполями воды. Ориентировочно ΔH солевого мостика равна 10 ккал/моль. Однако электростатические взаимодействия многих поликатионных и полианионных групп

могут довольно сильно стабилизировать третичную структуру, особенно в глубоко расположенных участках белковой молекулы, относительно «обезвоженных» вследствие скопления гидрофобных R-остатков аминокислот.

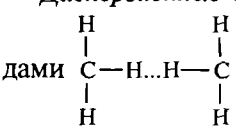
В создании и стабилизации третичной структуры нередко важную роль играют катионы металлов. В качестве оригинального примера здесь можно привести фермент α-амилазу, в стабилизации которой принимают участие ионы кальция. Связывание катионом отдельных участков полипептидной цепи может быть также довольно прочным, если мостик, образованный между металлом и группами, специфически реагирующими с ним, находятся в глубинных слоях белка и, следовательно, экранированы от молекул воды.

В формировании третичной структуры принимают участие и водородные связи. Они возникают, например, между гидроксильной группой серина и имидазольным кольцом гистидина, между гидроксильной группой тирозина и заряженной карбоксильной группой аспарагиновой или глутаминовой аминокислоты.

И наконец, в формировании третичной структуры важную роль играют вандерваальсовы силы. Они ответственны за окончательное свертывание полипептидной цепи. В зависимости от характера взаимодействия они подразделяются на индуцированные и дисперсионные.

Индуцированные силы возникают в результате взаимодействий, имеющих место при наведении диполя в какой-либо группировке полем постоянного заряда другой группировки, взаимодействии ионов с индуцированным диполем или диполя с индуцированным диполем.

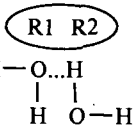
Дисперсионные силы возникают между алифатическими водородами



в гидрофобных R-радикалах аминокислот (лейцин, изолейцин, валин) при взаимном наведении в них переменных диполей. Природу этих сил можно объяснить следующим образом. Какая-либо гидрофобная группа белка в результате флуктуации взаимных положений атомов и внешних электронов в любой момент времени обладает дипольным моментом. Этот переменный диполь создает поле, в котором поляризуется соседняя группа. Вторая группа также имеет переменный диполь, поле которого поляризует первую группу. Таким образом, возникает взаимодействие осциллирующих электронов двух групп, которое и способствует притяжению этих групп. Энергия взаимопритяжения весьма невелика и в первом приближении обратно пропорциональна шестой степени расстояния между атомами; она равна для атома водорода 0,075, для атома кислорода 0,21, для атома углерода 1,8, для атома

азота 0,56 кДж/моль. Однако в молекуле белка число взаимодействующих атомов велико и дисперсионные силы вносят существенный вклад в формирование и стабилизацию третичной структуры белка.

Дисперсионные связи влияют на *гидрофобные взаимодействия*, и наоборот. В водной среде между неполярными R-группами остатков аминокислот валина, лейцина, изолейцина притяжение гораздо слабее, чем взаимное притяжение между молекулами воды и взаимное притяжение между этими R-группами. В таком случае



энергия системы оказывается более низкой. При укладке в глобулу гибкая полипептидная цепь будет стремиться принять более энергетически выгодную форму. В результате образования водородных связей между диполями воды неполярные R-группы будут вытесняться из сферы действия водной среды и контактировать друг с другом. В свою очередь, этот контакт будет способствовать развитию дисперсионных сил. В результате таких взаимодействий водной среды и полипептидной цепи неполярные R-группы образуют внутреннюю часть белковой глобулы (гидрофобное ядро), а ионогенные и полярные R-группы расположатся снаружи этого ядра. Такой механизм формирования белковой глобулы впервые описали С. Е. Бреслер и Д. Л. Талмуд.

Таким образом, процесс формирования трехмерной структуры характеризуется возрастанием степени упорядоченности белковой молекулы, понижением ее энтропии за счет увеличения энтропии водной среды. Стремление молекул воды образовать максимальное число водородных связей (фактор энтальпии) является движущей силой образования устойчивой конформации полипептидной цепи.

Действительно, в миоглобине, где достигнутое рентгеноструктурным анализом разрешение 0,14 нм позволяет увидеть отдельные R-группы, оказалось, что из 77 полярных групп только 5—6 расположены внутри глобулы, а остальные — на ее поверхности, иными словами, большинство групп миоглобина, находящихся внутри глобулы, неполярны. Существенно то, что здесь практически нет молекулы воды, так что неполярные группы находятся в тесном контакте друг с другом.

В настоящее время накоплено большое число данных, подтверждающих важную роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации третичной структуры белков. Хотя энергия этого взаимодействия невелика и колеблется в пределах 1—6 кДж/моль, надо иметь в виду, что неполярные группы в белках составляют от трети до половины всех остатков и что в гидрофобном взаимодействии могут участвовать также неполярные участки полярных NH-групп (например, лизин, аргинин); становится вполне оче-

видным, что выигрыш свободной энергии при образовании гидрофобного ядра может быть вполне достаточным, чтобы стабилизировать белковую глобулу.

Гидрофобные взаимодействия существенны и в формировании суперспиралей. Если взаимодействующие белковые R-радикалы α-спиралей неполярны, то уменьшение свободной энергии такой структуры будет особенно эффективно, поскольку, располагаясь вдоль оси спирали, в этом случае боковые радикалы экранируются от контактов с водой. Так, в α-кератине внутренние участки α-спиралей заняты неполярными группами, полярные — расположены на внешней поверхности.

Итак, формирование структуры белковой молекулы, определяющей ее биологические функции, представляет собой сложный процесс. В нем принимает участие достаточно большое число групп, весьма разнообразных по своим физико-химическим свойствам, возникают различные типы связей и взаимодействий, теснейшим образом связанных между собой, большое влияние на них оказывает растворитель — вода. В конечном счете в молекуле белка устанавливается весьма тонкое равновесие сил, соответствующее минимуму свободной энергии. Высокая плотность упаковки белковой молекулы свидетельствует об эффективном использовании всех невалентных сил в организации ее структуры. В то же время необходимо отметить, поскольку аминокислотный состав белков, как мы видели выше, весьма разнообразен, то безусловно все эти типы связей и взаимодействий у различных белков будут выражены по-разному: у одних в совокупность взаимодействий основной вклад будут вносить электростатические силы, у других — гидрофобные, у третьих — ковалентные. В связи с этим каждый конкретный белок будет иметь свой особый путь формирования структуры, который и предопределяет специфические особенности молекулы белка при воздействии на нее физико-химических факторов среды.

Специфический набор структурных уровней пространственного строения белковой молекулы создает его нативную конформацию.

Образование нативной структуры — кооперативный процесс. Само образование α-спирали термодинамически выгодно, если образуется достаточно много витков, «сшитых» водородными связями. При образовании одного витка необходимо преодолеть довольно высокий энтропийный барьер, связанный с тем, что одна водородная «сшивка» влечет за собой потерю свободы вращения шести связей, однако каждая последующая соседняя «сшивка» лишает свободы вращения уже только две связи (рис. 17). Таким образом, в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при образовании α-спирали отрицательное значение ΔS с избытком компенсируется тоже отрицательным значением ΔH образования водородных связей, и чем больше их будет, тем термодинамически выгодней будет обра-

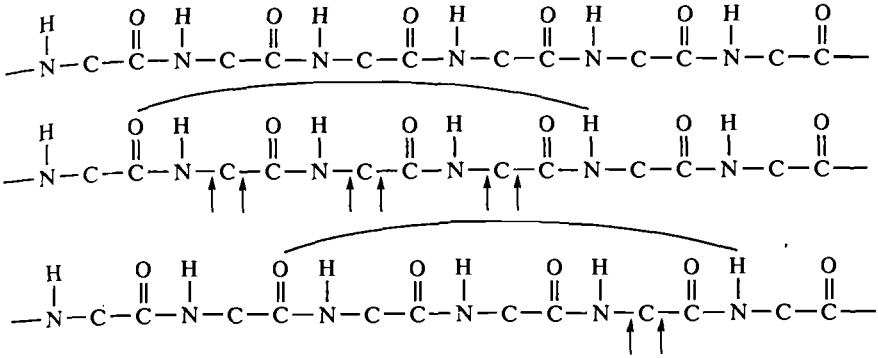


Рис. 17. Образование одной водородной связи в α-спирали ведет к потере свободы вращения шести связей (указаны стрелками), оказавшихся внутри витка, а при образовании второй водородной связи — только двух связей

зование α-спирали. Немаловажный вклад в стабилизацию спиралей (а точнее, в отрицательное значение ΔH) вносят и дипольные взаимодействия. Подсчитано, что наиболее полно они начинают проявляться в спирали из десяти остатков.

Переход клубок — спираль происходит так: сначала на участке полипептидной цепи, называемом центром спирализации, возникает один виток с одной водородной связью — «затравкой». Это с большой вероятностью происходит там, где четыре соседних остатка относятся к категории *активно способствующих образованию спирали*. Затем от первоначального витка спирализация происходит с ускорением в обе стороны по цепи, пока не встретятся остатки, *препятствующие образованию спирали*.

Образование β-слоев аналогично спирализации с той принципиальной разницей, что водородные связи возникают *между* полипептидными цепями. Роль затравки выполняют участки цепи, состоящие из трех остатков, *активно способствующих образованию* β-*слоя*.

Нативная конформация белка реализуется путем ассоциации α-спиралей и β-структур. Расчет показывает, что образование нативной конформации простым перебором всех вариантов с закреплением наиболее энергетически выгодного просто нереально, так как требует много миллиардов лет. Высказана убедительная гипотеза, что это происходит следующим образом: возникающие даже на короткое время небольшие участки (10—15 остатков) спиралей или β-структур, сблизившись в результате диффузии, стабилизируются путем образования ассоциатов, которые называют *единицами скручивания*. Дальнейшее образование нативной структуры происходит с ускорением.

В белках, бедных спиралями и β-структурами, видимо, не меньшую стабилизирующую роль играют другие участки цепи, а также другие причины, например комплексообразование с ионами металлов. Такой процесс, когда каждый последующий шаг облегчается и ускоряется, называется *кооперативным*. Только за счет кооперативности ренатурация белка в подходящих условиях может происходить достаточно быстро.

1.4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВ

Специфика структурообразования белков придает им вполне определенные физико-химические свойства.

1.4.1. ФОРМА, РАЗМЕРЫ И МАССА БЕЛКОВ

В зависимости от длины цепи все полипептиды можно подразделить на *пептиды* (содержащие от 2 до 10 аминокислот), *полипептиды* (от 10 до 40 аминокислот) и *белки* (свыше 40 аминокислот). Если принять среднюю относительную молекулярную массу аминокислот за 100, то относительная молекулярная масса пептидов приближается к 1000, полипептидов — к 4000, а белков — от 5 тысяч до нескольких миллионов. Таким образом, белки — высокомолекулярные биополимеры. Приведем примеры молекулярных масс некоторых из них:

Белок	*Молекулярная масса*
Инсулин	6000
Рибонуклеаза	12 700
Гордеин ячменя	27 500
Альбумин яйца	40 000
β-Амилаза ячменного солода	60 000
Уреаза	480 000
Глутаматдегидрогеназа	1 000 000

Несмотря на то что водные растворы белков — устойчивые и равновесные системы (их можно отнести к истинным молекулярным растворам), высокая молекулярная масса белков придает им коллоидный характер. В коллоидных системах частицы дисперсионной фазы имеют диаметр 0,001—0,1 мкм. Как правило, диаметр белковых глобул превышает 0,001 мкм. Молекулы белков не способны диффундировать через полупроницаемые мембраны — коллодиевую пленку, обезжиренный рыбий пузырь, целлофан. На этом явлении основана очистка белков от низкомолекулярных примесей методом диализа, очистка и концентрирование белков методом ультрафильтрации. При диализе целлофановый мешочек с раствором белка помещают в сосуд с проточной водой. Внешние

стенки мешочка омываются водой. Низкомолекулярные вещества диффундируют через мембрану и удаляются вместе с водой. При ультрафильтрации мембрана действует как молекулярный фильтр.

Биологические мембраны живых клеток также непроницаемы для белков. Поэтому содержащиеся в протоплазменных структурах этих клеток белки создают в них определенное осмотическое давление (тургор).

Скорость диффузии белков в водных растворах мала и зависит не только от молекулярной массы, но и от формы белковой молекулы. Глобулярные белки в водных растворах имеют более высокий коэффициент диффузии, чем фибриллярные.

Характерным признаком коллоидного характера белковых растворов является их опалесценция, блеск и способность к рассеянию лучей света (эффект Тиндаля).

Если через кювету с раствором низкомолекулярного вещества, например NaCl, пропустить пучок света, то в кювете он не будет обнаружен, раствор является «оптически пустым». Иная картина будет в кювете с раствором белка: при ее боковом освещении появляется светящаяся полоса или конус. Объясняется это вполне просто. Радиус ионов Na^+ и Cl^- гораздо меньше длины волны видимого света, и свет будет «обтекать» эти ионы, не меняя своего первоначального направления. В случае прохождения света через раствор, содержащий белковые глобулы, радиус которых намного превышает длину волны света, будет иметь место дифракция света: падая на белковую глобулу, свет будет отражаться в различных направлениях.

Светорассеивающая способность белков может быть использована при определении концентрации белковых растворов методом *нефелометрии*, основанном на сравнении интенсивности светорассеяния этих растворов и стандартного золя.

Согласно закону Рауля интенсивность светорассеяния представляет собой функцию в четвертой степени радиуса частицы, что может быть использовано для ориентировочного расчета молекулярной массы белка по радиусу его глобулы:

$$M = (4/3)\pi r^3 \rho N,$$

где M — относительная молекулярная масса белка; r — эквивалентный радиус белковой глобулы; ρ — плотность белка; N — число Авагадро ($N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$).

1.4.2. ГИДРОФИЛЬНОСТЬ (РАСТВОРИМОСТЬ) БЕЛКОВ

Способность белков связывать на своей контактной поверхности воду — одно из их характерных физико-химических свойств, имеющее исключительное значение в организации биологических систем. Она играет важную роль в технологии пищевых продук-

тов. С гидрофильностью связаны такие процессы, как набухание и растворимость белков, их осаждение и денатурация при воздействии жестких физико-химических факторов среды.

Гидрофильность представляет собой следствие действия электростатических сил притяжения, развивающихся между ионогенными и полярными группами белковой глобулы и диполями воды. Нами ранее было отмечено, что белковая глобула в принципе представляет собой структуру, состоящую из двух зон: внутреннего ядра и внешней оболочки, содержащей в основном ионогенные и полярные группы.

Гидратация белков — важнейший фактор устойчивости их растворов. Гидратация ионогенных групп белка обусловлена ориентацией дипольных молекул воды в электрическом поле иона, а гидратация полярных групп белка — ориентацией молекул воды в результате взаимодействия диполей и образования водородных связей. В результате постоянного снижения энергии связи молекулы белка с растворителем по мере удаления от этой молекулы гидратный слой приобретает все более и более диффузный характер, но в основном энергия взаимодействия сосредоточена в первом молекулярном слое. Поэтому молекулы гидратной воды можно представить в виде одного слоя вокруг ионизированных и полярных групп белка, тогда как неполярные участки (если они все же имеются на поверхности белковой молекулы) остаются свободными от воды и представляют собой отдельные островки на молекуле белка. Количество связанной воды для различных белков составляет около 0,15—0,35 г на 1 г белка. Связанная вода в гидратной оболочке находится в упорядоченном состоянии, что приводит к уменьшению энтропии при гидратации. Термодинамические характеристики гидратации для ряда белков были исследованы Буллом, данные которого приведены в табл. 3.

3. Изменение свободной энергии ΔG, энтальпии ΔH и энтропийного фактора $T\Delta S$ при гидратации белков

Белок	$-\Delta G$, кал/моль	$-\Delta H$, кал/моль	$-T\Delta S$, кал/моль
Яичный альбумин	892	1570	678
β-Лактоглобулин	917	1610	693
Шелк	656	1270	614
Шерсть	975	1950	975
Коллаген	1620	3640	2020

Сопоставление термодинамических характеристик процесса сорбции водяных паров в зоне образования первого слоя при 25 °С показывает, что энтропийный член $-T\Delta S$, рассчитанный по уравнению второго закона термодинамики (уравнение для равновесной системы), играет в процессе гидратации значительную роль. Из таблицы 3 видно, что член ΔS гидратации имеет отрицательное значение, что указывает на упорядоченную структуру гидратной оболочки.

Вследствие большой разницы в скорости диффузии молекул белков и низкомолекулярного растворителя (воды) часто на первой стадии процесса растворения белков наблюдается проникновение малых молекул растворителя в пространство между полимерными цепями. Происходит увеличение объема молекулы. Это явление называют *набуханием*, которое переходит в собственно растворение (неограниченное набухание) в том случае, если между полипептидными цепями отсутствуют поперечные химические связи. Это явление характерно для глобулярных белков. В полипептидах, образующих сетчатую структуру, растворение невозможно, и процесс оканчивается набуханием (ограниченное набухание). Такие превращения характерны для некоторых фибриллярных белков.

Количественной характеристикой ограниченного набухания является степень набухания α. Ее определяют гравиметрическим способом: взвешивают образец до и после набухания и вычисляют по формуле

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m — навеска набухшего образца; m_0 — навеска исходного образца.

Степень набухания α определяют также объемным методом, измеряя объем образца до и после набухания:

$$\alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V — объем набухшего образца; V_0 — исходный объем.

Степень набухания зависит от различных факторов, в том числе от природы растворителя.

Растворение высокомолекулярных соединений, в том числе белков, — самопроизвольный процесс. Следовательно, при постоянных давлении и температуре он сопровождается уменьшением свободной энергии (энергии Гиббса):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH — энтальпия; ΔS — энтропия; T — температура.

При обводнении системы на стадии набухания и растворения белков изменение свободной энергии превышает изменение теплосодержания и энтропия системы начинает возрастать.

Под действием электростатических сил поверхность белковой глобулы покрывается гидратной оболочкой. Первый слой молекул воды (мономолекулярный слой) довольно прочно адсорбирован на поверхности, последующие слои гидратной оболочки, по мере того как электростатические силы ослабевают, становятся все менее и менее упорядоченными. Возникает ситуация, характерной

особенностью которой является медленный переход от твердой фазы (белковой глобулы) к дисперсионной среде (воде); белковая глобула как бы закреплена на «якорях», роль которых выполняют диполи воды. Поскольку диэлектрическая проницаемость воды достаточно высокая, взаимосвязь между белковой глобулой и водной средой достаточно стабильна.

При контакте с водой сухой белок набухает, молекулы воды проникают в белковую массу и в результате гидратации молекулы белка разъединяются. Важную роль здесь играют не только электростатические силы, но и силы осмоса. Набухший белок можно считать раствором воды в белке; энергия набухания велика. Дальнейшее поглощение воды приводит к растворению белка.

Растворимость связана с химической структурой белков. Поскольку аминокислотный состав белков различен, растворимость белков колеблется в широких пределах и будет определяться соотношением гидрофильных (ионогенных и полярных) и гидрофобных (неполярных) R-групп, спецификой их укладки в трехмерную структуру: чем больше гидрофильных R-групп на поверхности белковой глобулы, тем выше ее гидрофильность, тем выше растворимость белка; поверхностные гидрофобные R-группы снижают растворимость. Глобулярные белки обладают лучшей растворимостью, чем фибриллярные. При достаточно большом количестве поверхностных гидрофобных R-групп полное растворение белка также не происходит и завершается лишь ограниченным набуханием.

Явление набухания белков широко распространено в пищевой технологии; оно, например, играет ведущую роль в образовании пшеничного теста с присущими ему свойствами. Набухшие белки муки глиадин и глютенин известны под названием *клейковина*. Они образуют в тесте трехмерную губчато-сетчатую структурную основу («скелет»), которая обусловливает упругость, растяжимость, эластичность, пластичность теста. Качество клейковины определяет в основном качество хлебобулочного изделия (его вкус, форму, структуру мякиша).

Ограниченным набуханием обладает и коллаген — основной компонент сырья и полуфабрикатов мясной промышленности. При водно-тепловой обработке вторичного сырья мясной промышленности межцепочечные мостики в коллагеновых волокнах разрываются и освобожденные полипептидные цепи переходят в раствор. Частично деструктурированный таким образом коллаген называется *желатином*. После такой обработки желатин в горячей воде легко набухает и растворяется, образуя вязкие растворы.

Взаимодействие биополимеров с растворителями имеет большое значение в биологических процессах, при переработке биологического сырья, получении очищенных препаратов этих веществ. Например, белки в организме животных и в растениях находятся в набухшем состоянии. Их свойства, в том числе молекулярные массы, определяют, как правило, в растворах.

При набухании объем и масса образцов увеличиваются в 10—15 раз. Характеристики набухания аналогичны характеристикам сорбции. Основной из них является изотерма набухания, которая показывает зависимость степени набухания α от термодинамической активности растворителя (от давления его пара) при данной температуре. Типичные изотермы и кинетические кривые набухания представлены на рис. 18.

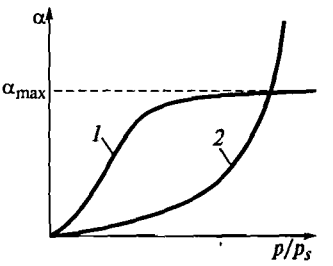


Рис. 18. Изотермы ограниченного (*1*) и неограниченного (*2*) набухания

Как видно из рис. 18, с ростом давления пара растворителя степень набухания увеличивается. Если набухание переходит затем в растворение (неограниченное набухание), то изотерма поднимается вверх вплоть до активности растворителя, равной единице ($p = p_s$), где p, p_s — давление пара раствора и растворителя соответственно. Степень набухания может достигать также определенного предельного значения, после чего с ростом давления пара растворителя не увеличивается. Система переходит в состояние *геля* (гели высокомолекулярных соединений называют *студнями*), что объясняется ограниченным растворением белка в данном растворителе.

При этом повышение концентрации белка, снижение температуры его раствора, внесение в раствор соответствующих электролитов способствуют резкому возрастанию межмолекулярных сил сцепления и резкому увеличению вязкости белкового раствора. Раствор теряет текучесть. Происходит образование структурированной системы, сеток (трехмерных каркасов), внутри которых находятся захваченные (иммобилизованные) молекулы воды.

Высокой способностью образовывать гель (студень) обладают фибриллярные белки. Их нитевидная форма обусловливает интенсивное образование трехмерных сеток. Это свойство фибриллярных белков широко используется в пищевой технологии. Пищевые студни готовят из костей, хрящей и мяса. При термической обработке этих полупродуктов основной структурный белок коллаген переходит в воду. Дальнейшее снижение температуры приводит к образованию геля (студня). Студни не только сами по себе являются пищевыми продуктами, но также широко используются в кулинарии для приготовления всевозможных заливных блюд. Коллаген играет важную роль в структурировании вареных колбас. Получение кисломолочных продуктов (сметана, простокваша, кефир, кумыс) представляет собой перевод казеина молока из молекулярного состояния в состояние геля. Желатин — продукт неполного гидролиза коллагена — широко используется в пищевой промышленности для структурирования пищевых продуктов. Он традиционно используется в микробиологических исследованиях

для приготовления твердых питательных сред. Достаточно в эту среду внести 1—2 % желатина, чтобы перевести ее в состояние геля, в сетчатом каркасе которого находится вся вода в иммобилизованной форме.

В хлебопечении в структурировании теста важную роль играет *клейковина* муки — система, состоящая из белков *глиадина* и *глютенина*. От этой системы зависят форма и качество выпекаемых хлебобулочных изделий.

В соединительной ткани коллаген находится в гелеобразном состоянии, в таком же состоянии в мышечной ткани находятся актин и миозин. Поэтому эти ткани обладают высокой упругостью и прочностью.

Кинетика набухания характеризуется зависимостью степени набухания α от времени при данной активности растворителя p/p_s. Типичные кинетические кривые представлены на рис. 19. При неограниченном набухании в определенный момент времени растворение приводит к уменьшению массы образца. Скорость набухания в данный момент времени определяется наклоном касательной к кинетической кривой набухания в данной точке. Она уменьшается с ростом степени набухания. Важными характеристиками ограниченного набухания являются максимальная степень набухания (предельное набухание) α_{max} и время ее достижения t_{max}, определяющие способность белка поглощать низкомолекулярную жидкость при данной температуре. Чем больше молекулярная масса белка, тем медленнее происходит процесс набухания.

Основными термодинамическими характеристиками набухания являются дифференциальная работа, интегральная и дифференциальная теплота набухания. Дифференциальная работа набухания определяется выражением

$$\xi_H = RT\ln(p/p_s),$$

где R — газовая постоянная Больцмана; T — температура; p/p_s — активность растворителя в растворе.

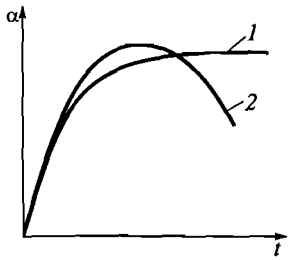


Рис. 19. Кинетические кривые ограниченного (*1*) и неограниченного (*2*) набухания

Она уменьшается с ростом степени набухания. Часто процесс набухания сопровождается выделением теплоты.

Было установлено, что зависимость интегральной теплоты набухания от степени набухания следует эмпирическому уравнению

$$q_i = a\alpha(b + a),$$

где a и b — константы, зависящие от природы набухающего вещества и растворителя; α — степень набухания.

Для дифференциальной теплоты предыдущее уравнение примет следующий вид:

$$q_d = dq_i/\alpha a = ab(b + a)^2.$$

Из этого соотношения следует, что дифференциальная теплота при $\alpha \to 0$ имеет максимальное значение, равное

$$q_0 = a/b.$$

В качестве примеров приведем максимальные значения дифференциальных теплот набухания в воде следующих веществ (кДж/кг): желатин — 960, казеин — 1150, мука — 1840.

Теплота набухания по закономерностям изменений мало чем отличается от тепловых эффектов растворения. Эта аналогия дает основание рассматривать набухание как растворение растворителя в высокомолекулярных соединениях.

Общий объем системы (вещество и растворитель) при набухании уменьшается. Уменьшение объема системы при набухании вещества в растворителе называется *контракцией*. Она изменяется подобно интегральной теплоте набухания:

$$\Delta V_i = a'\alpha(b' + a),$$

где a', b' — константы, зависящие от природы набухающего вещества и растворителя.

Контракция, как и теплота набухания, объясняется взаимодействием (сольватацией) вещества с растворителем, при котором происходит уплотнение системы. При набухании в воде первые ее молекулы, проникая в белки, образуют первичные гидратные слои. Эту гидратную воду часто называют *связанной* водой в отличие от *свободной*, которая поглощается после заполнения первичных гидратных слоев. В результате при малых степенях набухания наблюдается наибольшее изменение объема системы, как и теплоты набухания.

Вторая стадия набухания происходит практически без изменения интегральной теплоты набухания (внутренняя энергия остается постоянной) и без контракции системы. Вторая стадия набухания обычно отличается от первой существенно бо́льшим поглощением жидкости. Например, на первой стадии желатин поглощает около 50 % связанной воды, а вообще этот белок может поглотить до 2000 % воды (от сухой массы).

При набухании растет энтропия, благодаря чему и происходит переход набухания в растворение, а также обеспечивается устойчивость системы.

К факторам, влияющим на набухание и растворение, относятся температура, давление, природа растворителя. Способствует растворению диссоциация функциональных групп частиц в системе. У амфотерных электролитов степень набухания и растворимость зависят от pH раствора. Наименьшее набухание и растворимость отмечают в изоэлектрической точке. Выше и ниже этой точки на-

бухание и растворимость увеличиваются; заряжение макромолекул приводит к расталкиванию одноименных заряженных частиц, что способствует набуханию. Значительное влияние на набухание оказывает присутствие неорганических электролитов (нейтральных солей).

Если в раствор белков ввести какую-либо нейтральную соль [$(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, NaCl], то они выпадают в осадок; этот процесс осаждения белков получил название *высаливания* белков.

Механизм высаливания состоит в том, что анионы и катионы вводимой в раствор белка соли, имеющие достаточно большие электростатические заряды, интенсивно гидратируются диполями воды. Между гидрофильной поверхностью белковой молекулы и ионами соли развивается конкуренция за захват молекул воды (рис. 20). Более мощные электростатические силы соли снимают гидратную оболочку с поверхности белковой молекулы. Лишенные гидратных оболочек белковые молекулы при броуновском движении сталкиваются между собой, агрегируются и, в конечном счете, выпадают в осадок. При внесении нейтральной соли снижается также диэлектрическая проницаемость воды.

Некоторые органические растворители (этанол, ацетон, пропанол, изопропанол) также осаждают белки из водных растворов, поскольку их гидратная оболочка прочнее, чем у белков.

Высаливание нашло широкое применение при выделении и фракционировании белков. В основу этой операции положены

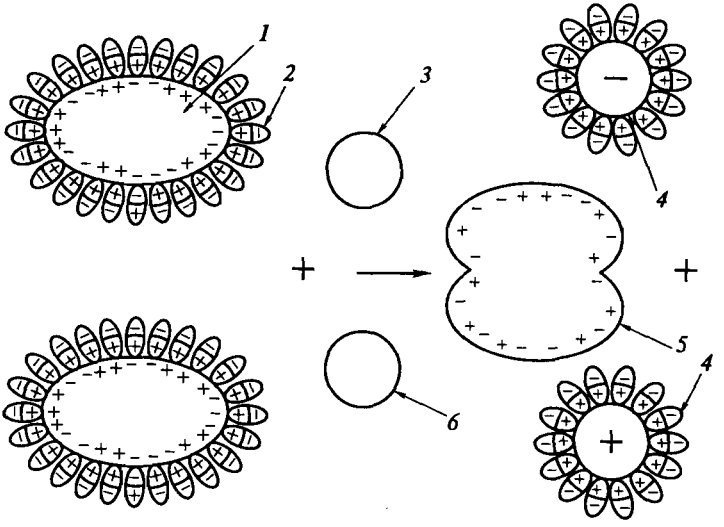


Рис. 20. Дегидрация и высаливание белков из водных растворов:

1 — гидратированная белковая молекула; *2* — диполи воды; *3, 6* — ионы нейтральной соли; *4* — гидрат-ионы; *5* — агрегат белка

различия в размерах гидратной оболочки: чем плотнее электрические заряды на поверхности белковой молекулы, тем больше потребуется нейтральной соли для осаждения данного белка. Таким образом, внося в раствор, содержащий смесь различных белков, порционно все более возрастающее количество нейтральной соли, разделяют белки на отдельные фракции. Наиболее часто употребляемой солью является сульфат аммония из-за его высокой растворимости в воде и отсутствия разрушающего действия на большинство белков, а на некоторые белки он оказывает даже стабилизирующее действие. Обычно при фракционировании сульфатом аммония все операции проводят при комнатной температуре; чаще для того чтобы не увеличивать объем, к белковому раствору добавляют твердую соль. При осаждении белков сульфатом аммония рекомендуется сделать выдержку не менее 15 мин, а если возможно, то и больше, прежде чем проводить центрифугирование, в противном случае не будет достигнуто хорошее разделение фракций. После того как первая фракция отцентрифугирована, продолжают добавление соли в раствор. Осадок растворяют в минимальном объеме воды или буфера. В полученном растворе белка определяют его удельную активность (например, ферментативную), представляющую собой активность, приходящуюся на 1 $см^3$ раствора, 1 мг или 1 г белка.

На фракционирование существенное влияние оказывает величина pH: она должна быть близка к изоэлектрической точке белка (pI). Большое влияние оказывают сопутствующие вещества, которые очень часто образуют с белками комплексы, поэтому в каждом конкретном случае количество добавляемой соли должно определяться экспериментально. На расход соли влияет также концентрация белка в растворе.

Вместо фракционного осаждения белков возрастающими концентрациями соли можно использовать фракционное растворение белков растворами со снижающимися концентрациями соли. При этом вначале с помощью высокой концентрации соли осаждают все белки, а затем полученный осадок последовательно экстрагируют растворами с постепенно снижающимися концентрациями соли.

Выделение и фракционирование белков органическими растворителями применяют или как самостоятельную операцию, или при более глубокой очистке исследуемого белка после фракционирования солью. Эффективность растворителя определяется экспериментально. Для более быстрого выпадения белка и получения компактного осадка его раствор должен содержать небольшое количество электролита; предпочтительно, чтобы какой-либо из его ионов оказывал стабилизирующее действие на выделяемый белок. Поскольку многие белки при контакте с органическими растворителями подвергаются денатурации (см. ниже), фракционирование необходимо проводить при низких температурах, близких к температуре замерзания смеси растворителя с водой.

1.4.3. ДЕНАТУРАЦИЯ БЕЛКОВ

Нативная (естественная) конформация глобулярного белка, обладая высокой лабильностью, подвержена изменениям под действием жестких физико-химических факторов среды. Эти изменения получили название *денатурация* (свертывание) белка. Денатурация — характернейший признак белков, она является следствием нарушения уникальной конформации (вторичной, третичной, четвертичной структур) нативного белка с сохранением его первичной структуры. Типичным примером денатурации является свертывание яичного альбумина при варке яиц. При денатурации белок теряет свои нативные физические, химические свойства и биологическую функцию. Полипептидная цепь при этом развертывается и превращается в беспорядочный, хаотический клубок (рис. 21).

При переходе белковой глобулы в хаотический клубок разрушается гидратная оболочка, маскировавшая гидрофобную часть глобулы; белок из гидрофильного состояния переходит в гидрофобное, в котором его молекулы могут оставаться в растворе только при наличии какого-либо стабилизирующего фактора, например электрического заряда. В противном случае при броуновском движении молекулы белка, сталкиваясь, агрегируются и в виде хлопьев выпадают в осадок. При денатурации изменяется оптическая активность белков, увеличивается реакционная способность химических групп, ранее экранированных внутри глобулы; денатурированные белки дают более интенсивные цветные реакции. На изменение расположения пептидных цепей в ходе денатурации указывает увеличение двойного лучепреломления в потоке, повышение вязкости, изоэлектрическая точка денатурированного белка сдвигается в сторону более высоких значений pH. В изоэлектрической точке денатурация протекает медленнее и ускоряется в кислых и щелочных растворах.

Факторы, вызывающие денатурацию белков, можно подразделить на *физические* и *химические*. К физическим факторам относятся нагревание, механическое перемешивание, ультразвук, ультрафиолетовые и ионизирующие лучи; к химическим — кислоты, щелочи, соли тяжелых металлов, мочевина, таннин, трихлоруксусная кислота, гуанидин.



Рис. 21. Денатурация белка

Тепловая денатурация является одним из характерных признаков белков, однако для различных белков температура денатурации различна. Многие белки, особенно животного происхождения, термолабиль-

ны: их денатурация начинается уже при 40 °С и быстро возрастает с повышением температуры. Однако известны белки, устойчивые к нагреванию, например трипсин, химотрипсин, некоторые белки мембран. Особенно устойчивы белки термофильных микроорганизмов. Следует отметить, что компактно свернутые пептидные цепи нативного белка не разворачиваются до тех пор, пока в пространство между цепями не попадет вода. Поэтому сухие белки более устойчивы к тепловой денатурации, чем белки в растворе. По той же причине большей устойчивостью обладают концентрированные белковые растворы по сравнению с разбавленными.

Следует отметить, что очень часто тепловую денатурацию белков отождествляют с их коагуляцией. Однако эти два процесса весьма отличаются по своей физико-химической сущности. Тепловая денатурация белков является причиной их агрегации и коагуляции (выпадения в осадок). Однако денатурация не всегда приводит к коагуляции. Денатурированный белок при определенных условиях может оставаться в растворе.

Например, при нагревании раствора белка с pH, далеким от ИЭТ, до 100 °С белок не всегда коагулирует и выпадает в осадок. В этом случае денатурация белка сопровождается потерей одного фактора стабилизации раствора белка — его гидрофильности, второй же фактор стабилизации — электрический заряд — сохраняется, несущественно изменяясь, на денатурированном белке. Иное дело при высаливании белков: молекулы белка агрегируются и коагулируют (выпадают в осадок), но не денатурируются. Процесс высаливания носит обратимый характер и не затрагивает нативной конформации белка. Денатурация возникает при механическом перемешивании, сильном встряхивании белковых растворов.

Белки относятся к поверхностно-активным веществам. При механическом воздействии в растворе белка образуется пена, на поверхности пузырьков которой и развивается процесс денатурации. Ультразвуковые волны вызывают денатурацию за счет как механического воздействия, так и тепловых эффектов, выделения кислорода из воды и окислительной деградации, в частности, разрушения ароматических колец. Ультрафиолетовые и γ-лучи поглощаются ароматическими кольцами, что вызывает их деструкцию, образование радикалов и денатурацию белка.

Из химических факторов особый интерес представляет денатурирующее действие мочевины и гуанидинхлорида, на первый взгляд, казалось бы, нейтральных к белкам веществ. Мочевина не проявляет ни кислотных, ни основных свойств, не обладает токсичностью и поверхностной активностью. Однако в высоких концентрациях (6—8 моль/дм^3) при комнатной температуре она вызывает денатурацию белков. Денатурирующее действие мочевины связано с наличием в ней структуры —CO—NH—, способной к образованию водородной связи; мочевина конкурирует с пептидными группами за образование водородных связей. Ее молекулы вклинивают-

ся между тесно свернутыми пептидными цепями, разрушают гидратную оболочку, вторичную и третичную структуры белковой глобулы; мочевина вызывает диссоциацию белков с четвертичной структурой на субъединицы с последующей их денатурацией.

Аналогичное денатурирующее действие проявляет гуанидинхлорид.

Весьма эффективными химическими агентами денатурации белков являются кислоты и щелочи. Многие белки денатурируют при значениях pH ниже 2 или выше 12. В этом случае денатурация является следствием предварительных ионизационных процессов, глубоко затрагивающих электростатические взаимодействия в белковой молекуле. При пограничных значениях pH нарушатся ион-ионные взаимодействия, например $-COO^{-}...H_3N^{+}-$ (превращения $-COO^{-}$ в $-COOH$ при низких значениях pH и $H_3N^{+}-$ в NH_2- при высоких); такие же изменения происходят при разрушении солевых мостиков, образованных катионами металлов. При низких значениях pH положительно заряженные ионогенные группы вследствие электростатических сил отталкивания вызывают развертывание полипептидных цепей; при высоких значениях pH это развертывание происходит благодаря взаимному отталкиванию отрицательно заряженных групп. При нейтрализации растворов белок возвращается в амфотерное состояние, но укладка полипептидной цепи в большинстве случаев бывает иной, чем в нативном белке.

Соли тяжелых металлов, трихлоруксусная кислота, таннин уже в небольших концентрациях вызывают денатурацию белков, образуя с ними нерастворимые комплексы.

И наконец, некоторые химические соединения оказывают на белки защитное действие. Так, денатурация тормозится концентрированными растворами глицерина, глюкозы и других сахаров, что связано, видимо, с их адсорбцией на глобулах белков и образованием крупных гидрофильных комплексов.

Процесс денатурации белков играет большую роль в технологии пищевых продуктов при их тепловой обработке. Формирование мякиша хлеба, варка сусла с хмелем, обработка свекловичной стружки горячей водой, бланшировка плодов и овощей крутым кипятком или острым паром, кипячение молока, кулинарная обработка мясных и рыбных продуктов связаны с денатурацией белков.

Из всех факторов, вызывающих денатурацию белков, наибольший научный и практический интерес имеют температура и концентрация H^{+}-ионов: несмотря на сложность перехода нативного белка в денатурированное состояние под действием этих факторов, в конечном счете в акте денатурации принимает участие молекула белка и именно только в ней происходят изменения специфической конформации. В таком случае денатурацию можно представить как *мономолекулярную реакцию*. Для многих белков ус-

тановлено, что денатурация под действием температуры и H^+-ионов является реакцией первого порядка и описывается уравнением

$$K = \frac{2{,}303}{\tau} \lg \frac{[N]}{[N]-[D]},$$

где K — константа скорости денатурации; [N], [D] — концентрация нативного и денатурированного белка соответственно; τ — продолжительность денатурации.

Следует отметить, что денатурационные изменения на первых этапах могут иметь обратимый характер, когда дезагрегация пространственной структуры молекулы белка не зашла слишком далеко. Однако обычно вслед за обратимой стадией процесса наступают более глубокие изменения структуры, имеющие необратимый характер. Необратимая денатурация имеет место обычно у белков с большой молекулярной массой, поскольку полное восстановление каждой мельчайшей детали первоначальной структуры большой макромолекулы белка маловероятно. При использовании мягких методов денатурации (температура 40—50 °С, pH 3—4, малое время воздействия) в случае низкомолекулярных белков (молекулярная масса 15 000—30 000) возможна почти полная *ренатурация*, т. е. возвращение к нативному состоянию с полным восстановлением в белке биологической активности. Однако в большинстве случаев денатурация является необратимым процессом, ренатурация же представляется как исключение.

С точки зрения кинетики реакций равновесие между нативным и денатурированным белком можно рассматривать как результат прямой реакции N → D и обратной реакции D → N. Если константа скорости денатурации K_1, константа скорости ренатурации K_2, то равновесие может выразиться уравнением

$$K_1[N] = K_2[D].$$

Константа равновесия определяется отношением

$$K = K_1/K_2.$$

Отношение [D]/[N] и, следовательно, величина K зависят от температуры или от величины pH. С повышением температуры или концентрации H^+-ионов K_1 возрастает сильно, а K_2 — лишь незначительно, так что K увеличивается и равновесие $N \rightleftarrows D$ сдвигается вправо.

Используя принципы термодинамики, энергетику обратимой реакции (замкнутой равновесной системы) можно выразить количественно, рассчитав истинные термодинамические характеристики. В соответствии со вторым законом термодинамики для обратимой денатурации можно применить уравнение

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

где ΔH — изменение теплоты денатурации (энтальпия), точнее, разность теплосодержаний системы до и после денатурации; ΔG — свободная энергия денатурации; $T\Delta S$ — связанная энергия; T — абсолютная температура; ΔS — энтропия денатурации, характеризующая интенсивность перехода свободной энергии в связанную.

Энтальпия может быть рассчитана из констант обратимой реакции K_1 и K_2, измеренных соответственно при двух различных температурах T_1 и T_2 , по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta H = 2{,}303R \lg \frac{K_1}{K_2} \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right),$$

где R — газовая постоянная.

Повторяем, такой метод расчета возможен только в случае обратимого равновесия между нативным и денатурированным белками.

По константе равновесия K можно рассчитать изменение свободной энергии:

$$\Delta G^0 = -2{,}303RT \lg K,$$

где ΔG^0 — изменение стандартной свободной энергии, т. е. разность между свободной энергией системы, содержащей все реагирующие вещества в концентрациях 1 моль/л, и свободной энергией той же системы, приведенной в состояние равновесия.

Обычно принято считать, что реакция идет слева направо, поэтому ΔG^0 для реакции $N \rightleftarrows D$ — это свободная энергия превращения нативного белка в денатурированный в стационарном состоянии, когда [N] = [D] и $\Delta G^0 = 0$. Если превращение N в D приближает систему к равновесному состоянию, в котором [D]/[N] = K, то K должно быть больше 1,0; в этом случае $\lg K$ положителен, а величина ΔG^0 отрицательна. Наоборот, если K меньше 1,0, то реакция отдаляет систему от равновесного состояния и ΔG^0 — положительная величина, поскольку $\lg K$ имеет отрицательное значение.

Из уравнения $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$ следует, что ΔG^0 отрицательна в двух случаях: 1) если ΔH отрицательна и по абсолютной величине больше, чем $T\Delta S$, а ΔS является положительной или небольшой отрицательной величиной; 2) если ΔH — положительна, а ΔS положительна и велика.

Классическим примером обратимой денатурации является денатурация низкомолекулярных белков трипсина и химотрипсиногена. Термодинамическая характеристика их денатурации представлена в табл. 4.

4. Термодинамические параметры обратимой денатурации трипсина и химотрипсиногена при 50 °С

Белок	ΔG, Дж/моль	ΔH, Дж/моль	ΔS, Дж/град
Трипсин	–5100	270000	850
Химотрипсиноген	–4800	398400	1260

Для обычных биохимических реакций ΔG лежит в пределах $-(4...7) \cdot 10^4$ Дж/моль. Большие положительные значения ΔH и ΔS денатурации означают отрицательный тепловой эффект денатурации, которая, таким образом, является эндотермическим процессом. По своей физико-химической сущности денатурация белков аналогична таянию льда. Рост энтальпии (теплосодержания) ($\Delta H > 0$) в денатурированном белке по сравнению с нативным объясняется затратой энергии на разрушение многих водородных и других типов связей и взаимодействий. Большие и положительные значения ΔS (т. е. рост энтропии) свидетельствуют о том, что тепловая энергия вызывает развертывание полипептидных цепей, компактно уложенных в белковой глобуле, усиливает интенсивность внутримолекулярных движений и тем самым хаотичность и случайность расположения отдельных полипептидных звеньев относительно друг друга. Все это приводит к потере специфической функции белка.

Следует отметить, что число водородных связей, разрушенных при денатурации, можно ориентировочно определить путем деления величины ΔH на 6000—8000 Дж/моль (приближенное значение энергии водородной связи белковой молекулы в водном растворе). Полученные числа порядка нескольких десятков связей обычно составляют 5—25 % общего числа этих связей в белковой молекуле.

В случае необратимой денатурации определить истинные термодинамические характеристики невозможно. Однако, воспользовавшись теорией переходного (активированного) комплекса, можно дать термодинамический анализ кинетики денатурации. Согласно этой теории в любом необратимом процессе молекула, прежде чем вступить в реакцию, принимает такую конфигурацию, при которой она способна достигнуть энергетического барьера, необходимого для осуществления этой реакции. Достигнув его и обладая максимальной энергией, обычная молекула переходит в активированный неустойчивый комплекс, который может либо вернуться в исходное состояние, либо превратиться в продукты реакции. В реакционной системе между состоянием активированным и нормальным возникает непрерывный равновесный переход, причем это динамическое равновесие имеет место и тогда, когда вся система в целом не находится в равновесии.

В соответствии с этим представлением необратимую денатурацию белков можно представить так:

$$N \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} P \xrightarrow{K} D,$$

где P — переходный (активированный) комплекс; K_1 — константа скорости перехода N в P; K — константа денатурации, которую можно определить из уравнения для равновесного состояния

$$K_1[N] = K_{-1}[P], \qquad \text{или} \qquad \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[P]}{[N]} = K^{\neq},$$

где $K^{\neq}$ — константа равновесия системы $N \rightleftarrows P$.

По теории переходного комплекса константа скорости денатурации белка может быть выражена как

$$K = K^{\neq}\frac{RT}{h},$$

где R — постоянная Больцмана; T — температура; h — постоянная Планка. Выражение представляет собой универсальную частоту перехода активированного комплекса через энергетический барьер.

Из него можно найти $K^{\neq}$ и по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ рассчитать $\Delta G^{\neq}$ активированного комплекса.

Теплосодержание активированного комплекса находят по уравнению

$$\Delta H^{\neq} = E_{\text{акт}} - RT,$$

где $E_{\text{акт}}$ — энергия активации, рассчитываемая по уравнению Аррениуса

$$E_{\text{акт}} = 2{,}303 \lg\left(\frac{K_1}{K_2}\right)\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2},$$

где K_1 и K_2 — константы скорости денатурации при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Термодинамические характеристики кинетики денатурации яичного альбумина и α-амилазы представлены в табл. 5.

5. Термодинамические характеристики кинетики денатурации яичного альбумина и α-амилазы

Условия денатурации	K, $с^{-1}$	$\Delta G^{\neq}$, Дж/моль	$\Delta H^{\neq}$, Дж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/моль
Яичный альбумин				
70 °C, pH 5,0	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$	94800	528400	1200
α-Амилаза:				
50 °C, pH 6,0	—	74200	288300	651
50 °C, pH 4,0		66300	155000	288

1.4.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВ

Подобно аминокислотам, белки в водных растворах несут электрический заряд, который представляет собой один из важнейших факторов, обусловливающих устойчивость белковых растворов. Чтобы понять сущность стабилизирующего действия электрического заряда, белковый раствор можно представить как рой белковых молекул (глобул), совершающих броуновское движение; при случайных столкновениях этих молекул они не могут контактировать между собой, поскольку при сближении молекул развиваются кулоновские силы отталкивания, предотвращающие их агрегацию.

Белки — амфотерные полиэлектролиты, т. е., подобно аминокислотам, они обладают кислотными и основными свойствами. Эти свойства белка обусловлены электрохимической природой R-радикалов аминокислот, входящих в состав белка. Поскольку бóльшая часть ионогенных и полярных R-групп находится на поверхности белковой глобулы, то именно они определяют кислотно-основные (амфотерные) свойства и заряд белковой молекулы. Кислотные свойства белку придают аспарагиновая и глутаминовая аминокислоты, диссоциация их карбоксильных групп является источником отрицательных электрических зарядов на поверхности белковой молекулы. Основные свойства белку придают лизин, аргинин, гистидин, способные к протонированию и к созданию на поверхности белковой молекулы положительных зарядов. В амфотерную природу белковой молекулы вносят вклад (хотя и несущественный) ее N- и C-концевые аминокислоты. Слабая диссоциация SH-групп цистеина и OH-групп тирозина весьма несущественно влияют на амфотерность белков. В целом, чем больше аминокислот кислотного характера содержится в белке, тем сильнее выражены его кислотные свойства, тем выше суммарная плотность отрицательного заряда, а чем больше аминокислот основного характера, тем ярче проявляются основные свойства белка и выше плотность положительных зарядов на его молекуле. Однако следует отметить, что значение pK радикалов аминокислот колеблется в довольно широких пределах (табл. 6).

6. Значения pK функциональных групп в белках

Функциональные группы	pK
α-COOH	1,5—3,0
γ-COOH	2,0—4,0
Имидазольная группа	5,5—7,5
SH-группа цистеина	8,0—9,0
OH-группа тирозина	9,0—10,0
α-NH_2-группа	10,0—11,0
ε-NH_2-группа лизина	11,0—12,5

Из табл. 6 видно, что величины pK нижерасположенных групп перекрывают величины pK вышерасположенных групп. Такой широкий диапазон колебаний pK отдельных функциональных групп связан с топологией отдельных групп, их взаимодействием; рядом расположенные кислотные и основные группы, взаимодействуя между собой, будут способствовать снижению pK кислотной группы и возрастанию pK основной группы.

Амфотерная природа белков обусловливает определенную буферность их растворов. Однако при физиологических значениях pH она невелика. Исключение составляют белки, содержащие много гистидина, так как только боковые имидазольные группы гистидина обладают буферными свойствами в интервале значений pH, близких к физиологическим. Таких белков мало; к ним относится, например гемоглобин животных, содержащий 8 % гистидина, обусловливающего высокую внутриклеточную буферность в эритроцитах, поддерживая pH крови на постоянном уровне.

Суммарный заряд белковой молекулы определяется соотношением в ней кислотных и основных радикалов аминокислот и величиной их pK_a. Если в белке кислотные аминокислоты преобладают над основными, то в целом молекула белка электроотрицательна, т. е. находится в форме полианиона; и наоборот, если преобладают основные аминокислоты, — в форме поликатиона.

Амфотерный характер белков особенно ярко проявляется при изменении pH белкового раствора. В кислой среде в результате высокой концентрации H^+-ионов идет подавление кислотной диссоциации карбоксильных групп и интенсивное протонирование NH_2-, NH-, имидазольных групп, при этом суммарный заряд белковой молекулы будет положителен; в щелочной среде при избытке OH-ионов будет наблюдаться обратная картина: интенсивная диссоциация карбоксильных групп и депротонирование основных групп — суммарный заряд отрицателен. Естественно, что каждый белок при каком-то определенном значении pH будет иметь суммарный электрический заряд, равный нулю; такое состояние белка называется *изоэлектрическим состоянием*, а величина pH, обусловливающая это состояние, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ). В этой точке белок не обладает подвижностью в электрическом поле, имеет наименьшую растворимость в воде; белковые растворы обладают минимальной устойчивостью и минимальным осмотическим давлением. ИЭТ каждого белка определяется соотношением кислотных и основных групп, величиной их pK: чем больше это соотношение и ниже величина pK групп, тем ниже ИЭТ белка. У кислых белков ИЭТ < 7, у нейтральных около 7, а у основных > 7; при pH < ИЭТ белок будет находиться в форме поликатиона, при pH > ИЭТ — в форме полианиона, в ИЭТ — в форме амфотерного полиона (цвиттер-поли-

иона). ИЭТ большинства белков клеток животных, растений, микроорганизмов лежит в пределах 5,5—6,0, а внутриклеточная величина pH находится при 7,0—7,2 (физиологическое значение pH). Следовательно, клеточные белки имеют в общем отрицательный заряд, который уравновешивается неорганическими катионами.

Поскольку каждый белок в водных или буферных растворах имеет свой суммарный заряд определенной величины, это свойство белков нашло широкое применение для их разделения методом *электрофореза*. Он основан на передвижении заряженной частицы в электрическом поле. Движение ее происходит в жидкой среде, которая удерживается инертным твердым носителем, например, полоской бумаги, гелевой пленкой из крахмала, опарой, полиакриламидами, декстраном, ацетатом целлюлозы, что позволяет существенно снизить диффузию фракционируемых белков в отличие от электрофореза в водной среде. Жидкость служит проводящей средой для электрического поля, когда к ней приложено внешнее напряжение. Подвижность заряженной молекулы в электрическом поле называется *электрофоретической подвижностью*. При постоянном приложении напряжения движение заряженной молекулы определяется отношением заряда к ее размеру:

$$\mu = f\frac{Q}{\tau},$$

где Q — суммарный заряд белковой молекулы; τ — радиус молекулы.

С увеличением этого отношения подвижность частицы растет. Если взять смесь различных заряженных молекул, у которых размеры не слишком отличаются друг от друга, μ меняется пропорционально заряду.

В разделении белков наибольшее распространение получил электрофорез в *полиакриламидном геле* (ПААГ), который применяется для разделения, очистки, оценки чистоты и определения молекулярной массы. Гель полиакриламидной матрицы в виде однородного тонкого слоя (а не гранул) можно сформировать между двумя пластмассовыми пластинками или же заполнить этим гелем трубочки. Структура полиакриламида сшита поперечными связями, благодаря чему этот материал имеет развитую пористость.

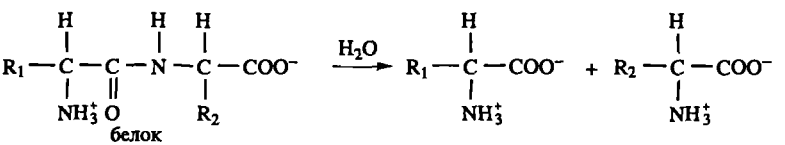
Таким образом, частицы, двигаясь через тонкий слой, распределяются в соответствии с соотношением Q/τ. Простота и быстрота приготовления геля, высокая чувствительность метода, отсутствие повреждения нестойких белковых молекул (что часто сопутствует другим экспериментальным методам), возможность с хорошей эффективностью разделять сложные смеси на индивидуальные компоненты — несомненные преимущества электрофореза в ПААГ.

Одним из распространенных приемов в электрофорезе с использованием ПААГ является предварительная обработка образца белка (чистого или смеси) *додецилсульфатом натрия* перед нанесением образца на гель, что позволяет разделить белки по величине поверхностного заряда.

1.4.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВ

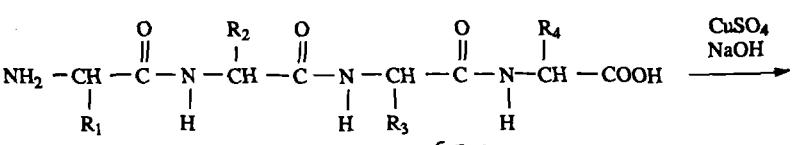
Пептиды, как и другие органические соединения, вступают в химические реакции благодаря наличию в них функциональных групп — свободных амино- и карбоксильных, R-групп. Многие из этих реакций легли в основу количественного и качественного анализа белков.

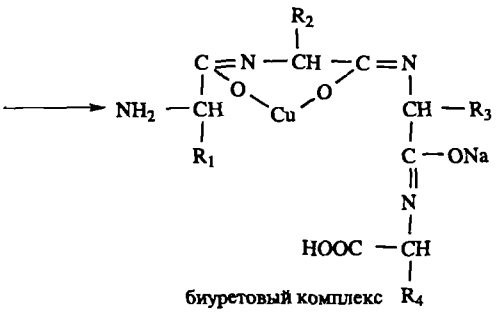
В результате кипячения растворов белков в присутствии сильной кислоты или щелочи пептидные связи подвергаются гидролизу, в результате чего образуются свободные аминокислоты. Пептидные связи могут быть гидролизованы также под действием протеолитических ферментов:



Продуктами реакции в случае использования кислот или щелочей являются аминокислоты независимо от их набора и последовательности соединения в цепях. При использовании протеолитических ферментов расщепление пептидных связей происходит избирательно в соответствии со специфичностью конкретного фермента. Результатом такого гидролиза является смесь аминокислот и пептидов. Способность пептидной связи к расщеплению с участием воды нашло широкое применение в пищевой технологии, в практике анализа химической структуры белков. По типу гидролитического расщепления происходит превращение белков в желудочно-кишечном тракте в процессе пищеварения животных организмов и т. д.

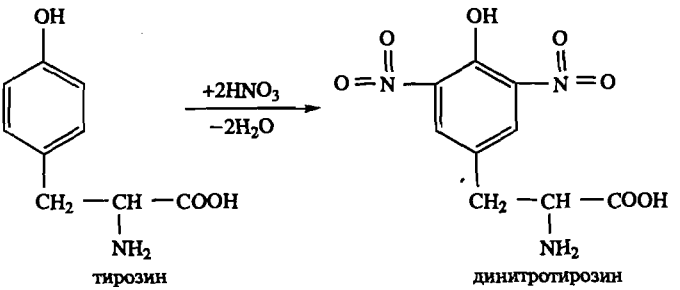
Пептидная связь реагирует с солями меди в присутствии щелочи с образованием окрашенного биуретового комплекса:





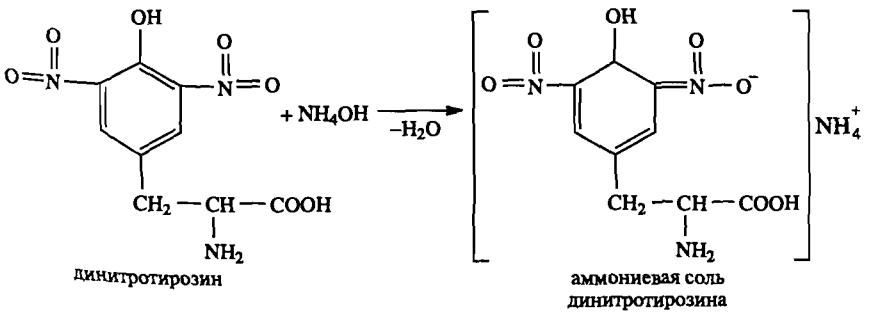
Биуретовая реакция широко используется в лабораторной практике количественного и качественного анализа белков.

В анализе белков нашли применение и другие качественные реакции, например желтое окрашивание при нагревании с крепкой азотной кислотой, которое при последующем подщелачивании переходит в оранжевое. Такую реакцию дают белки и пептиды, содержащие в структуре циклические аминокислоты (фенилаланин, тирозин, триптофан). Продукты реакции — нитропроизводные циклических аминокислот — образуются по схеме

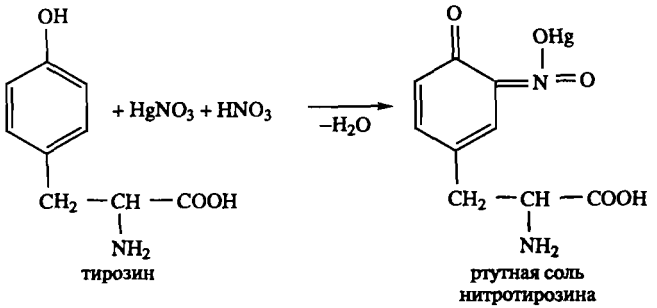


Эта реакция получила название *ксантопротеиновой.*

При добавлении щелочей нитропроизводные циклических кислот переходят в соответствующие аммониевые соли:



Белки, содержащие в своей структуре тирозин, взаимодействуют с реактивом Миллона (раствор ртути в азотной кислоте, содержащей азотистую кислоту). При этом выпадает осадок коричнево-красного цвета:



1.5. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ БЕЛКОВ

Отдельно взятый белок как вещество с определенным химическим строением выполняет одну узко специализированную функцию и лишь в отдельных случаях несколько, как правило, взаимосвязанных функций. Та или иная белковая молекула имеет строго определенный генетически закодированный аминокислотный состав, специфические физико-химические свойства и строго определенную специфическую биологическую функцию в живой клетке, что обусловливает определенное целевое назначение белка и строжайшую молекулярную экономию в обмене веществ организма. Например, генетическую функцию в организме выполняют только нуклеиновые кислоты, структура которых приспособлена для хранения и воспроизведения генетической программы.

Строгая специфичность биологических функций белков явилась основой создания в живой клетке стройной гармонии обмена веществ. Ни один класс биологически активных веществ не наделен такими свойствами, как белки. Ни одна биологическая реакция в организме человека не протекает без прямого или косвенного участия белков.

Поскольку обмен веществ в организме представляет собой совокупность огромного числа биохимических реакций и в этих реакциях, а также в организации различных надмолекулярных структур принимают участие белки, трудно дать исчерпывающее описание всех их биологических функций. Перечислим лишь главные из них.

Ферментативная (каталитическая) функция. Без нее не протекает ни одна биохимическая реакция в живой клетке. Ферменты — самый разнообразный по своей специфике функционированный тип белков. Синтез и распад веществ, регуляция химических процессов, перенос химических групп и электронов от одного веще-

ства к другому осуществляется с помощью этих специфических белков. В настоящее время открыто около 3000 различных ферментов, каждый из которых служит катализатором определенной химической реакции. На примере ферментов мы убеждаемся, сколь многосторонни специфические биологические функции белков и какие громадные биологические возможности таит в себе белковая молекула. α-Амилаза, например, гидролизует крахмал (важнейшая реакция в пищевой технологии); пепсин (важнейший фермент пищеварения) гидролизует белки; цитохромоксидаза (важнейший фермент биоэнергетики живой клетки) переносит электроны на кислород; аминотрансфераза (важнейший фермент в обмене белков) переносит аминогруппу от одного вещества к другому.

Гормональная функция. Обеспечивает регулирование обмена веществ внутри клетки и интеграцию обмена веществ в разных клетках целого организма, например, гормон инсулин регулирует углеводный, белковый, жировой обмены.

Транспортная функция. Осуществляет связывание и транспорт веществ между тканями и через мембраны. К таким белкам относятся липопротеины, переносящие липиды между тканями; миоглобин, переносящий кислород в мышечной ткани; гемоглобин (источник свободной химической энергии), связывающий кислород воздуха при прохождении воздуха через легкие и доставляющий его к периферическим тканям, где идет окисление компонентов пищи; пермеазы, связывающие глюкозу, аминокислоты и другие пищевые вещества и переносящие их через мембраны внутрь клеток.

Химико-механическая (сократительная) функция. Удивительная функция белков, преобразующая свободную химическую энергию в механическую работу, человеческая инженерная мысль еще не изобрела подобной трансформирующей машины. К этим белкам относятся белки мышечной ткани: миозин, содержащийся в нитях, закрепленных в элементарных мышечных волокнах — миофибриллах, и актин, содержащийся в движущихся миофибриллах. Эти два белка играют большую роль в последующем окоченении мышечной ткани после убоя животных.

Структурная функция. Эту функцию выполняют белки, участвующие в построении различных мембран (плазматических, митохондриальных). К ним относятся также белки, обеспечивающие прочность опорных тканей: коллаген — структурный элемент опорного каркаса костной ткани, хрящей, сухожилий — имеет очень высокую прочность на разрыв, выделанная кожа представляет собой почти чистый коллаген; кератин — структурная основа шерсти, волос, перьев, копыт, рогов; эластин — белок, способный растягиваться в двух измерениях.

Защитная функция. Эту функцию выполняют белки, которые предохраняют организм от разрушения извне или способствуют его выживанию при повреждении, например:

токсины, вырабатываемые растениями, защищают последние от поедания животными, а токсины насекомых (пчела) или некоторых позвоночных (жаба, ядовитые рыбы) защищают их от нападения врагов;

структурные белки, входя в состав оболочек вирусов, клеток и организмов, т. е. кожи, шерсти, панциря, выполняют еще и функцию защиты от неблагоприятного воздействия внешней среды или от находящихся в ней организмов;

большая группа белков, защищающая поврежденные кровеносные сосуды путем свертывания крови и образования кровяного сгустка;

высшие позвоночные в ответ на проникновение в их организм чужеродных белков, других высокомолекулярных соединений, вирусов, клеток, называемых *антигенами*, способны синтезировать специальные белки иммунной защиты, называемые *антителами*, которые с высокой специфичностью связываются с антигенами и нейтрализуют их;

кроме антител некоторые клетки высших позвоночных в ответ на проникновение какого-либо вида вирусов в организм способны в течение суток или двух синтезировать специальные белки, называемые *интерферонами*, которые, связываясь со здоровыми клетками, защищают их от заражения этим же или другим видом вирусов.

Резервная функция. Использование белков в качестве запасных материалов для питания развивающихся клеток. К ним относятся проламины, глютелины — белки хлебных культур; альбумин — яичный белок, используемый для развития зародыша; казеин молока — белок, используемый для кормления новорожденных млекопитающих.

Резервные белки являются важнейшими компонентами растительной и животной пищи.

Специальные функции. Среди белков со специальными функциями следует выделить, например, рецепторные белки, обеспечивающие передачу импульсов между нервными клетками или передачу восприятия света; белки, предохраняющие кровь рыб, обитающих в холодных морях, от замерзания и др.

1.6. КЛАССИФИКАЦИЯ БЕЛКОВ

В связи с огромным разнообразием белков, различием их физических, химических свойств и биологических функций классификация и номенклатура белков разработаны далеко не полностью; строго научная классификация белков пока отсутствует. Делались попытки классифицировать белки по физико-химическим свойствам, биологическим свойствам, по химическим и структурным признакам. Однако они не увенчались успехом, поскольку такие односторонние подходы не могли дать исчерпывающую характе-

ристику той или иной группы белков. В самом деле, структура молекул различных белков во всех деталях до сих пор еще неизвестна, вследствие чего пока нельзя провести классификацию белков на основании их химического строения, как это принято в органической химии. Не представляется возможным дать достаточно обоснованную классификацию по их функции в организме. Действительно, некоторые сложные белки (гемоглобин, каталаза, цитохромы) близки по химическому строению небелкового компонента — гема, но выполняют совершенно различные функции. В то же время огромное разнообразие функций белков в принципе само по себе не может служить основой для их классификации.

Систематизация и номенклатура белков, за исключением белков, обладающих ферментативной активностью, не существуют. Название белков дают по случайным признакам, учитывая преимущественно источник выделения или какие-либо особенности химического состава, конфигурации молекул.

На сегодняшний день наиболее удачной следует считать классификацию по структурным признакам с определенным сочетанием характерных физико-химических свойств белков. На основании такого подхода класс белковых веществ подразделяется на две большие группы: *протеины* (просто белки), в состав которых входят только остатки аминокислот, и *протеиды* (сложные белки) — соединение просто белка с каким-либо веществом небелковой природы — *простетической группы*. Протеины и протеиды в свою очередь делятся на ряд подгрупп.

Протеины. Это группа простых белков. К ней относятся альбумины, глобулины, проламины, глютелины, гистоны, протамины, протеноиды. В основу классификации протеинов положены их растворимость в специфическом растворителе и некоторые химические признаки (основность, кислотность). По своим функциям протеины весьма разнообразны. Некоторые из них играют роль запасных белков и служат питательными веществами для растущих тканей; большая группа этих белков (ферменты, гормоны, антитела) наделена биологической активностью. Протеины — важнейшие компоненты пищевых продуктов.

Альбумины и глобулины. В растительных и животных клетках эти белки всегда встречаются совместно, но отличаются по растворимости. *Альбумины* — это водорастворимые белки; хорошо изучены. Они встречаются во всех животных и растительных объектах. Альбумины обладают высокой гидрофильностью, выпадают из раствора при полном насыщении сульфатом аммония. Имеют сравнительно небольшую относительную молекулярную массу (15—70 тыс.), обладают кислотными свойствами (ИЭТ 4,7) из-за большого содержания глутаминовой кислоты, имеют высокую адсорбционную способность: адсорбируют полярные и неполярные молекулы. При кипячении выпадают в осадок в виде сгустка денатурированного белка.

Типичным представителем подгруппы альбуминов является белок куриного яйца — *овальбумин*, составляющий половину массы белков куриного яйца. Легко кристаллизуется, содержит все незаменимые аминокислоты.

Альбумин сыворотки крови также составляет больше половины сывороточных белков, относительная молекулярная масса 69 000, константа седиментации 4,6 S. Он получен в кристаллическом состоянии. В его молекуле содержится 17 остатков цистина и 1 остаток цистеина; связи внутримолекулярные. Содержит все незаменимые аминокислоты, особенно много лизина (13 %) и лейцина (12 %).

В молочной сыворотке содержится *лактальбумин*, относительная молекулярная масса 16 300. Он также получен в кристаллическом виде. При 100 °С он сохраняет нативные свойства в течение 10 мин. Пептидная цепь лактальбумина содержит 4 внутримолекулярные дисульфидные связи и имеет на С-конце аминокислотную последовательность Ile-Val-Thr-Lys-Leu, состоящую исключительно из незаменимых аминокислот.

Небольшое количество альбуминов находится также в зеленых частях растений. В зародышах пшеничного зерна содержится *лейкозин*, в семенах гороха — *леумелин*. Растительные альбумины представляют собой смеси ряда белков, отличающихся друг от друга по способности высаливаться при различных концентрациях нейтральной соли (сульфат аммония).

Глобулины имеют бóльшую молекулярную массу, чем альбумины. Нерастворимы в дистиллированной воде, растворимы в слабых солевых растворах; при извлечении глобулинов из различных объектов обычно используют теплый 2—10%-ный раствор хлорида натрия. Это слабогидратированные белки, поэтому они высаливаются уже из *полунасыщенных* растворов сульфата аммония. Отделение глобулинов от альбуминов может быть проведено путем диализа белкового раствора. В этом случае электролиты, удерживающие глобулины в растворе, проходят через полупроницаемую мембрану; по мере снижения концентрации соли в растворе глобулины выпадают в осадок, а альбумины остаются в растворе. Многие глобулины получены в кристаллическом состоянии.

Глобулины — слабокислые или нейтральные белки (ИЭТ лежит в интервале pH 6—7,3); в них аминокислот кислотного характера меньше, чем в альбуминах. При электрофорезе происходит довольно четкое разделение альбуминов и глобулинов, поскольку они обладают разной подвижностью в электрическом поле: альбумины быстрее движутся к аноду, чем глобулины. Глобулины сыворотки крови в электрическом поле распределяются на фракции α, β, γ. Фракция γ-глобулинов — это смесь различных *иммуноглобулинов* с константами седиментации 6 S и 9,5 S. Отличие γ-глобулинов от других глобулинов также в том, что их N-концевые аминокислоты различны. Так, γ-глобулины человека содержат ориентировочно один N-концевой остаток глутаминовой кислоты и один

N-концевой остаток аспарагиновой кислоты на 1 молекулу с относительной молекулярной массой 10 000. В такой молекуле, вероятно, имеется две полипептидные цепи. Поскольку молекулярная масса γ-глобулина под действием сульфгидрильных соединений уменьшается, есть основание предполагать, что γ-глобулин состоит из двух субъединиц, связанных S—S-мостиками.

Глобулины составляют бóльшую часть белков многих семян, особенно бобовых растений и масличных культур. Так, в семенах гороха и чечевицы содержится *легумин*, фасоли — *фазеолин*, конопли — *эдестин*, соевых бобов — *глицинин*.

Жмыхи подсолнечника, хлопчатника и льна состоят в основном из белка.

Из глобулинов, входящих в состав пищевых продуктов, следует отметить β-*лактоглобулин* молока, который остается в сыворотке после удаления из молока казеина. Довольно легко кристаллизуется. Молекулярная масса 38 000. Казеин разделяется электрофорезом на две фракции.

В коровьем молоке β-лактоглобулин и казеин могут присутствовать в виде ассоциатов или как отдельные белки. Оба компонента представляют собой димеры, состоящие из мономеров с относительной молекулярной массой 19 000.

Проламины и глютелины. Это запасные (резервные) белки, содержащиеся исключительно в растениях, особенно в семенах злаков (пшеница, рожь, ячмень). *Проламины* растворяются в 60—70%-ном (по объему) этаноле. При гидролизе проламины образуют большое количество пролина (отсюда и название «проламины») и глутаминовой кислоты. Наличием большого содержания пролина (неполярной аминокислоты) можно, видимо, и объяснить хорошую растворимость проламинов в этаноле. В проламинах мало лизина — незаменимой аминокислоты, на что обращено особое внимание селекционерами при выведении высоколизиновых сортов пшеницы. Наиболее характерным проламином, содержащимся в эндосперме зерна пшеницы, является *глиадин*; из зерна ячменя выделен *гордеин*, из овса — *авенин*.

Проламины не являются гомогенными белками и представляют собой смесь различных белков со сходными свойствами, но различной молекулярной массы. Глиадин был разделен на две фракции с ИЭТ соответственно при pH 5 и 7.

Проламины малорастворимы в воде, но их соли с кислотами и щелочами растворяются в ней весьма интенсивно.

Глютелины находятся, как правило, совместно с проламинами, не растворяются ни в солевых растворах, ни в спирте, но экстрагируются из размолотого зерна разбавленными кислотами или гидроксидами щелочных металлов; особенно легко переходят в раствор при действии 0,2%-ных (по массе) растворов щелочей. Они также не являются гомогенными белками, а представляют собой смеси разных белков со сходными свойствами.

Хорошо исследованными глютелинами являются *глютенин* пшеницы, *оризинин* риса.

В технологии хлебопечения при переработке пшеничной муки особо важную роль играет комплекс двух белков — глютенина и глиадина, известный под названием *клейковины*. Клейковина, придающая тесту характерную консистенцию, может быть выделена из муки в виде клейкой массы путем постепенного отмывания зерен крахмала, отрубевидных частиц и основной массы водорастворимых веществ муки из кусочка теста медленным потоком воды. Оба компонента клейковины можно получить отдельно: глиадин — экстракцией 70%-ным (по объему) этанолом с последующей отгонкой спирта в вакууме; глютенин — из нерастворимого осадка экстракцией разбавленной щелочью. Отмытая (сырая) клейковина представляет собой набухший гель, содержащий 200—250 % воды по отношению к массе сухих веществ. Сухие вещества клейковины в зависимости от условий, длительности и тщательности ее отмывания содержат 80—90 % белка и на 10—20 % состоят из крахмала, клетчатки, жира, липоидов, сахаров и минеральных веществ, существенно влияющих на физические и коллоидные свойства клейковины.

В зависимости от сорта пшеницы, почвенно-климатических и агротехнических условий возделывания содержание белка в зерне составляет 10—25 % (по массе), две трети которых приходится на долю глиадина и глютенина. Следует отметить, что в зародыше семени пшеницы и клетках алейронового слоя (слоя, прилегающего к семенной оболочке) белков больше, чем в эндосперме, однако они не способствуют образованию клейковины. Клейковинные белки (глиадин и глютенин) сосредоточены в эндосперме. Чем больше в процессе помола удалено зародышей и оболочек (отрубей), т. е. чем выше сортность муки, тем больше в ней глиадина и глютенина.

И все же, чем больше в зерне (муке) белков, тем выше количество отмываемой клейковины. Поэтому селекционеры, специалисты мукомольной и хлебопекарной промышленности считают содержание в зерне пшеницы белков одним из основных показателей хлебопекарных достоинств муки. Большое значение имеет и качество клейковины. По этому признаку муку подразделяют на сильную и слабую, в которых клейковина резко отличается по своим физическим свойствам. В сильной муке клейковина обладает большой упругостью, малой расплываемостью, большой сопротивляемостью растяжению; наоборот, клейковина из слабой муки обладает малой упругостью, большой расплываемостью, малым сопротивлением растяжению. Хлеб хорошего качества из такой муки получить нельзя.

Протамины и гистоны. *Протамины* — низкомолекулярные белки (относительная молекулярная масса 4000—12 000). Они обладают ярко выраженными основными свойствами из-за боль-

шого содержания аргинина (до двух третей от общего аминокислотного состава). ИЭТ протаминов лежит в щелочной зоне pH (10,5—13,5). В клетках животных организмов протамины представлены в виде поликатионных белков. Кроме аргинина протамины содержат небольшое количество моноаминокислот и пролина, в них полностью отсутствуют цистеин и цистин, а также незаменимые аминокислоты метионин, триптофан, фенилаланин.

При нейтрализации гидрохлоридов или сульфатов протаминов эквивалентным количеством щелочи образуется плотный маслянистый слой свободных протаминов. С нуклеиновыми кислотами протамины образуют прочные комплексы. Поразительно, что имея небольшую массу, протамины гетерогенны, о чем свидетельствуют определение N-концевых аминокислот, а также электрофорез и хроматография. Предполагают, что гетерогенность обусловлена заменой некоторых аминокислот в белковом обмене.

В больших количествах протамины обнаружены в молóках и икре рыб. Наиболее подробно изучены *клупеин* сельди, *сальмин* лососевых рыб.

Гистоны — тканевые белки (от греч. *histos* — ткань) животных организмов с несколько меньшей основностью, чем у протаминов; ИЭТ колеблется в пределах 8,5—11,0. Гистоны осаждают из растворов аммиаком. Относительная молекулярная масса гистонов несколько выше, чем у протаминов (11 000—24 000).

Гистоны находятся в ядрах соматических клеток, где они связаны с ДНК за счет электростатических сил: гистоны несут положительный заряд, а ДНК — отрицательный. Они содержат 20—30 % диаминомонокарбоновых аминокислот: аргинина, лизина, гистидина; триптофана содержится мало либо он вообще отсутствует; цистеин и цистин не обнаружены. Много гистонов содержится в зобной железе, эритроцитах; гистоны также выделены из растительных тканей.

Гистоны гетерогенны, о чем свидетельствуют их разделение на фракции при осаждении этанолом, а также электрофорез и хроматография на колонках с ионообменными смолами.

Основная функция гистонов — структурная и регуляторная. Структурная функция состоит в том, что гистоны участвуют в стабилизации пространственной структуры ДНК, а следовательно, хроматина и хромосом. Регуляторная функция заключается в способности блокировать передачу генетической информации от ДНК к РНК (от дезоксирибонуклеиновой кислоты к рибонуклеиновой кислоте).

Протеноиды. Это подгруппа фибриллярных белков, содержащихся в опорных тканях животных. Протеноиды нерастворимы ни в воде, ни в солевых растворах, ни в разбавленных кислотах и щелочах. В силу специфической структурной организации они практически не поддаются гидролизу протеолитическими (пищеварительными) ферментами и поэтому не могут быть использова-

ны в качестве продуктов питания. Однако, являясь важнейшими компонентами сырья для мясной и птицеперерабатывающей промышленности, протеноиды заслуживают особого внимания с точки зрения их полной переработки: либо в качестве облагороженных добавок в пищевые продукты, либо в корма животным. Протеноиды состоят из тех же аминокислот, что и обычные белки, содержат почти все незаменимые аминокислоты, являются биологически ценными белками.

Наиболее известными, хорошо исследованными протеноидами являются *коллаген* соединительной ткани, *кератин* волос, шерсти, перьев, копыт, *эластин* сухожилий и связок, *фиброин* шелка.

Кератины (от греч. *keras* — рог) — характерные протеноиды волос, шерсти, рогов, перьев, эпидермиса. Кератины синтезируются в клетках эпидермиса. Препараты кератина готовятся измельчением исходного материала, экстракцией органическими растворителями при повышенной температуре, а затем водой; на последней стадии обработки белок подвергают действию протеолитических ферментов.

Эластин — волокнистый структурный белок. Его обычно получают из выйной связки быка. Подобно коллагену, он содержит много глицина и пролина, однако более устойчив к действию протеолитических ферментов, обладает весьма высокой стабильностью при кипячении, инертен к действию кислот и оснований. Это, видимо, связано с высоким содержанием неполярных аминокислотных остатков. Любопытно отметить, что несмотря на его высокую резистентность к физико-химическим факторам, эластин гидролизуется специфическим ферментом эластазой, обнаруженной в поджелудочной железе и в некоторых бактериях.

И наконец, из протеноидов, имеющих промышленное значение, следует назвать *фиброин* — нерастворимый белок шелка; он составляет две трети натурального шелка-сырца.

Протеиды. Это группа сложных белков, которые в зависимости от природы простетической группы делятся на гликопротеины, липопротеины, хромопротеины, фосфопротеины, металлопротеины, нуклеопротеины. Фактически протеиды представляют собой комплексы смешанных макромолекул. Их целесообразно рассматривать после изучения структуры и свойств небелковых компонентов — углеводов, липидов, нуклеиновых кислот. Отметим лишь, что наряду с большими различиями указанных протеидов у них есть общее свойство, а именно — стерилизация белкового компонента простетической группой. Видимо, большие простетические группы протеидов занимают значительную часть поверхности глобулы белкового компонента, препятствуя таким образом развертыванию полипептидных цепей и поддерживая их нативную конфигурацию. Отрыв простетической группы, даже если он осуществляется в мягких условиях, ведет к понижению лабильности белкового компонента, а частью — к его денатурации.

Гликопротеины. Это сложные белки, простетическая группа которых представлена производными углеводов (аминосахара, гексуроновые кислоты и др.). В составе отдельных гликопротеинов обнаружены остатки серной и уксусной кислот. Углевод связан при этом ковалентно с аспарагиновым и треониновым остатками молекулы белка. Гликопротеины содержатся в организмах животных, в растениях и микроорганизмах. Примером гликопротеина может служить запасной белок семян фасоли — *вицилин*. Он содержит маннозу и N-ацетилглюкозамин, связанные N-гликозидной связью с остатками аспарагина. Гликопротеиновую основу имеют ферменты пероксидаза и глюкооксидаза. В растениях содержатся белки, вызывающие агглютинацию эритроцитов (*фитогемагглютинины*); к гликопротеинам относятся ядовитые белки растений (*рицин*, *абрин*). Гликопротеины составляют основу *муцинов* — слизистых веществ, которые встречаются в большом количестве в секретах желудочно-кишечного тракта, подчелюстной слюнной железы и других секретах.

Липопротеины. Представляют собой соединение белка с липидами небольшого размера (150—200 нм), наружную оболочку которых образуют белки. Именно эта структурная особенность обеспечивает способность липопротеинов к растворению; внутренний состав молекулы липопротеинов позволяет им выполнять важную функцию транспорта липидов и других жироподобных веществ по крови.

В зависимости от размера липопротеины обозначаются как α и β, а более крупные частицы носят название *хиломикроны*. Определение липопротеинов используют в диагностике некоторых заболеваний. Так, при атеросклерозе увеличена концентрация в крови β-липопротеинов, которые переносят холестерин. Липопротеины содержатся в большом количестве в составе пластид растительной клетки (например, хлоропластов), а также в протоплазме.

Фосфопротеины. Это сложные белки, в которых присутствует фосфорная кислота. Представителями этой группы являются *казеин* молока, *вителлин* — белок, выделенный из желтков яиц, *ихтулин* — белок рыбьей икры. Фосфопротеины служат питательным материалом для растущих организмов. У взрослых животных они в наибольшем количестве содержатся в костной и нервной тканях.

Хромопротеины. Это белки, небелковая часть которых представлена окрашенными соединениями. Типичными представителями являются гемоглобин крови, миоглобин мышечной ткани и хлорофилл растений. К группе хромопротеинов относятся также некоторые ферменты, например каталаза и пероксидаза крови. В крови некоторых беспозвоночных животных содержится гемоцианин, в котором белок связан с такой же простетической группой, как и в гемоглобине и миоглобине (гем), отличающейся от гема тем, что вместо железа в ней содержится медь.

Нуклеопротеины. Очень важная группа сложных белков, играющих первостепенную роль в жизнедеятельности организма. Значение этой группы протеинов трудно переоценить, потому что они входят во все клетки организма и выполняют основные жизненные функции — являются носителями генетической информации и участвуют в биосинтезе белка. Белковую часть нуклеопротеинов представляют в основном протамины и гистоны, небелковую часть — рибо- и дезоксирибонуклеиновая кислоты.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое белки? Дайте общую характеристику. 2. Каково химическое строение белков? 3. Что такое протеиногенные аминокислоты? 4. Какие известны основные классы протеиногенных аминокислот в зависимости от химических свойств R-групп? 5. Какую общую структурную формулу имеют протеиногенные аминокислоты? 6. Докажите, что в водных растворах аминокислоты находятся в виде амфотерных ионов (цвиттер-ионов). 7. Приведите основные химические реакции, характерные для аминокислот. 8. Поясните, что такое реакция Майяра. Какое значение в производстве продуктов она имеет? 9. Какие аминокислоты относят к незаменимым? Приведите формулы аминокислот и поясните их биологическую роль. 10. В чем состоит суть полипептидной теории строения белков? 11. Используя сокращенные обозначения для аминокислот, напишите все возможные трипептиды, содержащие аланин, метионин, аспарагиновую кислоту. 12. Изобразите полную структуру следующих пептидов (ионизированные группы приведите в протонированной форме): Met-Gly, Gly-Asp-Phe, Phe-Arg-Trp-Ile. 13. В какой из аминокислот, содержащих ионизируемую R-группу, эта группа обладает минимальной кислотностью? R-группа какой аминокислоты при pH 6,5 образует сопряженную кислотно-основную пару? 14. Докажите, что растворимость полипептидов зависит от степени полярности R-групп, особенно от числа ионизируемых групп: чем больше ионизируемых групп, тем выше растворимость пептида. Какой полипептид из каждой пары приведенных ниже более растворим в указанных условиях: 1) $(Gly)_{30}$ или $(Glu)_{30}$ при pH 7; 2) $(Lys\text{-}Ala)_{20}$ или $(Ile\text{-}Met)_{20}$ при pH 3,0? 15. Изобразите ионные структуры гистидина при pH 1, 5, 8, 13. Каков суммарный заряд молекулы лизина при pH 1, 5, 8, 13? Куда будет двигаться лизин в ходе электрофореза при указанных значениях pH — к аноду (+) или катоду (–)? К катоду или аноду будут двигаться аминокислоты и пептиды Asp (pH 8), Asp (pH 2); Gly-His (pH 1); Gly-Leu-Asp (pH 7); Asp-His-Val (pH 12)? 16. Разность между изоэлектрической точкой белка pI и pH позволяет оценить суммарный заряд белка при данном pH. Почему следует использовать разность pI – pH, а не pH – pI? 17. Пепсин желудочного сока (pH 1,5) имеет изоэлектрическую точку pI = 1, т. е. намного ниже, чем другие белки. Какие функциональные группы должны быть в пепсине в относительно большем числе, чтобы этот фермент мог иметь такую низкую pI? В состав каких аминокислот входит эта группа? Напишите структурные формулы аминокислот. 18. Какие химические реакции аминокислот приводят к модификации белков? 19. Вычислите длину полипептидной цепи,

содержащей 200 аминокислот, если цепь представляет собой сплошную α-спираль. 20. Вычислите общую длину всех полипептидных цепей бактериальной клетки, содержащей 10^6 молекул белка, каждая из которых имеет молекулярную массу 50 000. Считайте, что все белковые молекулы находятся в форме α-спиралей. 21. Каково пространственное строение белков? Что такое коэффициент диссимметрии и как его можно установить? 22. Дайте представление о пространственной структуре белков. 23. Охарактеризуйте пространственную структуру белков: первичную, вторичную, третичную, четвертичную. 24. Каковы природа и роль химических связей в организации пространственной структуры белков? 25. Каковы отличительные особенности вторичной структуры белка в форме α-спирали и β-складчатого слоя? Приведите примеры природных белков. 26. Каковы размеры и массы белков? Какое влияние эти показатели оказывают на свойства белков? 27. Охарактеризуйте гидрофильность белков. Что такое растворимость и набухаемость белков? 28. Что такое контракция при набухании? Чем объясняется это явление? 29. Поясните, в чем состоит механизм высаливания белков. Как он применяется на практике? 30. Что такое денатурация белков? Какие факторы вызывают денатурацию белков? 31. Приведите термодинамическую характеристику денатурации белков под воздействием температуры. 32. Почему белки обладают электрохимическими свойствами? Где это применяется? 33. Приведите химизм цветных реакций белков. Какое практическое значение имеют эти реакции при работе с белковыми системами? 34. Что такое простетическая группа белка? 35. Что такое конформация белка? 36. Каковы биологические функции белков? Приведите примеры и раскройте сущность. 37. Что лежит в основе классификации белков? На какие группы они делятся? 38. Охарактеризуйте простые белки и приведите их классификацию. 39. Какие белки относятся к сложным? Охарактеризуйте простетические группы сложных белков. 40. К какой группе белков относят протеноиды и пигменты? Приведите примеры.

Глава 2
БЕЛКИ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Из пищевых веществ, необходимых для удовлетворения физиологических и биологических потребностей организма человека, самое ценное — белок. Установлено, что для удовлетворения минимальных потребностей человечества в белковой пище объем ее производства в ближайшие 20 лет необходимо увеличить в 4—7 раз, а продукцию животноводства — в 9 раз, в связи с чем главная роль в решении проблемы отводится сельскохозяйственному и перерабатывающему производствам как основным поставщикам животных белков. Для целенаправленного и рационального использования белковых ресурсов важное значение имеет знание их структуры, современных представлений о биологических и технологических функциях как основы в создании перспективных производств и новых видов продуктов для удовлетворения потребностей человека.

Одним из важнейших белковых ресурсов животного происхождения является мясо, представляющее собой совокупность тканей и клеток, структура и функции которых связаны с наличием специальных белков. С ростом дефицита белков в рационах доказана функциональность так называемых побочных продуктов, формирующихся при производстве мяса. Понимание сущности и вскрытие механизмов функционирования в живом организме белков крови, мышечных и соединительных тканей, кератинов привело к формированию и развитию концепции максимального использования сырья на основе малоотходных и безотходных технологий производства кормовых и пищевых продуктов.

Немаловажное значение в обеспечении питания населения высокоценными животными белками отводится молочной промышленности, в связи с чем белки молока играют важную роль в создании новых видов продуктов и требуют углубленного изучения.

Перспективность производства молочных белков связана с их высокой биологической ценностью, относительно низкой стоимостью, практически полным отсутствием каких-либо токсичных и антиалиментарных веществ.

В настоящее время в мировом балансе доля пищевых животных белков, полученных из гидробионтов, составляет 25 %, что в значительной степени снижает белковый голод большой части населения Земли. Учитывая тенденцию к возрастанию в пищевых рационах объемов рыбы и морепродуктов, исследование свойств

белковых систем, расшифровка их функций, создание новых видов продуктов и рациональных технологий представляют весьма актуальную задачу.

2.1. БЕЛКИ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ

Мышечная ткань (мышца) является наиболее ценной из тканей животного организма. Мышца состоит из мышечных клеток и неклеточной рыхлой неоформленной структуры, пронизанной нервными окончаниями и кровеносными сосудами. Она составляет наибольшую массовую долю животного организма (более 46 %) и при жизни выполняет ряд важных физиологических функций: участвует в организации опорно-двигательной системы, дыхании, пищеварении, а также обеспечивает кровообращение.

Главным компонентом органических веществ мышцы являются белки, на долю которых приходится 18—22 % массы ткани. Ввиду многообразия их удобно представить в виде групп, локализованных в определенных участках клетки, с указанием наиболее изученных и важных в функциональном отношении (рис. 22).

Белковые вещества составляют 60—80 % сухого остатка мышечной ткани и включают водорастворимые, солерастворимые и нерастворимые в водно-солевых растворах фракции. Различные белковые фракции являются основными составляющими компонентами клеточных органелл и межклеточного вещества. Растворимые в воде белки входят в основном в состав плазмы, солерастворимые образуют миофибриллы. Нерастворимые в водно-соле-

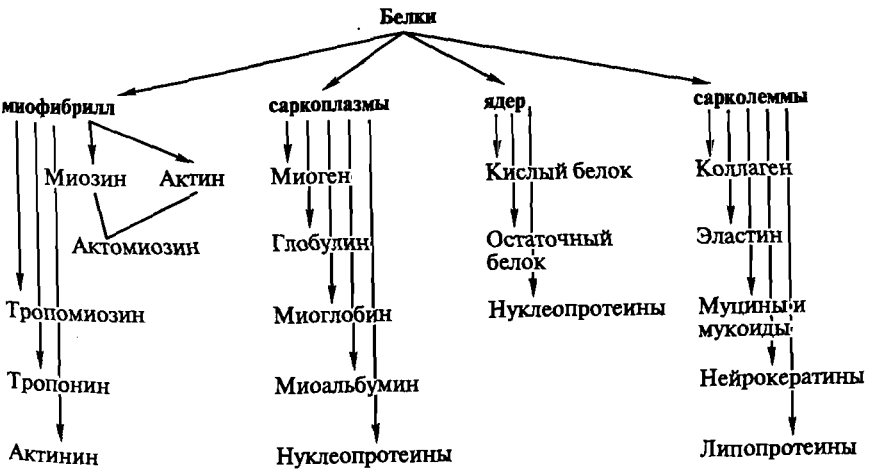


Рис. 22. Состав белков мышечной ткани

вых растворах фракции называют условно белками стромы; к ним относятся белки сарколеммы, ядер и внутриклеточные соединительнотканные белки.

Белки саркоплазмы. Фракция включает миоген, глобулин X, миоальбумин, миоглобин и нуклеопротеины, что составляет 20—25 % количества всех мышечных белков. Известно, что белки саркоплазмы способны желировать, особенно в присутствии АТФ. При высоких концентрациях Ca^{2+} гель разжижается, что связано с присутствием в саркоплазме фрагментов саркоплазматического ретикулума. Очищенные от примесей белки саркоплазмы утрачивают способность желировать. Все перечисленные белковые фракции, кроме миоглобина, являются гетерогенными.

Миоген представляет собой фракцию белков (миогены A, B, C), сходных по физико-химическим и функциональным свойствам. По растворимости и высаливаемости миоген довольно близок к альбуминам, поэтому легко выделяется из гомогената мышечной ткани при экстрагировании водой. Миогены имеют глобулярную форму, их молекулярная масса колеблется в пределах 81 000—150 000, изоэлектрическая точка фракции отмечена при pH 6,00—6,57, температура свертывания в растворе 55—60 °С. В состав фракции миогена входят многие ферменты мышечной ткани, функции которых связаны с окислением углеводов и других веществ, а также с реакциями изомеризации. Миогены различных животных весьма близки между собой и являются полноценными белками, т. е. в состав их структуры входит полный набор аминокислот, в том числе все жизненно важные аминокислоты.

Глобулин X — это псевдоглобулин, на долю которого приходится около 20 % всех белков мышечной ткани. Для его растворения используют разные соли (например, 0,006 М KCl). Содержание солей в мышечной ткани (1,0—1,5 %) достаточно для того, чтобы глобулин X перешел в раствор при водной экстракции гомогенизированной мышцы. Изоэлектрическая точка его находится при pH 5,2; молекулярная масса 160 000; коагулирует при 60 °С. Имеются сведения о том, что глобулин X также гетерогенен и его функции связаны с проявлением свойств ферментов.

Миоальбумин легко выделяется из мышечной плазмы путем осаждения ацетоном на холоде. На долю миоальбумина приходится 1—2 % водорастворимой белковой фракции мышечной ткани. Миоальбумин хорошо растворяется в воде, не осаждается хлоридом натрия при насыщении, но осаждается сульфатом аммония. Миоальбумин отличается от альбумина крови по аминокислотному составу и свойствам. Изоэлектрическая точка миоальбумина лежит при pH 3,0—3,5; температура коагуляции 45—47 °С.

Миоглобин — один из наиболее важных белков саркоплазмы, несмотря на небольшое содержание в мышечных клетках (около 1 % массы всех белков ткани). Это сложный белок, роль небелкового компонента в котором выполняет гем (рис. 23, *а*). Миоглобин

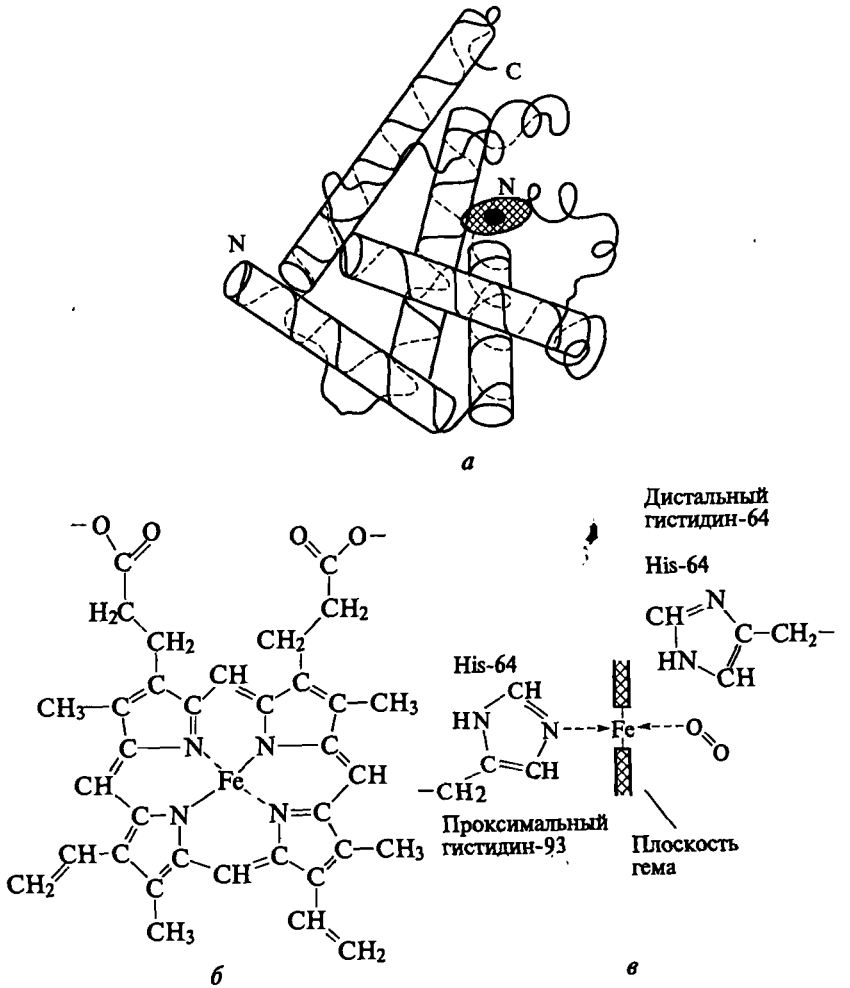


Рис. 23. Миоглобин:

а — схема третичной структуры миоглобина: заштрихованная часть — гем, темное пятно в нем — атом Fe; *б* — структура гема (Fe-протопорфирин IX); *в* — оксимиоглобин

(Mb) относится к подклассу хромопротеинов и имеет красную окраску. Благодаря способности транспортировать газы Mb получил название дыхательного пигмента, окрашивающего мышечную ткань в красный цвет. Mb имеет молекулярную массу 16 800; растворим в воде; белковая часть (глобин), входящая в структуру Mb, имеет основный характер и полноценна по аминокислотному составу (табл. 7).

7. Аминокислотный состав миоглобина

Аминокислота	Содержание, %	Аминокислота	Содержание, %
Аланин	7,95	Метионин	1,71
Аргинин	2,20	Пролин	3,34
Аспаргиновая кислота	8,20	Серин	3,46
Валин	4,09	Тирозин	2,40
Гистидин	8,50	Треонин	4,56
Глицин	5,85	Триптофан	2,34
Глутаминовая кислота	16,48	Фенилаланин	5,09
Изолейцин	0,00	Цистеин	0,00
Лейцин	16,80	Цистин	0,00
Лизин	15,50		

Миоглобин состоит из одной полипептидной цепи со 153 остатками, которая на 75 % представлена α-спиральной формой и уложена в пространстве так, что образуется плоский диск размерами 43×25×23 нм, внутри которого фиксирована молекула гема (рис. 23, *б*).

Миоглобин легко соединяется с газами — кислородом, диоксидом углерода, диоксидом азота и др. Это его свойство лежит в основе естественных прижизненных механизмов транспорта газов и играет важную роль в формировании органолептических свойств мясопродуктов, получаемых при специальной обработке сырья, содержащего мышечную ткань.

Миоглобин был первым глобулярным белком, у которого методом рентгеноструктурного анализа была определена третичная структура. Ее особенность состоит в наличии нескольких спиральных участков, которые разделяются аминокислотными остатками пролина, нарушающими α-спираль. В структуре имеются заряженные остатки аспарагиновой кислоты, лизина, аргинина, а также остатки серина, треонина и тирозина, способные к образованию водородных связей с карбоксильными группами. При этом внутри молекулы могут поместиться лишь четыре молекулы воды; простетическая группа гем связана с апобелком нековалентно.

Миоглобин, обладая высоким сродством к кислороду, является *кислородсвязующим*, образуя соединение с кислородом — *оксимиоглобин* (рис. 23, *в*), из которого запасенный кислород высвобождается по мере необходимости для поддержания метаболизма.

На рис. 24 приведены кривые насыщения кислородом миоглобина и гемоглобина. Насыщение Mb кислородом на 50 % достигается при парциальном давлении всего лишь 13—26 Па, тогда как для гемоглобина такое насыщение наступает лишь при парциальном давлении 338 Па. В артериальной крови, вытекающей из легких, при парциальном давлении 1300 Па оба белка насыщены кислородом более чем на 95 %. В покоящейся мышце, где парциальное давление всего лишь 520 Па, гемоглобин насыщен кисло-

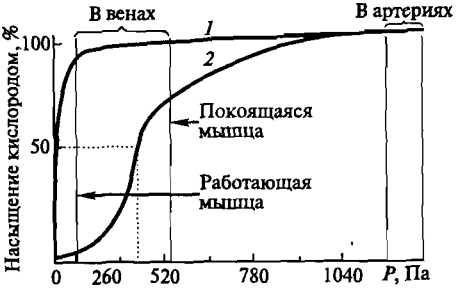


Рис. 24. Кривые насыщения кислородом для миоглобина и гемоглобина:

1 — миоглобин; *2* — гемоглобин

родом на 75 %, а в работающей мышце при парциальном давлении кислорода 130 Па — только на 10 %. Таким образом, гемоглобин очень эффективно отдает свой кислород в мышцах и других периферийных тканях. Что же касается Mb, то при парциальном давлении 130 Па он все еще остается насыщенным кислородом на 90 % и поэтому даже при столь низких парциальных давлениях кислорода (130 Па) отдает очень малую его часть. Таким образом, миоглобин играет роль передатчика кислорода, являясь своего рода кислородным резервуаром.

Это свойство белка имеет весьма важное значение, особенно когда в процессе мышечного сокращения в условиях сильного напряжения циркуляция крови может временно прекратиться. Mb также облегчает проникновение кислорода внутрь клетки. Поэтому в интенсивно работающей мышце с активно протекающими аэробными окислительными процессами содержится относительно больше Mb. С этим связана цветность мышц. Например, мышцы конечностей и шеи у крупного рогатого скота, грудные мышцы летающих птиц имеют более темный цвет, чем мышцы неработающие или работающие менее интенсивно.

При соединении Mb с различными газами валентность железа не изменяется. При этом атом железа пигмента гема находится в двухвалентном состоянии, а шестая координационная связь занята молекулой воды. Эта связь непрочная, поэтому миоглобин легко соединяется с кислородом, образуя оксимиоглобин — пигмент ярко-красного цвета. Но при этом реакции окисления не происходит, железо гема остается двухвалентным благодаря тому, что он окружен неполярным белком. При длительном воздействии кислорода происходит окисление миоглобина в метмиоглобин — пигмент коричневого цвета. Молекула метмиоглобина содержит трехвалентное железо. Это соединение устойчиво, особенно к воздействию щелочей. Формы миоглобина показаны на рис. 25.

При взаимодействии миоглобина с сероводородом в присутствии кислорода образуется сульфомиоглобин — пигмент зеленого цвета. Этот пигмент представляет собой устойчивое соединение, в котором метиновые группы гема замещены на серосодержа-

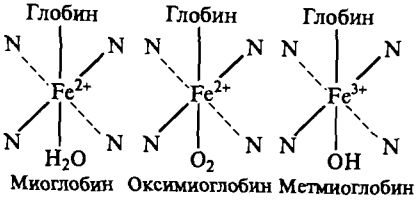


Рис. 25. Формы миоглобина

щие. Окисление оксимиоглобина может также привести к образованию пигмента зеленого цвета — холеглобина.

Mb и его производные имеют характерные спектры поглощения, что позволяет их идентифицировать. Максимум поглощения Mb находится при длине волны 555 нм. Спектр поглощения оксимиоглобина характеризуется двумя полосами поглощения: α-полосой с максимум поглощения 580—582 нм и β-полосой при 542—543 нм. Кроме этих полос обнаружена еще γ-полоса при длине волны 415—418 нм (полоса Соре). Для метмиоглобина характерны два максимума поглощения — один при длине волны 505 нм, другой, более слабый, — при 627 нм. Поглощение света миоглобином происходит не только в видимой области спектра, но также в инфракрасной и ультрафиолетовой.

Изменение пигментации свежего мяса позволяет судить об условиях и сроках хранения. Например, красная окраска поверхности свежего мяса на глубину до 4 см в основном обусловлена наличием оксимиоглобина. Более глубокие слои мяса окрашены в пурпурно-красный цвет миоглобином. Во время измельчения мяса увеличивается доступ кислорода к пигментам, в результате оксимиоглобин и миоглобин постепенно превращаются в метмиоглобин. Серо-коричневая окраска образуется, когда количество метмиоглобина достигает 60 %.

В свежем мясе в присутствии кислорода миоглобин (Mb) постоянно превращается в оксимиоглобин (MbO_2) и метмиоглобин (MetMb):

$$MbO_2 \underset{-O_2}{\overset{O_2}{\rightleftharpoons}} Mb \rightleftharpoons MetMb.$$

MbO_2 при дезоксигенировании превращается в Mb. В атмосфере кислорода эта реакция обратима, но если кислорода становится меньше (например, он поглощается), то накапливается Mb. Вторая стадия — окисление Mb в MetMb. Скорость реакции и количество образовавшегося миоглобина зависят от величины парциального давления кислорода.

В насыщенном кислородом пигменте (т. е. в MbO_2) связь между железом гема и гистидином глобина является ковалентной, в восстановленном (Mb) или окисленном (MetMb) пигменте железо гема соединяется с гистидином глобина ионной связью. Во всех

случаях, когда происходит восстановление или окисление пигмента, он диссоциирует на гем и белок по схеме:

$$MbO_2 \rightleftarrows Mb + O_2$$

$$Mb \rightleftarrows Гем + Белок$$

$$Гем + O_2 \rightleftarrows Гематин$$

$$Гематин + Белок \rightleftarrows Метмиоглобин$$

На изменение цвета свежего мяса влияют многие факторы: парциальное давление кислорода регулирует переход Mb в MbO_2; pH среды влияет на скорость окисления пигментов; видимый свет не оказывает сильного влияния на окраску свежего мяса; ультрафиолетовые лучи вызывают превращение Mb в MetMb; при воздействии флуоресцентного света обесцвечивание протекает медленно; освещение красным или зеленым светом стабилизирует окраску свежего мяса; высокая микробная обсемененность мяса ускоряет изменение окраски. При нагреве до температуры денатурации пигментов мяса его цвет изменяется от красного до серо-коричневого в результате образования гемохромов и гематинов (рис. 26), а при действии температур ниже температуры денатурации глубоких изменений не происходит и пигменты мяса превращаются в MetMb.

Для сохранения розово-красного цвета свежего мяса лучше поддерживать температуру немного выше 0 °С. Для сохранения цвета на практике часто используют восстанавливающие вещества, например аскорбиновую кислоту и т. п.

Для придания мясным продуктам естественного цвета используют свойство Mb активно связывать монооксид азота NO в устойчивое соединение, не разрушающееся при высоких температурах. Для этой цели используют нитрит натрия. Как соль слабой кислоты и сильного основания $NaNO_2$ диссоциирует в растворе с образованием HNO_2 и ионов Na^+, OH^-; затем азотистая кислота, распадаясь, дает в качестве одного из продуктов монооксид азота, который при взаимодействии с Mb образует нитрозомиоглобин — вещество с характерной розовой окраской:

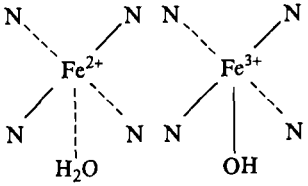
$$NaNO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + Na^+ + OH^-$$

$$2HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$$

$$Mb + NO \rightleftarrows Mb \cdot NO$$

нитрозомиоглобин (розовая окраска)

Однако приведенная схема не отражает всей сложности химизма этого процесса. Накопление продуктов, скорость и глубина процессов зависят от



Гемохром Гематин

Рис. 26. Продукты деструкции и окисления пигментов

наличия кислорода, посолочных ингредиентов. Большое влияние на развитие окраски оказывает температура. При обычных методах посола образуется около 40 % нитрозопигмента, после копчения при низкой температуре его количество возрастает до 40—50 %, повышение температуры до 66 °С увеличивает количество нитрозоаминов до 60—80 %, а после варки оно достигает значения 85—95 %.

Нуклеопротеины. Содержатся в небольшом количестве (0,207—0,245 %) в рибосомах и саркоплазматическом ретикулуме. В основном это рибонуклеопротеины, функции которых связаны с синтезом белков.

Белки миофибрилл. Бóльшую часть (до 60—65 %) мышечной клетки (волокна) занимают активные сократительные элементы — миофибриллы, которые служат рабочим аппаратом клетки и играют главную роль в двигательной функции организма. На долю белков миофибрилл приходится около 30 % общего белка мышц. Они представлены в основном *миозином*, *актином*, *актомиозином*, *тропомиозином*, *тропонином* и некоторыми другими белками. При этом миозин локализован в толстых филаментах миофибрилл, актин, тропонин и тропомиозин — в тонких, а актомиозин представляет собой комплекс актина и миозина.

На долю *миозина* приходится около 40 % всех белков мышечной ткани. Он относится к фибриллярным белкам; получен в кристаллическом виде; его молекулярная масса 470 000. По растворимости и высаливаемости он ведет себя как типичный глобулин. Включает полный набор аминокислот, около 70 % которых приходится на дикарбоновые кислоты, что придает белку кислотный характер. Изоэлектрическая точка его находится при pH 5,4. Большое количество полярных групп, а также фибриллярная форма молекулы обусловливают высокую гидратацию миозина.

Молекула миозина состоит из двух идентичных тяжелых и двух пар легких цепей. Тяжелые цепи (молекулярная масса по 200 000) в форме α-спиралей, скрученных в суперспираль, образуют стержень молекулы и заканчиваются в концевых глобулах (рис. 27). Это самые длинные из известных полипептидных цепей. Они содержат по 1800 аминокислотных остатков. В каждой концевой глобуле находятся еще две легкие цепи (относительная молекулярная масса по 18 000), свернутые в свои собственные глобулы, которые связаны нековалентно с основной.

Миозин обладает тремя важными биологическими функциями. Во-первых, при физиологических значениях ионной силы и pH молекулы миозина в растворе спонтанно образуют волокна. Это происходит благодаря возможности нековалентного взаимодействия 300—400 молекул миозина. Так образуется толстая нить миофибрилл мышечной ткани, которая при диаметре 16 нм имеет длину 1500 нм. В сечении нити насчитывается два-три десятка молекул. Молекулы миозина в толстых нитях уложены так, что в се-

редине они стыкуются «хвост к хвосту», образуя зону в 150 нм, далее к обоим концам толстой нити они уже стыкуются «голова к хвосту», причем ТММ-части молекул выступают наружу (рис. 28). Стыковка молекул к тому же ступенчатая, как в коллагене. В результате этого выступающие части располагаются на толстой нити по спирали. Соединение «хвост к хвосту» обеспечивается так называемым легким меромиозином (ЛММ).

Во-вторых, миозин гидролизует АТФ по схеме:

$$АТФ + H_2O \xrightarrow{\text{миозин}} АДФ + Ф_н + H^+ + Q,$$

где АТФ — аденозиндифосфат; АДФ — аденозинтрифосфат; $Ф_н$ — неорганический фосфор.

Эта реакция является непосредственным источником свободной энергии, необходимой для мышечного сокращения.

В-третьих, миозин связывает полимеризованную форму актина (фибриллярный актин) — основной компонент тонких нитей

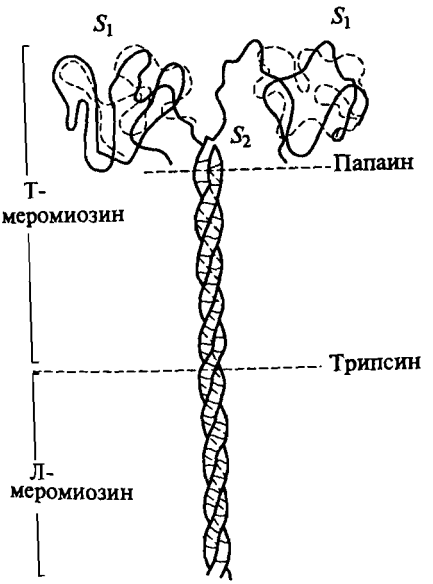


Рис. 27. Схематическое изображение молекулы миозина. Молекула состоит из двух частей:

Л-меромиозин — легкий меромиозин (ЛММ); Т-меромиозин — тяжелый меромиозин (ТММ). Штриховой линией показаны точки расщепления под действием протеолитических ферментов трипсина и папаина. При этом образуются фрагменты молекулы

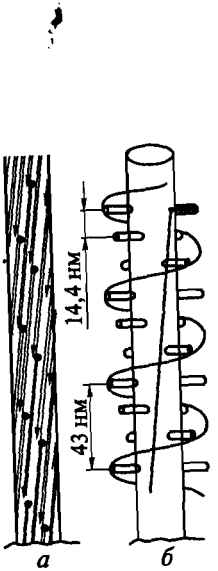


Рис. 28. Схема строения толстой нити мышечной ткани позвоночных:

а — ступенчатая упаковка молекул миозина; *б* — спиральное расположение выступающих частей молекулы миозина

миофибрилл. Именно это взаимодействие играет ключевую роль в генерировании силы, обеспечивающей смещение толстых и тонких нитей миофибрилл относительно друг друга.

Актин может существовать в двух формах: Г-форме — глобулярной, Ф-форме — фибриллярной. Он составляет 10—15 % всех мышечных белков. В растворах с низкой ионной силой актин существует в виде мономера с молекулярной массой 47 000. При повышении ионной силы раствора до физиологического уровня Г-актин полимеризуется в Ф-актин, очень похожий на нить. Г-актин представляет собой одну полипептидную цепочку, сложенную в глобулу. Его концевая аминокислотная последовательность такова: N-ацетил-Asp-Gly-Trp. В состав актина также входят редко встречающаяся аминокислота ξ-N-метиллизин, большое количество остатков пролина и семь остатков цистина.

Молекула Г-актина может связать одну молекулу АТФ. Присоединение АТФ приводит к полимеризации в Ф-актин с одновременным расщеплением АТФ до АДФ и выделением $Ф_н$ (неорганический фосфор), при этом АДФ остается связанным с Г-актиновыми субъединицами (рис. 29).

Быстрая полимеризация актина происходит также при добавлении ионов Mg^{2+}. При этом образуется двухнитчатая спираль, в которой каждая составляющая напоминает нить бус, закрученных одна вокруг другой. Диаметр спирали — около 70 Å. Структура состоит из повторяющихся участков длиной 360 Å по оси спирали. Каждая спираль состоит из 200—300 отдельных глобул-бусинок. Относительная молекулярная масса Ф-актина находится в пределах 150 000. Актин не обладает АТФ-азной активностью, но значительно увеличивает гидролиз АТФ миозином. Так, число ферментативных циклов миозина увеличивается в 200 раз (от 0,05 до 10 $с^{-1}$). Собственно гидролиз АТФ под действием одного миозина идет очень быстро, но продукты реакции — АДФ и $Ф_н$ — высвобождаются медленно. Актин увеличивает АТФ-азную активность миозина, присоединяясь к комплексу АДФ-$Ф_н$-миозин, и ускоряет высвобождение АДФ и $Ф_н$ (рис. 30).

После гидролиза актомиозин связывается с АТФ, что приводит к его диссоциации. В результате вновь образуется комплекс АТФ-миозин, входящий в новый каталитический цикл. Эти реакции идут с участием Mg^{2+}. Важнейшая особенность процесса состоит в том,

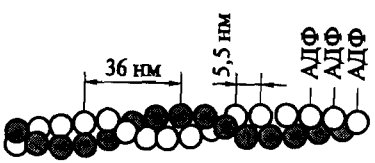


Рис. 29. Структура фибриллярного актина

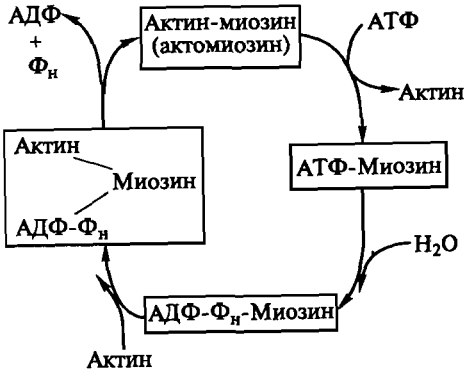


Рис. 30. Схема гидролиза АТФ, приводящего к циклическому образованию и распаду комплекса актина и миозина

что актин обладает высоким сродством к миозину и комплексу $АДФ-Ф_н$-миозин, но низким сродством к комплексу АТФ-миозин. Вследствие этого актин то присоединяется к миозину, то высвобождается из него в зависимости от гидролиза АТФ.

Именно это явление лежит в основе генерирования силы при мышечном сокращении.

Актомиозин — это сложный комплекс, который образуется при добавлении раствора актина к раствору миозина. При этом молекулы миозина прикрепляются своими головками к бусинкам актина через SH-группы миозина и OH-группы актина. Поскольку цепь Ф-актина содержит много молекул Г-актина, каждая нить Ф-актина может связывать большое число молекул миозина. Формирование этого комплекса сопровождается увеличением вязкости раствора. Вязкость возрастает при добавлении АТФ или в присутствии ионов Mg^{2+}. Так было выявлено, что АТФ вызывает диссоциацию актомиозина на актин и миозин. При погружении актомиозиновых нитей в раствор, содержащий АТФ, K^+ и Mg^{2+}, они сокращаются. В тех же условиях нити, образованные из одного миозина, не сокращаются. Таким образом, мышечное сокращение возникает в результате взаимодействия актина, миозина и АТФ.

Тропомиозин постоянно присутствует в структуре тонких (актиновых) филаментов, имеет относительную молекулярную массу около 70 000, палочковидную форму, длину примерно 40 нм и толщину 2 нм. Тропомиозин состоит из двух неидентичных α-спиральных полипептидных цепей, закрученных относительно друг друга. Эта сравнительно жесткая молекула располагается в желобке специальной цепочки Ф-актина (рис. 31). Протяженность тропомиозина соответствует семи Г-актиновым мономерам, а контактирует лишь с одной из двух цепей Ф-актина. Чистый тропомиозин легко присоединяется к Ф-актиновым филаментам.

Роль тропомиозина сводится к регулированию взаимодействия актина и миозина в процессе мышечного сокращения.

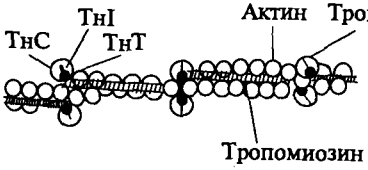


Рис. 31. Тропомиозин и комплекс тропонина

Содержание тропомиозина составляет 10—12 % всех белков миофибрилл или 2,5 % белков мышц. Растворим в воде, но из мышечной ткани водой не извлекается. Изоэлектрическая точка его лежит при pH 5,1.

Тропонин представляет собой сферическую молекулу с относительной молекулярной массой 76 000, состоящую из трех различных субъединиц — полипептидных цепей, получивших свое название в соответствии с выполняемыми функциями: тропомиозинсвязывающая субъединица (ТнТ), ингибирующая (ТнI) и кальцийсвязывающая (ТнС). Все компоненты связаны между собой и Ф-актином нековалентно.

ТнТ имеет относительную молекулярную массу 37 000, образована одиночной полипептидной цепью, содержащей 259 аминокислотных остатков, последовательность которых установлена. Эта субъединица имеет избыточный положительный заряд, в связи с этим изоэлектрическая точка находится при pH 8,8. ТнТ прочно связывается тропомиозином (см. рис. 31) и тропомиозин-Ф-актиновым комплексом, благодаря чему происходит присоединение ТнI и ТнС к комплексу Ф-актин-тропомиозин.

Цепь ТнI состоит из 179 остатков. Ее функция заключается в предотвращении взаимодействия миозиновых головок с актином. В результате блокируется как связывание, так и АТФ-азная активность миозина.

Кальцийсвязывающая субъединица (ТнС) с относительной молекулярной массой 18 000 образована полипептидной цепью, состоящей из 159 остатков аминокислот. ТнС — единственная из трех субъединица, несущая центр связывания Ca^{2+}.

Тропониновые комплексы (ТнТ, ТнI и ТнС) располагаются на тонких нитях на расстоянии 385 Å друг от друга, причем этот интервал задается длиной тропомиозина. Связываясь с одной молекулой тропомиозина, тропониновый комплекс регулирует активность примерно семи мономеров актина.

В отсутствие Ca^{2+} тропонин и тропомиозин ингибируют взаимодействие актина и миозина. При этом тропомиозин стерически блокирует участки связывания S_1 на актине (см. рис. 27). Ионы Ca^{2+}, высвобождаемые из саркоплазматического ретикулума, связываются ТнС-компонентом тропонина, что вызывает конформационные сдвиги, передающиеся на тропомиозин и затем на актин. В частности, тропомиозин передвигается к центру длинной впадины, спирально расположенной вдоль тонкой нити. Это допускает

взаимодействие головок миозина с актиновыми единицами тонких нитей. Возникает сила сокращения, и одновременно гидролизуется АТФ. Далее происходит удаление Ca^{2+} и тропомиозин вновь блокирует доступ актина к головкам миозина. Таким образом Ca^{2+} регулирует мышечное сокращение по аллостерическому механизму со следующей цепью передачи информации:

$$Ca^{2+} \rightarrow \text{Тропонин} \rightarrow \text{Тропомиозин} \rightarrow \text{Актин} \rightarrow \text{Миозин}$$

Современные методы биохимии, электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей позволяют представить основные этапы механизма мышечного сокращения как конформационные переходы белковых компонентов миофибрилл, которые тесно связаны с этапами гидролиза АТФ (см. рис. 30).

В состоянии покоя S_1-головки миозина не связаны с тонкими актиновыми нитями и проявляют АТФ-азную активность. Миозин активно гидролизует АТФ до продуктов, которые прочно удерживаются в комплексе АДФ-$Ф_н$-миозин (рис. 32)

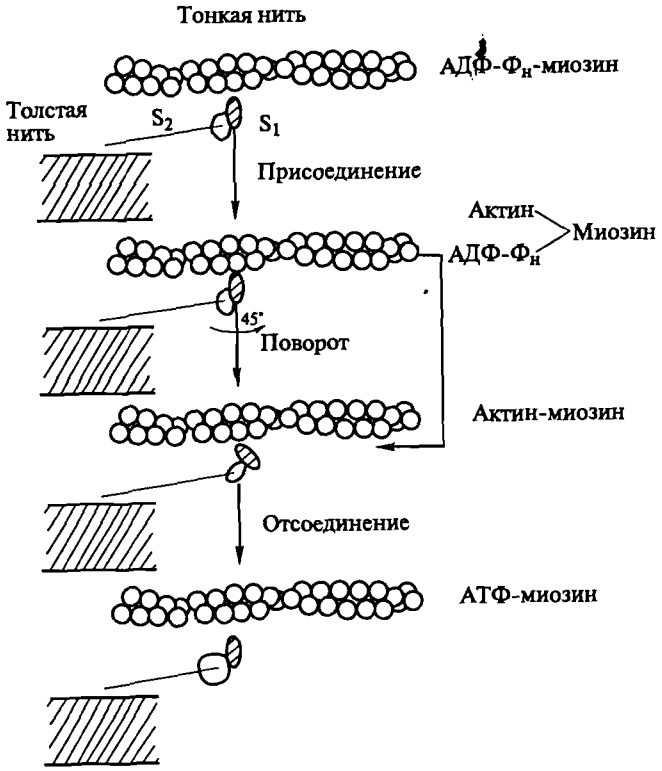


Рис. 32. Предполагаемый механизм генерирования силы при мышечном сокращении

В этом физиологическом состоянии головки миозина располагаются вокруг толстой нити по спирали биполярно.

Таким образом, система актин-миозин-тропонин представляет собой уникальный тип химического двигателя, поскольку она осуществляет непосредственное преобразование химической энергии в механическую при постоянных температуре и давлении. Ни одна из созданных человеком машин к подобному преобразованию энергии не способна.

В послеубойный период свойства всех тканей животного организма значительно изменяются, особенно свойства мышечной ткани. Вследствие прекращения доступа кислорода, регулирования обмена веществ и энергии в тканях обратимые жизненные процессы становятся необратимыми, при этом распад клеточных веществ превалирует над синтезом. Затем под действием гидролитических ферментов начинается самораспад тканей. Наступает автолиз.

Состояние автолиза тканей легко определяется по внешним признакам визуально. Сразу после убоя мышечная ткань расслаблена, поскольку в клетках содержится АТФ, уровень которого поддерживается в результате ряда хаотично протекающих реакций. Затем через несколько часов ранее расслабленные мышцы теряют свою гибкость, эластичность и становятся твердыми и непрозрачными. Наступает посмертное окоченение, которое сохраняется в течение 24—48 ч.

Скорость развития окоченения и его глубина зависят от видовых особенностей животного и внешних физико-химических факторов. Так, например, при температуре, близкой к нулю, окоченение наступает для сырья из крупного рогатого скота через 18—24 ч, свиней 16—18 ч, кур 2—4 ч. Окоченение развивается вдвое быстрее при 15—18 °С, а при 37 °С — в четыре раза. При быстром охлаждении туш после убоя окоченение менее интенсивно; в мышцах молодых животных окоченение протекает быстрее, чем старых; упитанность мышц также влияет на глубину и скорость окоченения, которое протекает медленнее при высокой упитанности. Процесс посмертного окоченения зависит также и от состояния здоровья животного при жизни.

Окоченение мышц связано с изменением состояния мышечных волокон, которые остаются напряженными.

Механизм сокращения мышечных волокон в период окоченения сходен с механизмом их сокращения при жизни, однако имеются и существенные различия. Вместо организованного и регулируемого сокращения групп волокон под влиянием нервного импульса они беспорядочно сокращаются по всему объему мышцы. Процесс протекает несинхронно, отдельные волокна находятся в разной стадии сокращения. Неравномерность перехода в сокращенное состояние обнаруживается даже по длине одного и того же волокна: одна часть его может быть расслаблена, в то время как другая — сокращена. В структуре волокон развивается большое

напряжение, которое выражается в появлении признаков их внутреннего строения. Число сокращенных волокон нарастает и достигает максимума в момент наиболее интенсивного посмертного окоченения.

Молекулярная основа процесса такова: поперечные связи между филаментами актина и миозина сохраняются и не могут разорваться из-за отсутствия АТФ. Активный транспорт Ca^{2+} в саркоплазматический ретикулум оказывается невозможным, так же, как и переход миозина в активированное состояние, т. е. в конформацию АДФ-$Ф_н$-миозин. По этой причине продукты гидролиза АТФ (АДФ-$Ф_н$) удаляются не вследствие образования комплекса АДФ-$Ф_н$-актин-миозин, а за счет диффузии. При этом не происходят соответствующие конформационные переходы в рабочих элементах клетки, а следовательно, взаимодействие актин-миозин остается. Актомиозиновый комплекс можно разрушить, приложив внешнюю силу, но восстановить потом нельзя.

Для периода мышечного окоченения характерно накопление веществ небелковой природы, которые в совокупности сильно сдвигают pH саркоплазмы клетки в кислотную область. Это обстоятельство усиливает агрегационные процессы и создает фон для интенсивного окоченения мышц. При этом в значительной степени изменяются свойства белков, резко снижается их экстрагируемость, растворимость и водоудерживающая способность. В период максимального окоченения эти показатели минимальны, что связано с изоэлектрическим состоянием основных рабочих белков клетки (область pH около 5,5). При дальнейшем снижении или повышении pH гидратационная способность белков восстанавливается. По истечении 24—48 ч наступает период разрешения от мышечного окоченения, при котором все более заметными становятся признаки разрушения клеточных структур: ядра сморщиваются, появляются поперечные разрывы мышечных волокон.

Современные представления о механизме автолитических процессов базируются на ферментативной природе посмертных изменений мышечной ткани, установленных еще в 1930-х годах И. А. Смородинцевым. Наиболее важное значение здесь отводится двум основным ферментным системам. Одна из них, очевидно, связана с функцией движения и регулирует сокращение — расслабление, другая катализирует непрерывный распад главных структурных элементов мышечного волокна по типу гидролиза. Роль каждой из этих двух систем в развитии этапов автолиза различна, но их функции тесно связаны между собой.

Автолитические превращения белков наряду с другими биополимерами являются причиной формирования специфического вкуса и аромата. Основными компонентами являются аминокислоты и амиды (гистидин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты, глутамин, глицин, треонин, фенилаланин, лейцин и др.). Эти вещества накапливаются в процессе автолиза при распаде белков, а

также пептидов, относящихся к экстрактивным веществам мышечной ткани.

В миофибриллах мышечных клеток обнаружено небольшое количество других белков. В частности, известно, что белки *актинины* (α- и β-актинины) выполняют регуляторную роль в процессе сокращения, а также участвуют в образовании поперечных связей между тонкими нитями в саркомерах.

Белки ядер. В состав мышечной клетки входят *белки ядер*, которые представлены главным образом тремя основными фракциями: нуклеопротеинами, «кислым» и остаточным белками. Нуклеопротеины — наиболее важная фракция белков ядра, на их долю приходится около 50 % сухого вещества ядра при общем содержании 40—45 мг%. Простетической группой этих сложных белков является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), белковым компонентом — гистоны. Функция нуклеопротеинов связана с хранением генетической информации. Это неполноценные белки, поскольку в них нет триптофана. Нуклеопротеины растворяются в щелочах. В сухом веществе ядра содержится 30—50 % фракции кислого белка, который имеет изоэлектрическую точку при pH 5,0. По свойствам он напоминает глобулины, так как осаждается при насыщении хлоридом натрия. Кислый белок ядер растворим в щелочах.

После удаления нуклеопротеинов и кислого белка в ядрах остается желеобразная масса — остаточный белок, по свойствам и составу похожий на белок соединительной ткани коллаген.

Белки сарколеммы. Представлены в основном соединительнотканными белками — протеноидами: *коллагеном*, *эластином*, *ретикулином* (структуры и свойства белков рассмотрены ниже).

Соотношение белков скелетной мышцы показано в табл. 8. Из данных табл. 8 видно, что белковый состав мышцы представлен в наибольшем количестве белками миофибрилл, тогда как содержание других белков значительно ниже.

8. Относительная молекулярная масса и соотношение основных белков скелетной мышцы

Белок	Молекулярная масса	Содержание, %
Миозин	460 000	55—60
Актин (Г)	47 000	20—25
Тропомиозин	70 000	4—6
Комплекс тропонина:	76 000	4—6
ТнТ	37 000	—
ТнI	21 000	—
ТнС	18 000	—
α-Актинин	180 000	1—2
Другие белки	Смесь	5—10

Практически все белки мышечного волокна включают полный набор аминокислот и относятся к полноценным. Сведения о со-

держании аминокислот в основных белковых фракциях мышечного волокна представлены в табл. 9.

9. Аминокислотный состав основных белковых фракций скелетной мышцы, %

Аминокислоты	Миозин	Актин	Миоген А	Тропомиозин	Миоглобин
Незаменимые:					
валин	2,60	4,90	7,40	3,13	4,09
изолейцин	—	7,50	—	—	—
лейцин	5,60	8,52	11,50	15,60	16,80
лизин	1,92	7,60	9,54	15,70	15,50
метионин	3,40	4,50	1,17	2,80	1,71
треонин	5,10	7,00	7,47	2,90	4,56
триптофан	0,80	2,05	2,31	0,00	2,34
фенилаланин	4,30	4,80	3,06	4,60	5,09
Заменимые:					
аланин	6,50	6,30	8,56	8,80	7,95
аргинин	7,36	6,60	6,33	7,80	2,20
аспарагиновая кислота	8,90	10,90	9,70	9,10	8,20
гистидин	2,41	2,90	4,21	0,85	8,50
глицин	1,90	5,00	5,61	0,40	5,85
глутаминовая кислота	2,10	14,80	11,40	32,90	16,48
пролин	1,90	5,10	5,71	1,30	3,34
серин	4,33	5,90	7,30	4,38	3,46
тирозин	3,40	5,80	5,31	3,10	2,40
цистин	1,40	1,34	1,12	0,76	0,00

2.2. БЕЛКИ СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

Соединительная ткань распределена по всему телу и входит в состав хрящей, сухожилий, связок, матрикса костей, почечной лоханки, мочеточников, служит для фиксации кровеносных сосудов и составляет основу межклеточного вещества в печени и мышцах. Она участвует в образовании органов и исправлении их повреждений. В некоторых тканях ее значение велико не только в структурном, но и функциональном отношении, например в сухожилиях, хрящах, костях, стенках кровеносных сосудов. Она выполняет опорно-двигательные и защитные функции, а также связывает органы и клетки. Ее содержание в мясной туше промышленных животных составляет в среднем около 16 %. Разнообразную группу соединительных тканей принято разделять на собственно соединительную, хрящевую, костную и нервную.

Соединительная ткань, пронизанная сетью кровеносных капилляров, состоит из специальных паренхиматозных клеток и сильно развитого межклеточного вещества. Последнее, в свою очередь, состоит из тончайших нитей фибриллярных белков и аморфного вещества. При осторожном выделении и очистке мож-

но получить основные высокомолекулярные компоненты соединительной ткани.

Белки соединительных тканей достаточно разнообразны и включают глобулярные и фибриллярные белки, простые и сложные по строению. Фибриллярные белки представлены коллагеном, эластином, ретикулином. В составе этих тканей есть также альбумины и глобулины.

Коллагены. На долю коллагенов приходится треть всех белков позвоночных. Они преобладают над всеми другими белками и составляют от 25 до 33 % их общего количества. В зависимости от вида соединительной ткани содержание коллагена (% от массы сырой ткани) варьирует:

Сухожилия	25—35	Скелетная мышца	1,0—2,0
Кости	10—20	Почки	0,4—1,0
Хрящи	10—15	Печень	0,1—1,0
Стенки сосудов	5—12	Мозг	0,2—0,4

В соединительных тканях коллаген находится в сочетании с другими веществами, доля которых зависит от строения, функциональных особенностей и колеблется в пределах (мас. %): 57,0—63,0 (вода); 36,0—42,0 (органические вещества), в т. ч. 1,0—1,1 (липиды), 0,2—0,6 (альбумины и глобулины), 1,6—32,0 (эластин); 7,5—32,0 (коллаген), 0,5—1,3 (другие белки), 0,8—0,9 (экстрактивные вещества), 0,5 (неорганические вещества).

В зависимости от соотношения основного вещества и разнообразных белковых волокон, а также от химических особенностей основных частей собственно соединительную ткань разделяют на рыхлую (подкожная клетчатка), плотную (сухожилия), эластическую (шейная связка) и слизистую (слюна, желудочный сок, суставная жидкость).

Коллагены соединительных тканей представлены волокнами, которые в свою очередь состоят из коллагеновых фибрилл, характеризующихся поперечно-исчерченной структурой.

Фибриллы имеют различную ориентацию в зависимости от биологической функции соединительной ткани: в сухожилиях, например, фибриллы коллагена расположены в виде поперечно-связанных параллельных пучков, обладающих большой прочностью на разрыв и практически нерастяжимых. В верхних кожных покровах крупного рогатого скота фибриллы коллагена образуют нерегулярно сплетенную густую сеть. В роговице глаза имеются слои коллагеновых фибрилл, уложенных крест-накрест. При большом увеличении под микроскопом обнаружено, что фибриллы имеют характерную рифленую структуру. Но вне зависимости от расположения коллагена в различных соединительных тканях на электронных микрофотографиях всегда можно обнаружить характерную регулярно повторяющуюся поперечную исчерченность с периодом от 60 до 70 нм (в зависимости от источника получения коллагена).

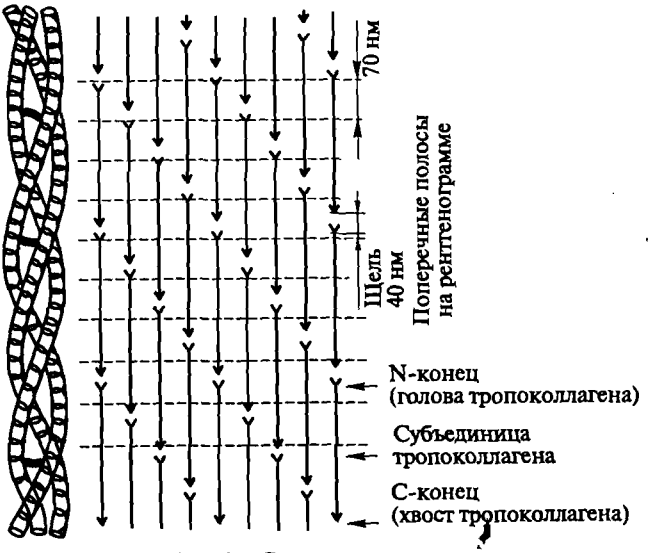


Рис. 33. Структура коллагена:

справа — расположение тропоколлагеновых субъединиц в фибриллах; *слева* — структура субъединицы из трех спиралей коллагена с ковалентными сшивками между ними

Точное значение периода может несколько варьировать, поскольку коллаген — это не индивидуальный белок, а семейство сходных белков с некоторыми структурными отличиями, зависящими от анатомической функции этих белков и вида организма. Фибриллы коллагеновых нитей состоят из субъединиц, называемых *тропоколлагеном*, которые ориентированы в продольном и поперечном направлениях. Молекулы тропоколлагена имеют относительную молекулярную массу около 300 000, толщину 1,5 нм и длину 300 нм. Субъединица коллагена (тропоколлаген) представляет собой правую суперспираль, состоящую из трех спиралей двух видов (α_1 и α_2), напоминающую кабель (рис. 33).

Состав цепей зависит от типа коллагена (табл. 10). Коллаген типа I, наиболее распространенный в организме животных, состоит из двух цепей одного вида, обозначаемых α_1(I), и третьей цепи, обозначаемой α_2. Коллагены других типов состоят из трех идентичных цепей.

10. Состав цепей и типы коллагена

Тип	Состав	Расположение в животном организме
I	$[\alpha_1(I)]_2\alpha_2$	Кожа, сухожилия, кости, роговица глаза
II	$[\alpha_1(II)]_3$	Хрящ, межпозвоночные диски, стекловидное тело
III	$[\alpha_1(III)]_3$	Кожа эмбриона, сердечно-сосудистая система
IV	$[\alpha_1(IV)]_3$	Базальная мембрана

Тропоколлагены, составленные «голова к хвосту», образуют нити фибрилл.

Любопытная структурная особенность волокна состоит в том, что расположенные в ряд молекулы тропоколлагена не связаны «конец в конец». Между концом одной молекулы и началом следующей имеется промежуток около 40 нм, который играет особую роль при формировании кости, состоящей из органической фазы, практически целиком представленной коллагеном, и неорганической, представленной фосфатом кальция. Установлено, что первые кристаллы откладываются с интервалом около 68 нм, совпадающим с периодом коллагенового волокна. Вероятно, что промежутки вдоль ряда молекул тропоколлагена выполняют роль центров отложения минеральных составных частей кости. Именно эти структурные особенности позволяют объяснить наличие поперечной исчерченности фибрилл с определенной периодичностью. Пространство между тропоколлагеновыми нитями заполнено олигосахаридами, присоединенными ковалентно через гидроксильные группы 5-гидроксилизинов, с целью защиты коллагенов от действия ферментов.

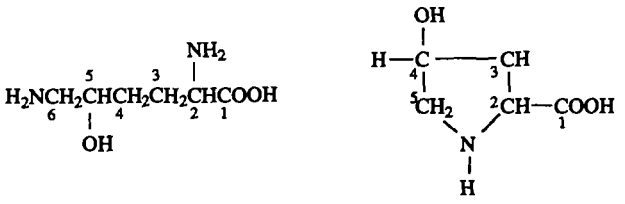
Зрелый коллаген стабилизирован ковалентными связями и практически нерастворим, что на протяжении многих лет служило препятствием для изучения его химических свойств. Положение изменилось лишь после того, как обнаружилась возможность экстракции растворимого коллагена из тканей молодых животных благодаря относительно малому количеству в нем поперечных связей.

Отсутствие ковалентных поперечных связей в незрелом коллагене позволило выделить основную структурную единицу, названную тропоколлагеном.

Теперь установлено, что коллаген по сравнению с другими белками обладает специфическим составом и необычной последовательностью аминокислот. Коллагены содержат около 35 % остатков глицина и приблизительно 11 % остатков аланина, что необычно много по сравнению с большинством известных белков. В гемоглобине, например, содержание глицина составляет только 5 % общей суммы аминокислот.

Еще более характерным отличительным признаком коллагена является высокое содержание в нем пролина и 4-гидроксипролина — аминокислоты, которая, за исключением коллагена и эластина, редко встречается в белках. В коллагене содержатся две нестандартные аминокислоты — 5-гидроксилизин (рис. 34, *а*) и 4-гидроксипролин (рис. 34, *б*).

На долю пролина и гидроксипролина в сумме приходится около 21 % аминокислотных остатков коллагена. Уникальная структура тропоколлагена прекрасно увязана с необычностью аминокислотного состава. Пирролидиновые кольца, преобладающие в составе аминокислот (пролина, гидроксипролина), име-



5-гидроксилизин
а

4-гидроксипролин
б

Рис. 34. Структурные формулы нестандартных аминокислот, входящих в состав коллагена:

а — гидроксилизин; *б* — гидроксипролин

ют особые стереохимические свойства и ограничивают гибкость цепи, вследствие чего образуются изгибы. Поэтому их присутствие в белках несовместимо с существованием α-спиралей. Таким образом формируется специфическая вторичная структура в виде трехцепочечных спиралей (рис. 35). Компактная трехцепочечная структура возможна также потому, что каждый третий остаток в аминокислотной последовательности цепи тропоколлагена представлен глицином, α-углеродный атом которого погружен внутрь молекулы, где R-группа любой другой аминокислоты разместиться не может. Три цепи стабилизируются водородными связями между —C=O...NH-группами пептидных связей соседних цепей.

В тропоколлагене (в отличие от глобулярных белков) R-группы всех аминокислот находятся на внешней стороне молекулы и мало участвуют в стабилизации структуры, хотя и играют роль в межмолекулярном взаимодействии при образовании фибрилл и волокон. В коллагене обнаружены ковалентные связи необычного типа, которые располагаются между двумя остатками лизина, находящимися в соседних цепях (рис. 36). Расположенные рядом тропоколлагеновые тройные спирали тоже соединены поперечными связями. Вследствие очень плотной скрученности тройных спиралей и наличия поперечных связей тропоколлаген практически нерастяжим.

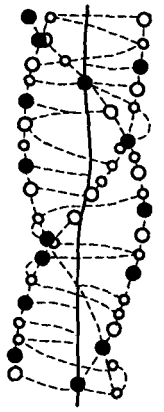


Рис. 35. Тройная спираль тропоколлагена:

● — гидроксипролин; O — пролин; o — глицин

Специфика аминокислотного состава, последовательность расположения по длине полипептидных цепей, реак-



Рис. 36. Один из типов поперечных связей между параллельными цепями коллагена

ционная способность функциональных групп обусловливают сложность и особенность пространственной структуры коллагена на всех уровнях. В настоящее время охарактеризовано по меньшей мере несколько структурных уровней молекулы коллагена (табл. 11).

11. Уровни пространственной структуры молекулы коллагена

Структурная область	Структурный уровень	Структура	Характерная черта структуры
Внутримолекулярная структура (размеры ≤ 300 нм)	Аминокислотная последовательность	Первичная	Последовательность расположения аминокислот вдоль полипептидной цепи
	Конформация главной полипептидной цепи	Вторичная	Пространственная форма отдельных спиральных цепей
	Форма молекул	Третичная	Пространственное расположение спиралей в тройной спирали, размеры молекул
Надмолекулярная структура (размеры > 300 нм)	Фибриллы	Четвертичная	Строение и форма надмолекулярных структур (фибриллы)
	Волокна и пучки		Строение и форма волокон и их пучков

Сложность структуры коллагена определяет важные функциональные свойства этого белка, используемые человеком в его практической деятельности при переработке животных тканей:

способность сохранять структуру на молекулярном уровне при выделении из тканей и отделении от других компонентов;

способность после выделения и перевода в раствор к реконструкции с образованием различных видов надмолекулярных структур, что широко используется для получения различных видов искусственных коллагеновых материалов (ИКМ), находящих применение в пищевой промышленности, медицине, ветеринарии и других отраслях народного хозяйства;

возможность стабилизации надмолекулярной структуры и ее дополнительного структурирования, лежащие в основе консер-

вирования, первичной обработки и переработки коллагенсодержащего сырья (выделка кожи и меха), а также при получении искусственных или модифицированных коллагеновых материалов.

Нерастворимые нити коллагена — наиболее прочные из всех других волокон в организме. Они способны выдержать нагрузку, масса которой по меньшей мере в 10 000 раз превышает их собственную, т. е. по прочности превосходят стальную проволоку равного поперечного сечения.

Нерастворимость и устойчивость коллагена зависят от вида и возраста животных, а также от ткани, в которой он содержится. Это связано с тем, что с увеличением возраста в тропоколлагеновых субъединицах и между ними образуется все большее число поперечных связей, что делает фибриллы коллагена в соединительной ткани более жесткими и хрупкими.

В настоящее время обнаружен ряд разновидностей так называемого твердого коллагена, единственной общностью которых является фибриллярность строения. В тканях и органах фибриллы могут достигать гигантских размеров, формируясь либо в коллагеновые волокна и нити (например, сухожилия, дерма, фасции), либо в однородную массу из микрофибрилл (хрящи).

Коллаген способен сильно набухать в водных растворах, причем масса увеличивается в 1,5—2,0 раза. По этому свойству он уступает лишь миозину мышечной ткани. Ниже приведены средние значения (в процентах к массе сухого белка) набухания некоторых белков при pH 5,0—7,0:

Коллаген	200	Эластин	25
Миозин	300	Кератин конского волоса	40
Ретикулин	30	Фиброин шелка	32

Высокая гидратационная способность коллагена связана с содержанием в его структуре значительных количеств диамино- и аминодикарбоновых кислот и, следовательно, большого числа боковых полярных групп молекулы. При смещении pH в кислую или щелочную сторону от изоэлектрической точки набухаемость коллагена резко увеличивается (рис. 37), при этом масса белка в состоянии полного набухания может достигать от 400 до 1000 % и выше к его сухой массе.

Известны многочисленные попытки теоретического объяснения набухания белков при взаимодействии с кислотами. Коллаген, например, имеет два центра взаимно противоположных по знаку заряда, вследствие чего в нем образуются солевые связи, стабилизирующие структуру. Под действием кислот в коллагене возникает положительный избыточный заряд и его структура разрыхляется за счет расширения фибрилл в полярных областях из-за отталкивания одноименно заряженных групп. В расширенные области поступает вода, и происходит набухание.

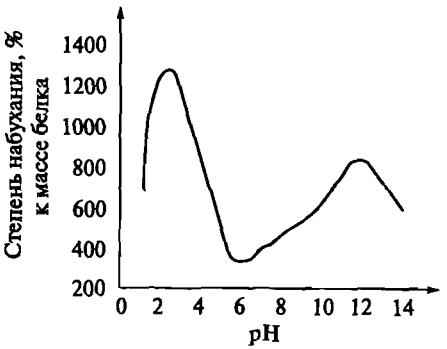


Рис. 37. Влияние pH среды на степень набухания коллагена гольевого спилка шкур крупного рогатого скота

Набухание коллагена наряду с увеличением объема сопровождается переходом белка в стекловидное состояние. Опытами установлено, что при набухании коллагеновое волокно уменьшается на треть своей длины и этот эффект проявляется тем отчетливее, чем тоньше и короче волокно. И наоборот, волокнистая структура коллагена набухает тем меньше, чем толще и компактней переплетение волокон, т. е. способность к набуханию находится в прямой зависимости от степени разрыхленности коллагеновых образований.

Установленная закономерность определила требования к сырью при производстве зельцев и студней. Способность коллагена к набуханию имеет большое значение для мясного, желатинового, кожевенного производств, а также для производства искусственной колбасной оболочки типа «натурин», «белкозин», где важной производственной стадией является кислотная обработка сырья, придающая за счет набухания коллагена конечному продукту нужные свойства и качество. При обработке сырья принято выделять три стадии: обводнение (определяется по увеличению массы); утолщение; появление упругости (устанавливается по сопротивлению спилка давлению). В набухших волокнах коллагена возникает напряжение, так как под действием электростатических сил они не только утолщаются, но и сокращаются в длине. Таким образом, в результате кислотной обработки получают набухший продукт, представляющий собой результат гидратации молекул коллагена в кислой среде, а также механической иммобилизации воды в микро- и макропоры коллагена.

Коллаген — пример высокой степени организации на всех ступенях микро- и макроструктуры. Однако в результате нагревания до определенной температуры физические свойства коллагена резко изменяются. При этом резко падает вязкость раствора, что указывает на потерю волокнистой структуры. Судя по изменению оптического вращения, исчезает спиральность структуры отдельных цепей. Тепловое движение преодолевает силы, стабилизиру-

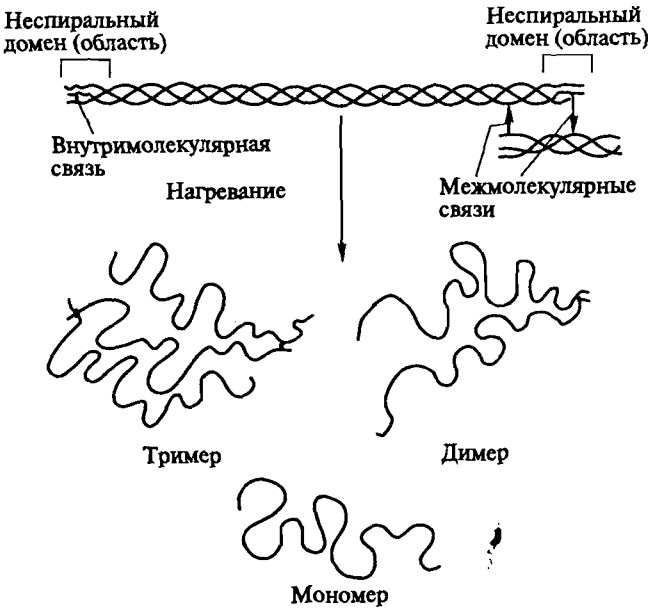


Рис. 38. Схема тепловой денатурации коллагена в желатин

ющие тройную спираль, в результате чего структура разрывается и образуется желатин, имеющий конфигурацию статистического клубка (рис. 38). Этот структурный переход возникает дискретно, при определенной температуре, аналогично тому, как происходит плавление кристалла.

Применение в биохимии термина «плавление» правомочно в случаях, когда потеря высокоорганизованной структуры происходит в узких пределах температур. Спираль тропоколлагена характеризуется высокой степенью упорядоченности по длине. Дискретность структурного перехода при повышении температуры указывает на то, что стабилизация тройной спирали обусловлена кооперативными взаимодействиями, т. е. образованием множества усиливающих друг друга связей, каждая из которых сама по себе относительно слаба. Образование каждой из стабилизирующих связей в большой степени зависит от того, образуются ли одновременно и соседние связи.

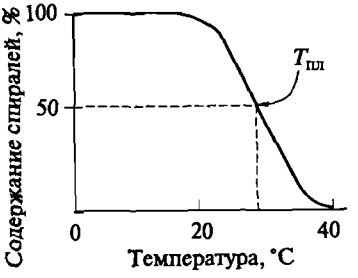


Рис. 39. Кривая плавления молекулы коллагена ($T_{пл}$ — температура плавления)

Критерием стабильности тройной спирали тропоколлагена служит температура плавления ($T_{пл}$), при которой спирализованность структуры утрачивается наполовину (рис. 39). Для интактных коллагеновых фибрилл сопоставимым показателем является температура сжатия ($T_{сж}$). Коллагены различных видов организмов различаются по температуре плавления. Установлено, что $T_{пл}$ и $T_{сж}$ коллагенов связаны с температурой тела животного (табл. 12) и коррелируют с содержанием иминокислот (пролина и гидроксипролина) в коллагене. Чем выше содержание иминокислот, тем стабильнее коллагеновая спираль. Таким образом, стабильность спирали отдельной цепи тропоколлагена зависит от количества остатков пролина и гидроксипролина.

12. Термостабильность коллагенов

Источник	Сумма остатков пролина и гидроксипролина (в расчете на 100 остатков)	Температура сжатия ($T_{сж}$), °С	Температура плавления ($T_{пл}$), °С	Температура тела, °С
Кожа теленка	232	65	39	37
Кожа акулы	191	53	29	24—28
Кожа трески	155	40	16	10—14

Способность коллагенов к дезагрегации при действии высоких температур нашла широкое применение при обработке коллагенсодержащего сырья в производстве клея, желатина, при получении бульонов. При этом процесс сокращения коллагеновых волокон при термообработке зависит от возраста животного и связан с прочностью волокон. В структуре мяса в процессе тепловой обработки происходит последовательное сокращение миофибриллярных и соединительнотканных белков, что имеет большое значение в технологии мясных продуктов (рис. 40).

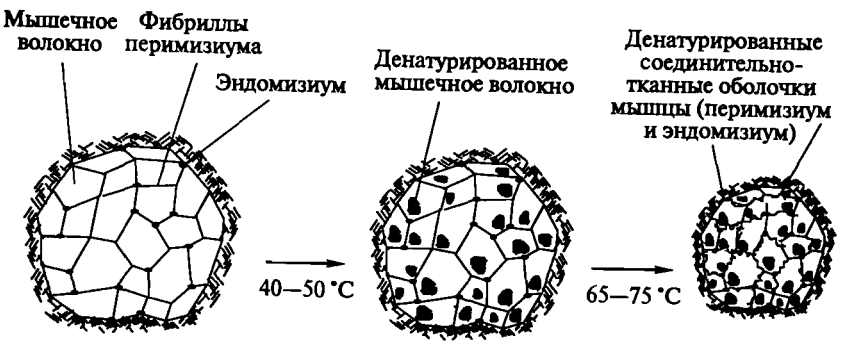


Рис. 40. Модель последовательного сокращения миофибриллярных (при 40—50 °С) и соединительных (между 60—70 °) белков мяса в процессе тепловой обработки (схематически показан поперечный разрез волокна)

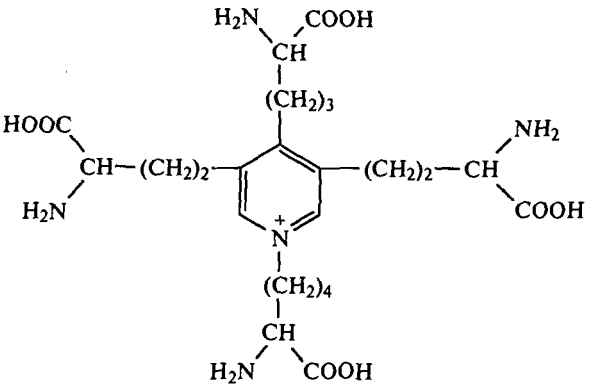
Коллаген очень плохо поддается действию пищеварительных ферментов, а в силу отсутствия многих важнейших аминокислот в структуре классифицируется как белок невысокой биологической ценности. Однако в последнее время роль коллагена в питании пересмотрена. Физиологическое действие коллагена позволяет причислить его к пищевым волокнам. Экспериментально доказано, что при рациональном сочетании мышечных белков и коллагенов показатель чистого усвоения белка максимален.

Эластины. Это основной компонент связок, соединяющих кости, и клеток кровеносных сосудов. Они наряду с коллагеном входят в состав соединительной ткани. Эластичные волокна животных тканей представляют, по существу, многокомпонентную систему. Одним из компонентов являются тонкие, прямые и легкоокрашиваемые фибриллы толщиной 11—12 нм. По составу это гликопротеины, белковая часть которых представлена вторым главным белком соединительной ткани — эластином. Ткани, богатые эластином, имеют желтоватый цвет. Длина эластичных волокон в отличие от коллагеновых при растяжении может увеличиваться вдвое, а при снятии нагрузки принимать первоначальные размеры.

Гибкость эластина связана со свойствами его субъединиц, называемых *тропоэластином* или *α-эластином*, которые имеют глобулярное строение с диаметром 3 нм, относительной молекулярной массой 74 000, с числом аминокислотных остатков около 800. Как свернута спираль в глобуле пока неясно. Однако известно, что в составе полипептидных цепей преобладают гидрофобные аминокислотные остатки, в основном алифатические. Подобно коллагену, эластин богат глицином и аланином. Тропоэластин отличается от тропоколлагена тем, что содержит большое число остатков лизина, но мало остатков пролина. Суммарное содержание глицина, аланина, валина и пролина составляет почти 70 %. Из-за малого содержания аминокислот кислотного и основного характера молекула эластина практически неполярна. Изоэлектрическая точка смещена в слабокислую область, поскольку существует некоторое преобладание кислотных групп. В водной среде цепи эластина принимают форму глобул. Гидрофобные цепи аминокислот, образующие соответствующие связи, спрятаны внутрь молекулы, окруженной водой. В результате свободная энергия системы минимальна.

Тропоэластин образует спираль особого типа, отличающуюся как от α-спирали, так и от коллагеновой спирали. Молекула тропоэластина состоит из богатых остатками глицина спиральных участков, разделенных более короткими участками, содержащими остатки лизина и аланина. Области, содержащие остатки лизина, принимают участие в формировании ковалентных поперечных связей. Четыре R-группы лизина сближаются друг с другом и ферментативно превращаются в десмозин или в сходный по структуре

изодесмозин. Таким образом, остатки лизина являются предшественниками десмозинов, каждый из которых может связывать по четыре полипептидные цепи:



Нативная структура эластинов пока точно не установлена. Известно, что она образуется из глобул тропоэластинов, сшитых в единое целое лизиновыми связками (рис. 41, 42), основанными на десмозине и изодесмозине и обнаруженными только в эластинах. Как и в коллагенах, в эластинах зародышей сшивки отсутствуют, их мало у молодых организмов, но с возрастом число их быстро увеличивается. Такие поперечные связи образуют единую двумерную, трехмерную и четырехмерную сеть, обладающую высокой степенью эластичности (рис. 43). Организованные таким образом полипептидные цепи тропоэластина могут объединяться в системы, способные растягиваться во всех направлениях.

Эластин очень устойчив. Он нерастворим в холодной и горячей воде, в солевых растворах, разбавленных кислотах и щелочах, даже крепкая серная кислота оказывает на него лишь слабое действие. В противоположность коллагену из эластина нельзя получить желатин. Нити нативного эластина не перевариваются трипсином или химотрипсином, очень медленно гидролизуются пепсином при pH 2. Однако некоторые ферменты растений (препараты фицина, папаина, бромелаина) способны превращать эластин. В животных организмах поджелудочной железой вырабатывается зимоген проэластаза, которая активируется трипсином с образованием активной эластазы. Эластаза — протеиназа с широкой специфичностью. Она гидролизует пептидные связи, образованные карбоксильными группами остатков алифатических аминокислот. Для процесса гидролиза эластина этим ферментом характерна выраженная лаг-фаза. В результате гидролиза нити исчезают и образуются аминокислоты, пептиды и смесь поперечно-сшитых пептидов, имеющих в растворе желтый цвет. Структура эластазы и строение активного центра имеют много общего с другими панкреати-

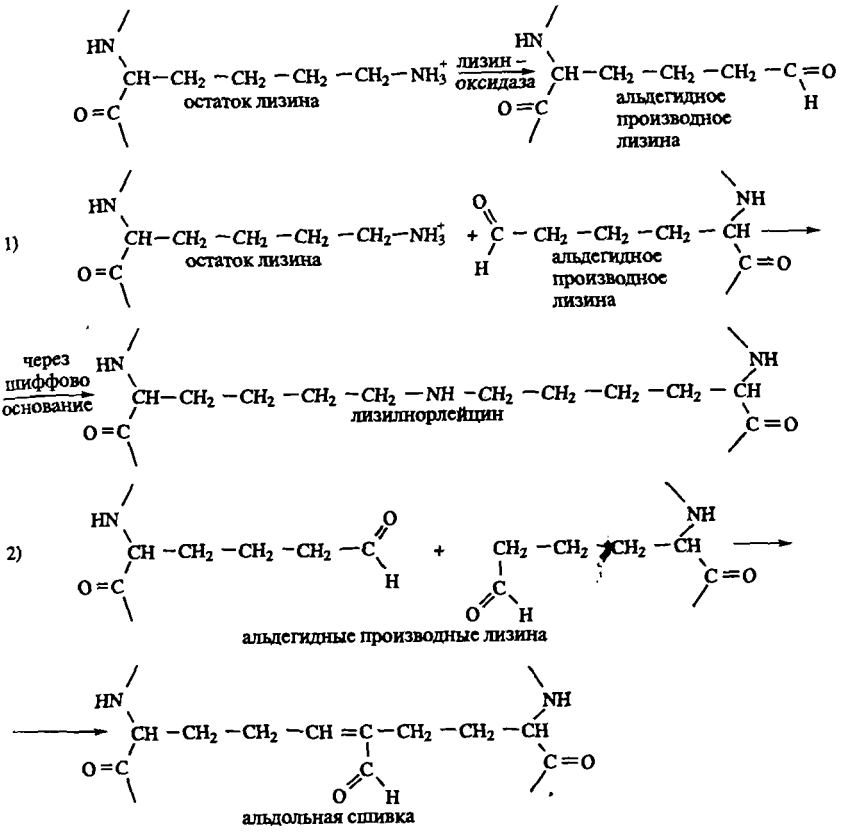
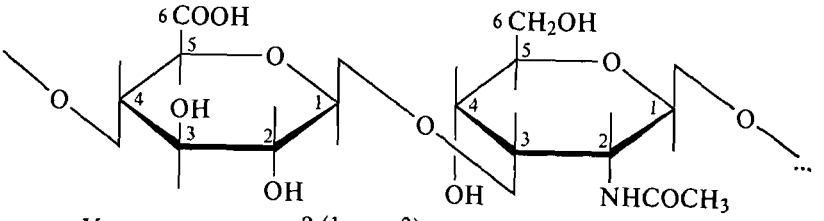


Рис. 41. Два типа ковалентных лизиновых сшивок в коллагене и эластине

ческими протеиназами. Наличие эластазы в животных организмах обеспечивает переваривание и усвоение пищевых продуктов, содержащих соединительную ткань.

Кроме коллагена и эластина главными химическими компонентами основного вещества соединительной ткани являются белок и полисахариды, образующие между собой комплексные соединения различной молекулярной структуры и прочности, которые можно разделить на две группы: протеогликаны и гликопротеины. За последние годы получены новые данные о структуре и функциях этих соединений.

Протеогликаны. Представляют собой комплексные соединения, состоящие из центрального гидрофобного белкового стержня, ковалентно связанного с гликозаминогликанами (линейными полимерами), построенными из дисахаридных единиц, содержащих гексозамин и гексуроновую кислоту или галактозу:



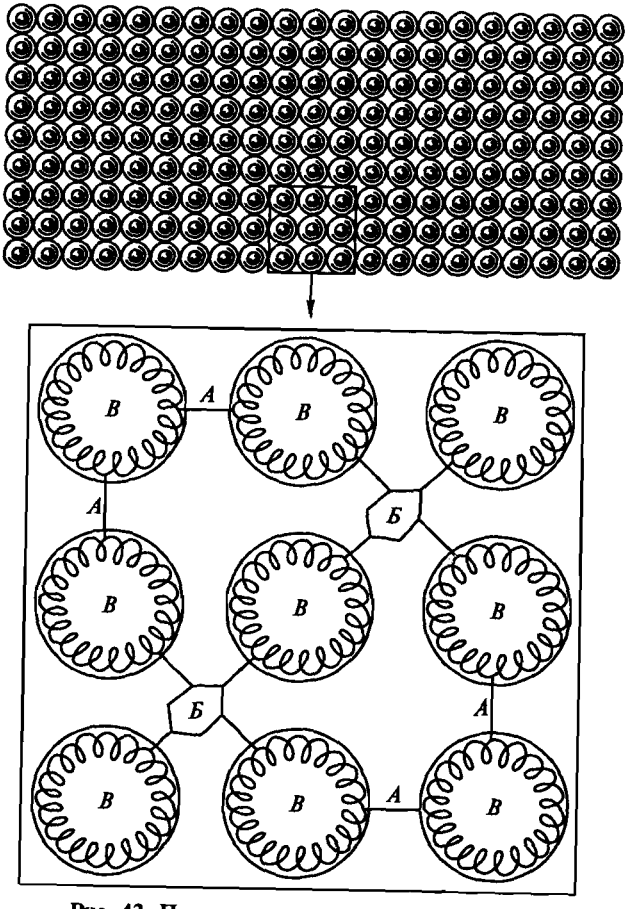


Рис. 42. Предполагаемая структура эластина:

А — лизиновые сшивки; *Б* — десмозиновые и изодесмозиновые сшивки; *В* — глобулы тропоэластина

Мономер протеогликана ($M \sim 2{,}5 \cdot 10^6$) не может быть разделен на составные части физическими методами. Его гидродинамический объем довольно высок (до 55 $см^3/г$). Сахара составляют 93 %, а белок — 7 % по массе. Если предположить, что полипептидная цепь одна, то ее относительная молекулярная масса находится в пределах 110 000—140 000. Пептидная цепь расположена в центре мономера и носит название кóрового или акцептирующего белка (рис. 44). В ней преобладают Ser, Gly, Glu и Ala. К этой пептидной цепи ковалентно через трисахарид (Ser) — Xyl-Gal-Gal (где Xyl — остаток ксилита) присоединены молекулы хондроитинсульфата.

Во всех протеогликанах, кроме кератинсульфата, связь между белком и углеводом осуществляется посредством гликозидной связи между ОН-группами серина, имеющего в составе пептидной

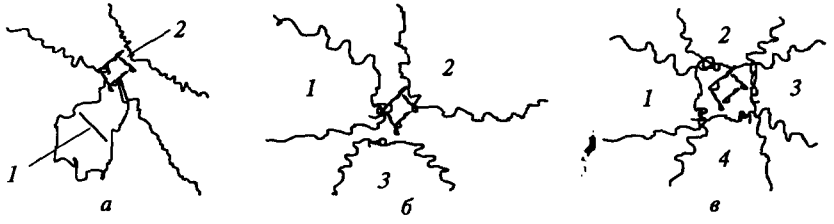


Рис. 43. Формирование связанных между собой полипептидных цепей в предполагаемой структуре эластина:

а — поперечное связывание двух цепей; *б* — поперечное связывание трех цепей; *в* — поперечное связывание четырех цепей

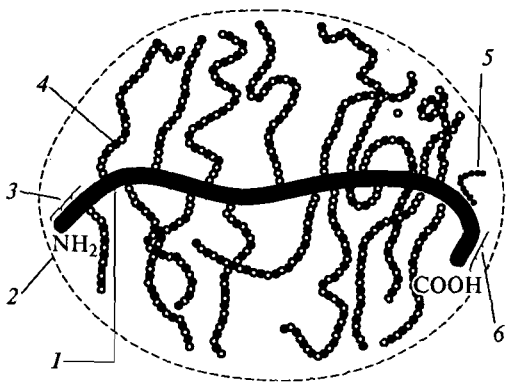


Рис. 44. Структура мономерного протеогликана:

1 — белковый кор; *2* — объем в гидратированном состоянии; *3* — взаимодействие с соединительным белком; *4* — цепь хондроитинсульфата; *5* — цепь кератинсульфата; *6* — взаимодействие мономерных субъединиц

части молекулы галактозы и ксилозы, входящие в состав полисахаридной части. В свою очередь, протеогликаны соединены с белками (преимущественно гликопротеинами, коллагеном и эластином) ионными, водородными связями, образуя более сложные макромолекулярные агрегаты.

Функциональное значение протеогликанов определяется свойствами входящих в их состав гликозаминогликанов, структурой молекулы и более сложных протеинполисахаридных комплексов соединительной ткани, их взаимоотношением с волокнистыми элементами.

В обеспечении метаболической функции соединительной ткани важную роль играет ионообменная активность гликозаминогликанов как полиаминов. Благодаря этому свойству они обеспечивают транспорт воды, солей, аминокислот и липидов. Особое значение имеет пространственное строение протеинполисахаридных комплексов, которые образуют своеобразное молекулярное сито, регулирующее диффузию воды и низкомолекулярных продуктов питания и обмена.

Гликопротеины. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных изучению гликопротеинов. Считают, что эта группа углеводсодержащих белков соединительной ткани состоит из белковой молекулы, к полипептидной цепи которой в разных участках присоединены олигосахариды, состоящие из 2—15 моносахаридных единиц — гексозаминов, гексоз, сиаловых кислот и фруктоз (рис. 45). Установлено, что гликопротеины выполняют роль матриц, регулирующих ориентированное расположение коллагеновых структур, стабилизируют фибриллы коллагена и их агрегацию с протеогликанами, образуют основу для формирования эластиновых структур, принимают участие в минерализации тканей.

В пептидной цепи коллагена гидроксилизин связан О-гликозидной связью либо с молекулой галактозы, либо с дисахаридом.

В зависимости от типа коллагена число молекул сахара может изменяться от одного до нескольких десятков на цепь. Молекулы гликопротеинов вытянуты благодаря присутствию большого количества отрицательных зарядов, расположенных вдоль молекулы. Заряды несут карбоксильные группы концевых аминокислот (гликопротеины слюнных желез), а также карбоксильные или сульфатные группы молекул гликозаминогликанов (протеогликаны). Они обра-

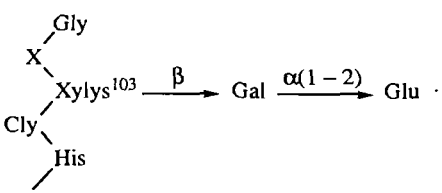


Рис. 45. Состав и структура гликопротеинов (X — другая аминокислота)

зуют в воде вязкие растворы, вязкость которых увеличивается по мере возрастания числа отрицательных зарядов на молекулу.

В осуществлении основных функций различных видов соединительной ткани ведущая роль принадлежит целостности всей системы, гармоничному сочетанию ее клеточных и неклеточных компонентов.

Компоненты основного вещества ткани, клетки и минеральные соли постоянно находятся во взаимодействии с волокнистыми элементами, влияют на тип и структуру их надмолекулярных образований, что в итоге обусловливает механические, физико-химические и другие свойства соединительных тканей.

Ретикулин. Входит в состав как соединительной, так и ретикулиновой ткани, которая образует основу кроветворных органов (костного мозга, селезенки) и легких. Ретикулин состоит из тонких поперечно исчерченных фибрилл с периодом 64 нм. Подобно коллагену и эластину, он отличается высоким содержанием гидроксилизина, пролина и гидроксипролина. В ретикулине содержится до 4,5 % углеводов. Это неполноценный белок, очень устойчивый и плохо усваиваемый. Он почти не набухает в воде, не растворяется в течение многих часов даже в крепких кислотах и щелочах. Ретикулин входит в состав тонких ретикулиновых волокон, которые в присутствии сульфита натрия частично разрушаются.

Кроме аминокислот и углеводов в структуру ретикулина входит 10—12 % липидов и 0,16 % гексозамина.

Альбумины и глобулины. Эти белки извлекаются из соединительной ткани водой: вначале в небольшом количестве — альбумины, а при последующей обработке солевыми растворами — небольшое количество глобулинов. В процессе предварительной подготовки сырья к выварке желатина фракция этих белков практически вся удаляется. Присутствие глобулинов и альбуминов делает желатин мутным. Высоким содержанием альбуминов и глобулинов (4,9—5,5 %) отличаются такие соединительнотканные образования, как уши и губы. Это сырье целесообразно использовать для выработки студней и зельцев.

Пищевое значение соединительной ткани тесно связано с ее химическим составом, при этом особое значение имеет достаточно высокая массовая доля белков. Ввиду малой способности пищеварительных ферментов к расщеплению коллагена, эластина и ретикулина пищевая ценность этого вида сырья низкая. Содержание соединительной ткани в мясе и мясных продуктах лежит в основе определения их сортности. При этом в высших сортах мяса содержание соединительной ткани минимально.

Однако в современных условиях труда человека общепринятые рекомендации о том, что пища должна быть калорийной и легкоусвояемой, неприемлема. Это связано с тем, что легкоусвояемая пища формирует рафинированное питание, не требующее каких-либо усилий для переваривания, а следовательно, ведет к ослабле-

нию функций пищеварения. Поэтому представление о том, что мясо, содержащее наименьшее количество соединительнотканных белков, наиболее полезно, потребовало пересмотра.

Аминокислотный состав белков соединительной ткани приведен в табл. 13. Как видим, они не включают таких важных аминокислот, как триптофан и цистин, а соотношение остальных аминокислот менее сбалансировано.

13. Аминокислотный состав белков соединительной ткани, %

Аминокислоты	Коллаген	Желатин	Эластин	Ретикулин
Незаменимые:				
валин	4,00	2,5	17,40	2,1
изолейцин	1,66	5,3	—	—
лейцин	3,20	5,3	12,70	4,3
лизин	4,10	4,0	0,39	3,4
метионин	0,80	0,6	0,03	0,6
треонин	2,30	2,2	0,96	1,7
фенилаланин	3,50	2,5	5,00	1,4
Заменимые:				
аланин	9,10	9,0	18,90	7,7
аргинин	10,00	10,0	0,89	14,4
аспарагиновая кислота	6,80	6,7	0,63	4,2
гистидин	0,80	0,7	0,07	1,3
глицин	26,00	26,0	29,90	24,6
глутаминовая кислота	11,80	11,8	2,10	6,1
гидроксилизин	1,30	1,3	—	1,9
гидроксипролин	13,20	14,7	1,92	3,6
серин	3,90	3,1	0,82	3,4
тирозин	1,00	0,4	1,61	6,2
цистин	0,00	0,0	0,15	0,0

Вместе с тем установлено положительное действие соединительной ткани на процесс пищеварения. Показано, например, что коллаген, образующий при нагревании клеящие вещества (глютин, желатин и др.), активно стимулирует секреторную и двигательную функции желудка и кишечника, оказывает благотворное влияние на состояние и функцию полезной кишечной микрофлоры.

В настоящее время на основе коллагена и других белков соединительной ткани создаются высокопитательные пищевые продукты, особенно перспективно сочетание их с мышечными белками. При этом повышается показатель чистого усвоения белков. Для продуктов, используемых при переходе детей с грудного на нормальное питание, рекомендуется содержание коллагена в мясе 30—38 %. Показано, что при замене 50 % говядины на коллаген питательная ценность продуктов не изменяется. В связи с этим проблема наиболее полного использования коллагенсодержащего сырья, в том числе вторичных продуктов мясного производства, таких, как

субпродукты II категории, обрезь, шквара, приобретает особое значение. Это сырье находит достаточно широкое применение при производстве мясных начинок, паштетов, мясорубленых продуктов.

2.3. КЕРАТИНЫ

Кератины — особый тип фибриллярных белков, так как полипептидные цепи в них не сворачиваются в глобулы, а остаются в виде линейных цепей, группируясь в протяженные волокна. Почти весь сухой остаток волос, рогов, копыт, шерсти, а также наружного слоя кожи (эпидермиса) представлен фибриллярными белками-кератинами. Кератин — это система межклеточных фибриллярных протеинов, стабилизированных дисульфидными мостиками. Кератин делится на высокосульфидный («твердый»), встречающийся в волосах, рогах, копытах, и низкосульфидный («мягкий»), характерный для наружного слоя эпидермиса.

В зависимости от особенностей вторичной структуры кератины подразделяются на α- и β-кератины.

α-Кератины. Служат основой для волос, шерсти, перьев, ногтей, когтей, рогов, копыт, панциря черепахи. Вторичная структура — правая α-спираль. Строение α-кератина волос показано на рис. 46. Синтезируемый α-кератин образует фибриллы, которые заполняют всю клетку. Три α-спиральные полипептидные цепи скручены в суперспираль — протофибриллу, 11 таких параллельно расположенных протофибрилл образуют микрофибриллу, из которых в свою очередь складываются макрофибриллы.

Считается, что в пространстве между фибриллами находятся молекулы белка с более высоким содержанием цистина. Затем клетки отмирают, а их стенки превращаются в волосяной чехол — кутикулу. Аналогичные процессы происходят при образовании α-кератина из других белков.

Кератины синтезируются в клетках эпидермиса из растворимых в воде предшественников в процессе так называемой «кератинизации», суть которой сводится к межмолекулярной агрегации на основе образования многочисленных дисульфидных мостиков. Растворимые предшественники легко выделяются из клеток обычной экстракцией и называются прекератинами. *Прекератины* — протеины, содержащие сульфгидрильные группы, но не содержащие дисульфидных мостиков. В структуру кератинов прекератины входят в виде комплекса с липидами и углеводами. Переваривание прекератинов под действием пищеварительных ферментов приводит к образованию 14 отдельных пептидов, аминокислотный состав которых подобен нативному кератину.

Характерной особенностью прекератинов по сравнению с нативным кератином является низкое содержание кислых аминокислот, лизина и аргинина, а также серосодержащих аминокислот

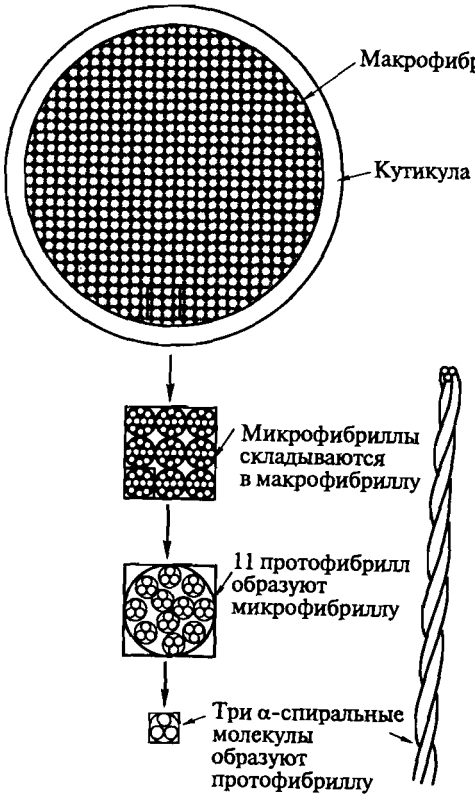


Рис. 46. Строение α-кератина волос

и пролина. Прекератины разных видов отличаются молекулярной массой, содержанием углеводно-липидной фракции, областью нестабильности, аминокислотным набором.

Различают три основные формы кератинов: 1) аморфная (клетки волосяных фолликул); 2) фибриллярная (волосы, перо); 3) смешанная (эпидермис). Наиболее распространен второй тип кератинов.

Согласно данным электронной микроскопии отдельный волос, например, имеет множество фибрилл, состоящих в свою очередь из многих еще более тонких нитей, навитых друг на друга наподобие каната. Установлено, что структура α-кератина обладает длиной около 0,54 нм. Более детальные исследования, проведенные с помощью рентгеноструктурного анализа, позволили сделать вывод, что в волосе три α-спиральные полипептидные цепи скручены одна вокруг другой, образуют суперспирализованную структуру, напоминающую трехжильный кабель. Каждая жила этого кабеля представляет собой α-спираль.

Пространственное расположение пептидных цепей одинаково для всех типов α-кератинов. В полипептидных цепях нативных α-кератинов аминокислотный состав и последовательность аминокислот благоприятствуют самопроизвольному образованию α-спирали со множеством стабилизирующих ее внутрицепочечных водородных связей.

α-Кератины богаты аминокислотами, обеспечивающими образование α-спирали, и бедны аминокислотами (например, пролином), не совместимыми с существованием α-спиральной конформации. Полипептидные цепи содержат относительно большое количество аминокислот с гидрофобными боковыми группами, которые располагаются на наружной стороне α-спиралей, суперспиралей и самих фибрилл. Наличие большого количества цистина способствует образованию поперечных дисульфидных мостиков (—S—S—). Полипептидные цепи соседних фибрилл сшиты поперечными ковалентными дисульфидными связями цистиновых остатков. В результате этого волокна прочно связаны в одно целое. Чем выше содержание цистина в α-кератине, тем крепче и жестче его структура (в панцире черепахи 18 % цистина).

К особенностям структуры α-кератинов относится тот факт, что полипептидные цепи (в виде α-спирали) параллельны и направлены в одну сторону.

Гибкие α-кератины, имеющие небольшую долю цистинов (волосы, шерстяные нити), при обработке паром при высокой температуре могут быть растянуты вдвое. При такой обработке разрываются внутрицепочечные водородные связи; α-спирали распрямляются и образуют β-конформацию, подобную той, которой обладают β-кератины. Вторичная структура β-конформации α-кератинов — параллельный β-складчатый слой. После снятия растягивающей нагрузки и охлаждения α-кератин волоса или шерсти из β-конформации возвращается в исходную α-спиральную конформацию. Это связано с тем, что в состав α-кератина входит относительно большое количество аминокислотных остатков с довольно объемистыми боковыми группами. Взаимодействие этих групп дестабилизирует параллельный β-складчатый слой, и β-конформация α-кератина принимает нестабильную форму.

α-Кератины замечательны не только своей физической прочностью, но и тем, что они полностью нерастворимы в воде при pH 7,0 и физиологической температуре.

β-Кератины. Это белки, из которых построены нити шелка и паутины (фиброин). Они принадлежат к нитевидным нерастворимым белкам, хотя более гибки и с трудом поддаются растяжению. Они отличаются от α-кератинов тем, что имеют другую периодичность структуры, элементы которой повторяются через каждые 0,7 нм. Остов полипептидной цепи в β-конформации вытянут и имеет зигзагообразный вид. Зигзагообразные полипептидные

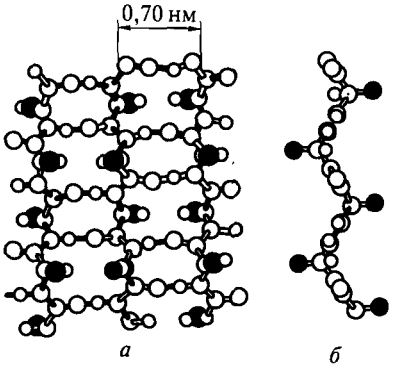


Рис. 47. β-Конформация полипептидных цепей в β-кератинах:

а — три цепи, образующие складчатый слой с помощью водородных связей (*вид сверху*); *б* — та же структура (*вид сбоку*, показывающий расположение R-групп по обе стороны складчатого слоя)

цепи уложены параллельно друг другу в виде целого ряда складок (рис. 47). Для β-конформации характерно отсутствие внутрицепочечных водородных цепей. Однако между амидными группами соседних полипептидных цепей образуются межцепочечные водородные связи. R-Группы аминокислот располагаются по обе стороны складчатого слоя (рис. 47, *б*).

β-Кератин образуется при наличии в составе полипептида аминокислот с малыми размерами R-групп. Вследствие этого β-кератины богаты глицином и аланином. Например, в структуре фиброина шелка каждой второй аминокислотой является глицин. Это стабилизирует β-слой.

Промышленные кератинсодержащие отходы при первичной переработке сельскохозяйственных животных являются важным сырьевым источником в получении белоксодержащих продуктов. В среднем выход сухого копытного сырья, например, составляет (по отношению к массе выхода мяса на костях): 0,38 % для крупного и мелкого рогатого скота; 0,07 % для свиньи.

2.4. БЕЛКИ КРОВИ

В процессе эволюции сложных организмов сформировались специальные способы коммуникации клеток, обеспечивающие непрерывную интеграцию различных органов и тканей, а также облегчающие контакты с внешней средой.

Кровь — это жидкая ткань, на долю которой в среднем приходится (по отношению к живой массе): 7,5 % у крупного рогатого скота; 4,5 % у свиней; 7 % у овец; 8 % у птиц. Кровь состоит из клеток — форменных элементов и жидкого межклеточного вещества — плазмы. С помощью центрифугирования можно отделить суспендированные клеточные элементы. Прозрачная светло-желтая надосадочная жидкость называется *плазмой крови*.

Химический состав крови зависит от продуктов, получаемых в результате обмена веществ, от питательных веществ, которые постоянно поступают и выводятся из крови, от наличия кислорода и др. На долю белков в крови приходится около 18—20 %. Обычно их подразделяют на плазменные и клеточные.

На долю растворимых веществ плазмы крови приходится 9—10 %, из них около 7 % — белки.

Белки плазмы. Выделение белков плазмы представляет собой довольно сложную задачу ввиду их высокой фракционности.

Современные методы позволили идентифицировать в составе белков плазмы крови около 40 фракций, среди которых выделены белки комплемента, гликопротеины, металлосодержащие белки, альбумины и глобулиновая фракции. Следует отметить, что белки плазмы крови обладают значительным генетическим полиморфизмом. Для половины белков установлено число возможных полиморфных форм. Имеющиеся знания в области структуры и функции белков плазмы используются в диагностике различных заболеваний.

Для переработки крови убойных животных наибольшее значение имеют основные фракции белков плазмы: сывороточные белки (альбумины и глобулины) и фибриноген, среднее содержание которых приведено в табл. 14.

14. Содержание белков в плазме, %

Вид скота	Сывороточный альбумин	Сывороточный глобулин	Фибриноген
Крупный рогатый	3,61	2,90	0,60
Мелкий рогатый (овцы)	3,83	3,00	0,46
Свиньи	4,42	2,20	0,65

На долю сывороточного альбумина приходится более половины всех белков. По физико-химическим свойствам сывороточный альбумин является типичным альбумином (растворяется в воде и солевых растворах средней концентрации). Фракция альбуминов гетерогенна, что связано с генетическим полиморфизмом. Изоэлектрическая точка альбумина находится в области pH 4,6—4,7. Определение аминокислотной последовательности альбумина человека и быка показало, что каждый из этих белков образован одиночной полипептидной цепью, состоящей из 580 аминокислотных остатков, и имеет 17 дисульфидных связей.

Альбумин — один из немногих белков плазмы, который не является гликопротеином; из всех белков плазмы он имеет наименьшую молекулярную массу (для сывороточного альбумина человека эта величина составляет 66 241). Молекула альбумина представляет собой эллипсоид, размеры которого 30 × 150 Å. Вязкость раствора альбумина намного меньше, чем растворов глобулина и фибриногена, что весьма важно для работы сердца.

Установлено, что биологические функции сывороточного альбумина связаны с осмотической регуляцией внутренней среды организма, а также транспортом жирных кислот, билирубина и альдостерона. Наиболее важная функция альбумина — участие в осмотической регуляции — на 75—80 % поддерживается наличием сывороточного альбумина в крови.

Альбумин распределен так, что лишь 40 % его находится в кровяном русле, остальная часть — во внеклеточной жидкости, главным образом в мышцах, коже и кишечнике. Это связано с выполнением транспортных функций альбумина, наиболее значительной среди которых является возможность прочного связывания и переноса жирных кислот, плохо растворимых липидов. От наличия альбуминов зависит концентрация ионов Ca^{2+}, стероидных гормонов, триптофана в плазме. Наконец, альбумины осуществляют транспорт многих лекарственных веществ, таких как аспирин, пенициллин и др.

Большое значение альбумины имеют еще и потому, что при очень интенсивном обмене они могут быть единственным источником белкового питания. Они являются полноценными белками, легко усваиваются и сбалансированы по аминокислотному составу.

Глобулины плазмы крови представляют собой многочисленную группу белков различной структуры, которые условно обозначают α-, β- и γ-глобулинами в зависимости от их электрофоретической подвижности; при этом многие фракции γ-глобулинов являются антителами. Изоэлектрическая точка глобулинов лежит в области pH: для α-глобулинов 2,7—5,4; для β-глобулинов 5,5; для γ-глобулинов 6,3—7,3. Молекулярная масса фракций глобулинов колеблется в широких пределах. Например, ретинолсвязывающий белок α-глобулиновой фракции плазмы человека имеет молекулярную массу 21 000, а гаптоглобулин (тип 2-2) — 400 000; для β-глобулиновой фракции молекулярная масса находится в области 11 820—118 000; молекулярная масса белков γ-глобулиновой фракции составляет 150 000—220 000. Для большинства сывороточных глобулинов характерно высокое содержание углеводов (до 42 %).

Функции многих α-глобулинов пока неизвестны. Однако показано их непосредственное участие в ингибировании многих протеиназ, транспорте ретинола, ионов Cu^{2+} либо Cu^{+}. β-Глобулиновая фракция состоит из различных белков, включая липопротеины. Главный компонент этой фракции — *трансферрин*, на долю которого приходится около 3 % белков плазмы. Основная его функция связана с транспортом Fe^{3+} в различные ткани, где железо освобождается без изменения структуры белка-переносчика. Некоторые β-глобулины связаны с иммунной функцией.

Все фракции глобулинов — также полноценные белки и хорошо усваиваются организмом.

Фибриноген — главный компонент системы свертывания крови. Он нерастворим в воде, но хорошо растворим в разбавленных растворах нейтральных солей и в щелочах, осаждается сульфатом магния и хлоридом натрия ранее, чем наступает полное насыщение. Таким образом, по свойствам фибриноген близок к глобулинам. Изоэлектрическая точка фибриногена отмечена при pH 5,5; молекулярная масса 530 000. Молекула фибриногена представляет собой эллипсоид с размерами 90×450 Å, включает три пары (A, B, C) неидентичных полипептидных цепей, соединенных мостиками; A- и B-полипептидные цепи у разных животных несут в качестве N-концевых групп различные кислотные остатки, а C-полипептидные цепи имеют тирозильные остатки на N-концах. В каждой цепи имеются олигосахаридные группы, присоединяющиеся к белку по остаткам аспарагина. Фибриноген синтезируется в печени и быстро обновляется (например, его период полужизни у здоровых людей составляет 3,5—4 дня). Фибриноген быстро усвояем и полноценен по аминокислотному составу.

Роль белков плазмы чрезвычайно велика. Наиболее очевидной и изученной функцией является свертывание крови.

При нарушении целостности кровеносных сосудов животного организма вытекающая кровь свертывается с различной скоростью: у крупного рогатого скота за 6,5—10,0 мин; у овцы за 4,0—8,0; у свиньи за 3,5—4,0; у лошади за 11,5—15,0; у птицы менее чем за 1,0 мин. При жизни животных в большом круге кровообращения кровь не свертывается благодаря наличию в ней физиологических антикоагулянтов. Кроме этого образование уплотнений (тромбов) предотвращается биохимической системой фибринолиза (растворения кровяных сгустков). Скорость свертывания крови определяется различной концентрацией естественных антикоагулянтов и видовой особенностью содержания фибриногена в плазме.

В настоящее время определены все стадии процесса свертывания, каждый из факторов системы свертывания крови выделен и охарактеризован. При небольших повреждениях сосудов кровотечение быстро останавливается — наступает гемостаз (физиологическое свертывание крови), в процессе которого совершается каскад последовательных превращений. Вначале тромбоциты быстро приклеиваются к стенке поврежденного сосуда, связываясь со структурными элементами соединительной ткани — коллагеновыми волокнами, базальными мембранами и между собой. Это вызывает сужение сосудов и образование кровяного сгустка — тромба. Затем активируется фибринолитическая система (основной компонент — плазмин), обеспечивающая растворение тромба по мере заживления раны.

При глубоких повреждениях кровь обильно вытекает из сосудов и через некоторое время свертывается в результате превращения растворимого белка плазмы фибриногена в нерастворимый

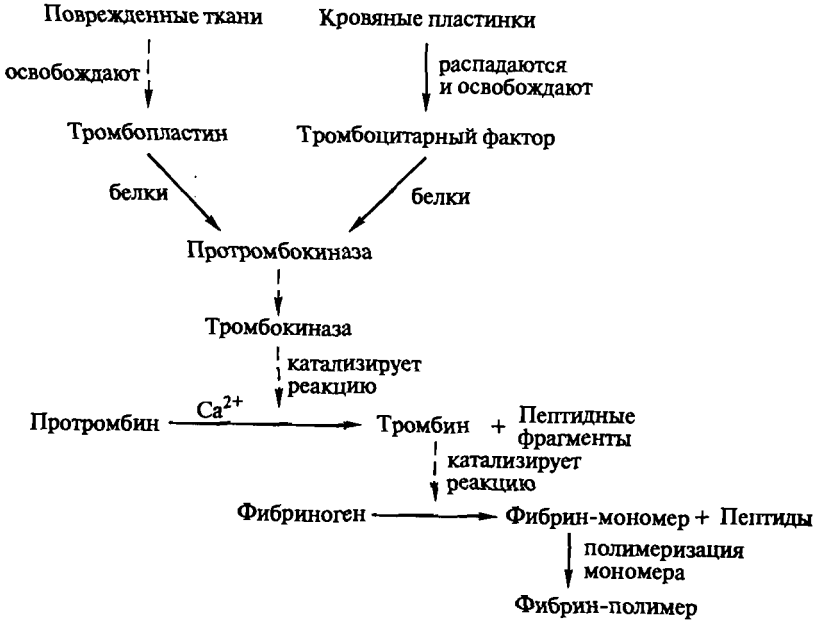


Рис. 48. Последовательность реакций, приводящих к свертыванию крови

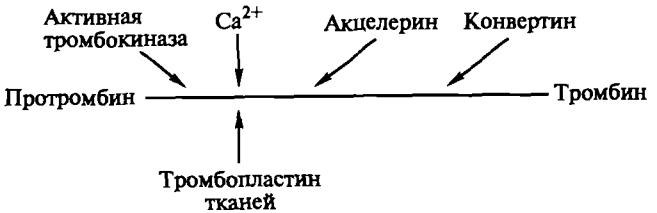
фибрин. Механизм свертывания крови очень сложен и регулируется с помощью каскадной системы реакций, протекающих с участием ферментов и без них (рис. 48).

«Пусковым механизмом» свертывания крови является тканевый фактор тромбопластин (липопротеин), который проявляет протеолитическую активность и охарактеризован еще недостаточно. При повреждении сосудов он освобождается и инициирует свертывание. В результате реакций тромбопластина с ионами Ca^{2+} и некоторыми белками плазмы (проакцелерином и проконвертином) образуется фермент тромбокиназа из зимогена протромбокиназы.

Второй путь образования тромбокиназы связан с распадом тромбоцитов и выделением из них тромбопластина, который впоследствии взаимодействует с ионами Ca^{2+} и некоторыми глобулинами плазмы.

Среди этих глобулинов особое значение имеет антигемофилийный глобулин, содержащийся в плазме здорового организма и отсутствующий в плазме больных гемофилией. Синтезированная по одному из путей тромбокиназа катализирует реакцию расщепления неактивного зимогена протромбина с образованием тромбина — протеолитического фермента, активно гидролизующего фибриноген. Протромбин — типичный глобулин плазмы крови, синтезируется в печени при наличии достаточного количества витамина К. Переход про-

тромбина в тромбин эффективно протекает лишь в присутствии ионов Ca^{2+} и других факторов свертывания:



Наконец, последняя стадия механизма свертывания — протеолиз фибриногена тромбином с образованием нерастворимого фибрина.

Таким образом, свертывание крови включает эффективно регулируемую серию превращений неактивных зимогенов в активные ферменты, ведущую в итоге к образованию тромбина и затем фибрина. За небольшим исключением все активируемые факторы свертывания представляют собой сериновые протеиназы. Все они ингибируются, подобно трипсину, диизопропилфторфосфатом и гидролизуют пептидные связи, образованные карбоксильными группами остатков аргинина и глицина.

Химизм превращения фибриногена в фибрин включает несколько стадий и начинается с гидролиза тромбином одной единственной пептидной связи Arg-Gly в каждой из пептидных цепей (A и B) его структуры. В результате от N-концов отщепляются четыре фибринопептида — два пептида типа A и два пептида типа B. Накапливается так называемый фибрин-мономер (рис. 49).

Образующиеся поперечные сшивки связывают боковые цепи глутамина одной мономерной молекулы фибрина с боковыми цепями лизина другой. В результате образуются длинные волокна нерастворимого фибрина, которые формируют трехмерную белковую сеть с включением в нее эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов.

Молекула фибрина состоит из 6 полипептидных цепей трех типов. Имеет молекулярную массу 340 000, форму палочки с двумя глобулярными образованиями на концах и одним в середине. Упаковка полипептидных цепей в молекуле неизвестна. В некоторых местах к ним по остаткам аспарагина присоединены олигосахариды. При физиологических условиях молекулы фибрина агрегируют с образованием протяженных фибрилл, в которых они укладываются параллельными рядами со сдвигом на половину молекулы. Из таких фибрилл, имеющих разное направление, возникает мягкий сгусток. Он состоит из растворимого фибрина, поскольку из образовавшегося сгустка фибрилл можно вновь получить раствор мономера, сдвигая pH среды в кислую (< 4,5) или щелочную (> 9) область. Фибрин мягкого сгустка растворяется также в растворе мочевины с концентрацией 1 моль/дм^3. Однако через некоторое время такая солюбилизация становится невозможной, так как из мягкого образуется твердый сгусток.

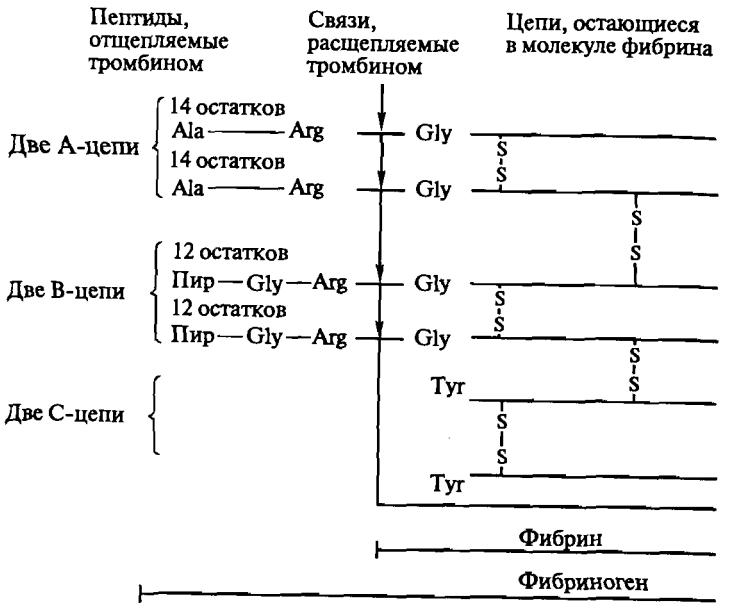


Рис. 49. Химизм превращения фибриногена в процессе свертывания крови (Пир — пиридин)

Белки клеток (форменных элементов) крови. Форменные элементы крови подразделяются на эритроциты, тромбоциты и лейкоциты.

Эритроциты. Составляют основную массу форменных элементов и от трети до половины всего объема крови, в 1 мм^3 которой содержится от 6 до 11 млн этих клеток. Эритроциты — одни из немногих важнейших клеток животного организма, продолжительность жизни которых находится в пределах 35—100 дней. Суточный распад эритроцитов в организме человека составляет 0,85 % их общей массы, ежечасно же образуется около $6 \cdot 10^9$ клеток. Эритроциты образуются в костном мозге из предшественников — ретикулоцитов, которые впоследствии утрачивают клеточные органеллы и синтезируют большое количество гемоглобина. Таким образом, эритроциты — это рудиментарные клетки. Благодаря тому что в водном цитозоле этих клеток растворен гемоглобин в очень высоких концентрациях (34 %), осуществляется главная функция эритроцитов — перенос кислорода и диоксида углерода. Ежедневно гемоглобин эритроцитов переносит от легких к тканям около 0,6 м^3 кислорода. Химический состав эритроцитов включает минеральные вещества, главным образом ионы K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^-, PO_4^{3-}; органический фосфат содержит 2,3-дифосфоглицерат.

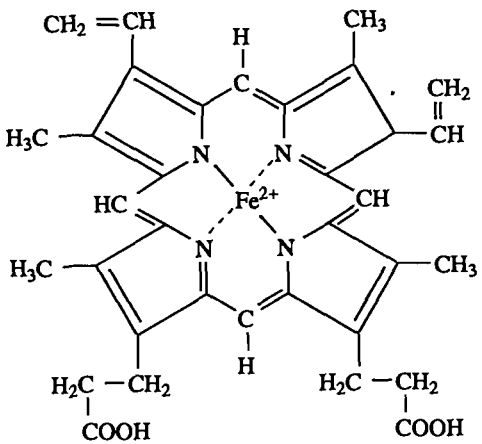
В эритроцитах идентифицировано около 100 различных ферментов. 90 % сухого остатка эритроцитов приходится на гемоглобин. В одном эритроците может содержаться около 280 млн молекул гемоглобина, который находится в трех состояниях: связанный с белком стромы в достаточно прочный комплекс; непрочно связанный с фосфатидами стромы; свободный гемоглобин. Выделяют их из стабилизированной крови методом центрифугирования, в результате чего эритроциты оседают. После очистки от примесей эритроциты обрабатывают дистиллированной водой, в результате чего клетки набухают и лопаются, а их содержимое переходит в жидкую среду. Остатки клеток и оболочки удаляют центрифугированием или каким-либо другим методом.

Гемоглобин крови — сложный белок, типичный хромопротеин, состоящий из окрашенной простетической группы — *гема* и бесцветной белковой части — *глобина.* Молекула гемоглобина по своей форме приближается к сфере диаметром около 5,5 нм. Молекулярная масса 64 500; изоэлектрическая точка при pH 5,5.

Гемоглобин в кислой или щелочной среде диссоциирует на гем и глобин. Так, если добавить раствор гемоглобина к смеси ацетон — HCl, то глобин осаждается, а гем (ферропротопорфирин) остается в растворе:

$$\text{Гемоглобин} + HCl \rightarrow \text{Глобин} \cdot HCl + \text{Гем}$$

Гем — комплексное соединение порфирина и железа:

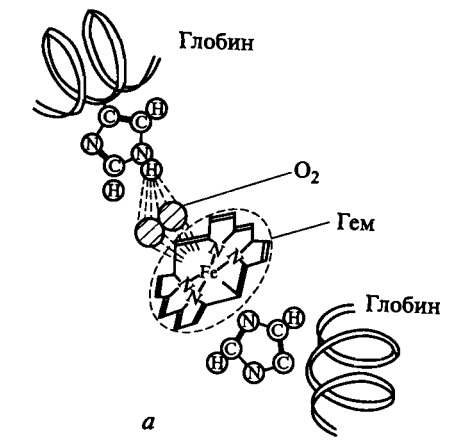


Порфирин — производное порфина, которое содержит четыре пирролоподобных цикла, соединенных четырьмя CH-группами (метиновые мостики); в результате присоединения CH-групп образуется система чередующихся двойных связей. Боковыми цепями пиррольных колец гема служат метильные и винильные группы и кислотные остатки белка. Атом железа в геме имеет шесть

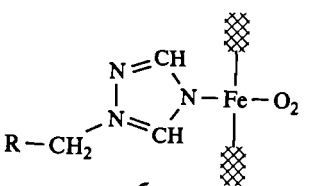
связей, четыре из которых участвуют в образовании комплекса железа с плоской молекулой порфирина, а две остальные направлены перпендикулярно порфириновому кольцу. Одна из этих перпендикулярно направленных координационных связей занята атомом азота, принадлежащим остатку гистидина одной из полипептидных цепей глобина. Другая — свободная — служит для связывания молекул кислорода (рис. 50).

Белковая часть молекулы состоит из двух α-цепей, содержащих 141 аминокислотный остаток, и двух β-цепей, содержащих 146 аминокислотных остатков. Каждая из четырех полипептидных цепей имеет характерную структуру. Цепи уложены относительно друг друга приблизительно в виде тетраэдра, в результате чего возникает четвертичная структура гемоглобина. Рентгеноструктурный анализ и химические исследования выявили ряд важных закономерностей. Обнаружено, что α- и β-цепи гемоглобина имеют почти одинаковую третичную структуру. Они более чем на 70 % состоят из α-спиралей, причем все эти α-спиральные участки (почти одинаковые по длине) образуют в местах изгибов примерно одни и те же углы.

Идентичность третичных и четвертичных структур гемоглобина характерна для всех видов животных организмов. Кроме того, третичная структура полипептидных цепей гемоглобина аналогична таковой для миоглобина — одного из основных белков мы-



а



б

Рис. 50. Структура гемоглобина:

а — фронтальная проекция структуры оксигемоглобина; *б* — боковая проекция оксигемоглобина

щечного волокна. Это связано с биологическими функциями обоих белков и играет исключительно важную роль в транспорте газов через кровь в клетку и обратно. Концентрация гемоглобина в крови у различных животных неодинакова и зависит от количества эритроцитов и их величины.

Гемоглобин у разных видов животных организмов различается также аминокислотной последовательностью полипептидных цепей глобина. Среднее число различий во всех полипептидных цепях гемоглобина лошади, свиньи, быка и кролика по сравнению с гемоглобином человека составляет около 22. Значительная гетерогенность гемоглобина наблюдается и в пределах одной популяции. Различают три типа гетерогенности гемоглобинов: эмбриональная, минорная и генетическая.

Гемоглобин выполняет роль дыхательного белка — переносчика кислорода. Плазма растворяет лишь 0,5 % кислорода. Гемоглобин эритроцитов в артериальной крови, протекающей от легких к периферическим тканям, насыщен кислородом приблизительно на 96 %. В венозной крови, возвращающейся в сердце, гемоглобин насыщен кислородом лишь на 64 %. Таким образом, кровь, проходящая через ткань, оставляет в ткани около одной трети первоначально содержащегося кислорода. Гемоглобин имеет низкое сродство к кислороду и способен кооперативно связывать кислород гемсвязывающими участками. Кооперативность связывания кислорода проявляется в том, что по мере протекания оксигенации гемоглобина облегчается связывание последующих молекул кислорода.

В легких, заполненных воздухом, парциальное давление кислорода довольно высокое, приблизительно 13 300 Па; в таких условиях гемоглобин насыщается кислородом, переходя в оксиформу и приобретая красный цвет по схеме:

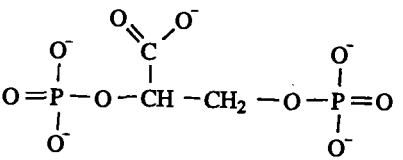
$$\text{Гемоглобин} + O_2 \rightleftarrows \text{Гемоглобин} \cdot O_2$$

Весьма существенно, что железо гема при этом не изменяет своей валентности. Связывание гемоглобином кислорода в условиях его избытка эффективно благодаря конформационным изменениям, а именно изменению его четвертичной структуры. В результате молекула оксигемоглобина приобретает несколько более компактную форму по сравнению с молекулой дезоксигемоглобина. При этом гемы двух α-цепей сближаются друг с другом, а гемы двух β-цепей раздвигаются. Это обеспечивает физиологически наиболее выгодное взаимодействие атомов железа гема с кислородом, благодаря чему молекула гемоглобина способна либо соединяться с четырьмя молекулами кислорода, либо отщеплять их также все сразу.

Функциональное назначение гемоглобина такое же, как и миоглобина, — обратимо связывать молекулярный кислород. И хотя каждый из протомеров гемоглобина связывает кислород точно так же, как и миоглобин, функции молекулы гемоглобина значитель-

но отличаются от функций миоглобина: во-первых, кислород связывается молекулой гемоглобина кооперативно, что приводит к более эффективному транспорту кислорода. Такая кооперативность называется положительной в отличие от отрицательной, когда связывание одной молекулы затрудняет связывание последующей. Во-вторых, молекула гемоглобина более резко реагирует на изменения окружающей среды (парциальное давление O_2, pH и т. д.) и изменяет в зависимости от этого сродство к кислороду.

При повышении концентрации протонов и молекул CO_2 в работающих мышцах ослабляется связь гемоглобина с кислородом (эффект Бора). Аналогичным образом действует органический фосфат 2,3-дифосфоглицерат (ДФГ):



Его концентрация в эритроцитах повышается при различных случаях нехватки кислорода, например при подъеме человека на высоту. Перечисленные особенности гемоглобина обусловлены его четвертичной структурой.

Таким образом, молекула гемоглобина хорошо приспособлена к осуществлению совместного переноса O_2 эритроцитами от легких к тканям, а CO_2 и ионов H^+ — к органам выделения (легким и почкам) (рис. 51).

С пищевой точки зрения гемоглобин — ценный белок, однако в его структуре нет некоторых незаменимых аминокислот.

Химический состав лейкоцитов и тромбоцитов детально пока не изучен. Из белков в лейкоцитах обнаружены параглобулины, нуклеопротеины, цитоглобин и др. Тромбоциты — непигментированные безъядерные клетки, лабильные, легко разрушающиеся; служат

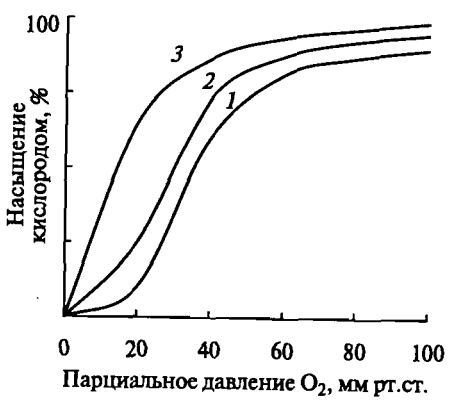


Рис. 51. Влияние pH на насыщение гемоглобина кислородом:

1 — pH 7,2; *2* — pH 7,4; *3* — pH 7,6

ядрами, вокруг которых формируются нити фибрина. Лейкоциты и тромбоциты не являются самостоятельными источниками для получения пищевых продуктов. Их белковые системы используют вместе с белками эритроцитов или в составе крови.

2.5. БЕЛКИ МОЛОКА

Молоко — ценнейший продукт питания, богатый пищевыми и биологически активными веществами, среди которых белки играют немаловажную роль. Белковая система молока высокогетерогенна, каждая фракция отличается по строению, физико-химическим свойствам и биологическим функциям. Она необходима для обеспечения нормального развития растущих организмов и питания взрослых людей. В молоке общее содержание белков находится, как правило, в пределах 2,9—4,0 %. Белки молока делятся на две большие группы: казеиновые и сывороточные.

Согласно новейшим представлениям о номенклатуре и классификации белков молока рассматриваются главные белки молока: казеины (α_{s1}, α_{s2}, β, æ), сывороточные белки (β-лактоглобулин, α-лактоальбумин), альбумин сыворотки крови, иммуноглобулины, β_2-микроглобулин, лактоферрин, церулоплазмин и компонент 3 протеозо-пептонов. Всем главным белкам присущ генетический полиморфизм, первичные структуры генетических вариантов отличаются заменой одного, двух или отсутствием нескольких аминокислотных остатков.

Основой для классификации и идентификации белков молока служит первичная структура их полипептидных цепей. Кроме казеинов и сывороточных белков в молоке находятся белки оболочек жировых шариков. Точная номенклатура и классификация последних отсутствует.

Казеины. Наибольший интерес представляют казеины. Способность казеинов к свертыванию под действием химозина (ренина) в желудке растущих организмов используют при разработке новых технологий получения молочных белковых продуктов. Казеины содержат все незаменимые аминокислоты и являются прекрасным источником фосфора и кальция.

Несмотря на большой научно-практический интерес, структура казеина в деталях не установлена и известна на уровне рабочих гипотез. Доля α_{s1}-, α_{s2}-, β- и æ-казеинов составляет соответственно 38, 10, 39 и 13 масс. % от всего казеина. Производными фракциями β-казеина являются: γ_1-, γ_2-, γ_3-казеины, протеозопептонные компоненты. α_{s1}-Казеин — это смесь двух белков (главного и минорного компонентов), имеющих одинаковую первичную структуру, но отличающихся степенью фосфорилирования.

Фракции α_{s1}-, α_{s2}-, β-казеина являются фосфопротеинами, а æ-казеин — фосфогликопротеин.

Казеины — это группы гетерогенных фосфопротеинов, самоассоциирующихся в мицеллы в присутствии кальция, цитратов и фосфатов. Основная часть казеина (около 95 %) в молоке содержится в виде казеиновых мицелл, и лишь незначительная часть (около 5 %) — в виде мономеров, полимеров фракций казеина и субмицелл, размер которых составляет менее 20—40 нм. Последнюю форму казеина называют растворимым казеином, его количество зависит от температуры и продолжительности хранения молока. Растворимые β-, α_{s1}- и α_{s2}-казеины могут подвергаться гидролизу под действием плазмина молока, а æ-казеин (растворимый и мицеллярный) — под действием внесенного в молоко химозина.

Казеиновые мицеллы, состоящие из этих фракций, отличаются по размеру, содержанию в них минеральных веществ и соотношению фракций. Средний диаметр мицеллы составляет около 150 нм, ее удельный объем — примерно 4,4 $см^3/г$, гидратация — 3,7 г/г белка, поверхностный потенциал колеблется в пределах 15—20 мВ.

Основные физико-химические характеристики фракций казеина представлены в табл. 15.

15. Физико-химические характеристики казеиновых фракций

Показатель	Фракции			
	α_{s1}	α_{s2}	β	ϰ
Число аминокислотных остатков	199	207	209	169
Фосфосериновые группы	8—9	10—13	5	1—2
Углеводы	—	—	—	+
Чувствительность к химозину	+	—	+	+++
Чувствительность к кальцию	++	+++	+	–
Аминокислоты (число аминокислотных остатков):				
аспарагин	7	4	4	4
глицин	25	25	17	13
глутамин	14	15	22	14
глутаминовая кислота	9	2	5	2
аланин	9	8	5	15
валин	11	14	19	11
лейцин	17	13	22	8
изолейцин	11	11	10	13
серин	16	17	16	13
треонин	5	15	9	14
цистин + цистеин	—	2	—	2
метионин	5	4	6	2
лизин	14	24	11	9
гистидин	5	3	5	3
аргинин	6	6	4	5
триптофан	2	2	1	1
тирозин	10	12	4	9
фенилаланин	8	6	9	4
пролин	17	10	35	120

Главные компоненты казеина (α_{s1}, β, æ) представляют собой одиночные полипептидные цепи, в которых по сравнению с обычными глобулярными белками много неполярных (гидрофобных) аминокислот.

Определение последовательности позволило локализовать фосфосериновые участки и доказать существование участков цепи с контрастными свойствами и неравномерным распределением зарядов и уровней гидрофобных свойств. Фракции казеина (α_{s1}, α_{s2}, β) отличаются высоким уровнем фосфорилирования. Бо́льшая часть фосфосериновых участков группируется, вследствие чего в пептидной цепи образуются зоны с резко выраженными гидрофильными свойствами. Эти скопления отрицательных зарядов сообщают фракциям казеина одно из их основных свойств — способность к связыванию кальция.

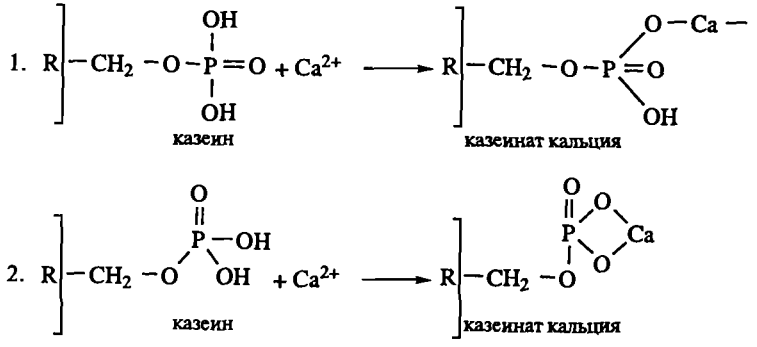
Группа æ-казеин состоит из одного главного компонента, не содержащего углеводы, и минорных компонентов, относящихся к гликопротеинам, содержащим полисахариды в структуре в виде тетра- и трисахаридов. æ-Казеин обладает чувствительностью к воздействию сычужного фермента, слабым сродством к кальцию. æ-Казеину присуща структурная неоднородность. Его первичная структура отличается присутствием двух контрастных зон; NH_2-концевая последовательность (1—105) имеет в целом основный и гидрофобный характер; COOH-концевая последовательность (106—169) является кислой и гидрофильной.

Изучение вторичной структуры æ-казеина показало наличие у него 32 % α-спирали, 31 % параллельной и 24 % антипараллельной β-структуры. Предполагают, что спирализация полипептидной цепи æ-казеина происходит преимущественно около пептидной связи, чувствительной к химозину. Так, два β-слоя, вероятно, располагаются с двух сторон участка со 102-го по 109-й аминокислотный остаток, а третий β-слой находится между 113-м и 116-м остатками. Таким образом, чувствительная к химозину связь как бы выдвигается из полипептидной цепи æ-казеина, а расположенные рядом с ней β-слои образуют водородные связи с активным центром фермента, способствуя осуществлению протеолиза.

Состав и первичная структура казеинов обусловливают ряд их важных физико-химических свойств: выраженный анионный характер казеина в нейтральной среде объясняется присутствием фосфосериновых групп и значительной долей глутаминовой кислоты; нерастворимость в воде на уровне изоэлектрической точки (pH 4,6) можно отнести за счет высокого содержания неполярных остатков; реакция казеина с кальцием связана с наличием фосфосериновых групп; образование кальциевых комплексов казеиновыми фракциями ведет к снижению заряда и тем самым к их нерастворимости.

Эти свойства относятся к фракциям казеина, за исключением æ-казеина. При достаточно высоком содержании этой фракции (10 %) казеин растворим и в присутствии кальция. Стабилизирующая способность æ-казеина связана с гидрофильностью COOH-концевой последовательности в первичной структуре, а также агрегирующими свойствами казеинов. В смеси различных казеинов они соединяются между собой, образуя комплексы. Исключительно активно æ-казеин взаимодействует с α_s-казеинами. Также образуются комплексы β-æ или α_s-β, но с меньшими скоростью и силой взаимодействия.

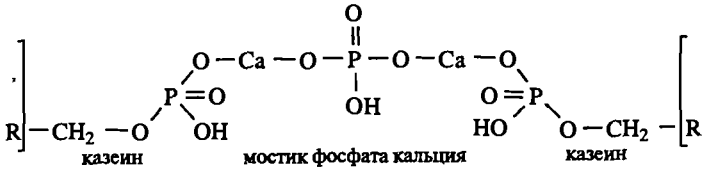
Определяющую роль в создании мицеллы и сохранении ее целостности играют минеральные вещества, доля которых составляет 8 % массы мицеллы казеина. В мицеллярной структуре предположительно присутствует 65 % всего кальция молока, 50 % неорганического фосфора, 25—30 % магния и 8—10 % цитрата. Таким образом, основными компонентами является фосфор и кальций. Кальций (примерно на $^1/_3$) непосредственно связан с казеинами, главным образом с их эфирно-фосфорными комплексами:

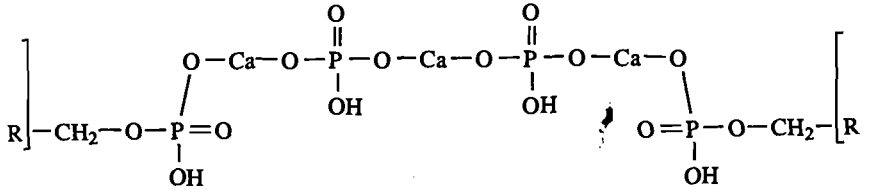


В первом случае кальций имеет свободную связь и может образовать кальциевый мостик между расположенными друг против друга фосфосериновыми группами двух молекул казеина. Такой кальций играет определенную роль при образовании казеина и поэтому называется *структурообразующим*:



Фосфор, связанный с сериновыми остатками и называемый *органическим*, составляет около 40 % общего количества фосфора, содержащегося в мицелле; он действительно может служить комплексообразователем для 30 % содержащегося в мицелле кальция. Другая часть кальция находится в составе *коллоидного фосфора* (точнее, фосфата кальция*), который присутствует главным образом в виде кальциевых солей:





Содержание органического и неорганического фосфора и кальция в казеинаткальцийфосфатном комплексе (ККФК) молока непостоянно. Оно зависит от стадии лактации, времени года, породы, индивидуальных особенностей животных и т. д.

Учитывая особенности строения казеинов, следует подчеркнуть, что в образовании мицелл принимают участие различные химические связи. Главную роль играют гидрофобные и электростатические.

Существует несколько гипотез строения мицелл казеина. Для определения строения одни авторы использовали глобулярную структуру мицеллы с неравномерным растворением составных частей, другие предпочли модель, состоящую из субъединиц, или субмицелл. По А. А. Шмидту, мицелла состоит из скопления субмицелл исключительно белкового характера, отличающихся по своим свойствам и связанных между собой минеральными веществами — кальцием, фосфором, магнием.

Средний диаметр этих субмицелл, имеющих шаровидную форму, составляет от 15 до 20 нм. Их молекулярная масса близка к 250 000. Структура этих субмицелл неоднородна. Предполагается,

---

* Состав коллоидного фосфата кальция, присутствующего в частицах казеина, и характер его связи с казеином до сих пор неизвестны. Это могут быть гидрофосфат или фосфат кальция, их смесь, а также гидроксиапатит, кальцийфосфатцитратный комплекс типа апатита и др. Фосфор коллоидного фосфата кальция в отличие от фосфора органического, входящего в состав казеина, называют неорганическим.

что они состоят из гидрофобного ядра, сформированного и образованного неполярными частями казеинов, и полярной оболочки, образованной сильно заряженными участками цепей, где присутствуют фосфосериновые остатки казеиновых фракций (α_{s1}, α_{s2}, β) и СООН-концевая последовательность æ-казеина (рис. 52).

Эти субмицеллы соединяются между собой с помощью кальция и мицеллярного фосфата, образуя собственно мицеллу. На агрегировании благоприятно сказывается присутствие фосфосериновых участков, локализующихся вне мицелл; эти участки действительно отличаются очень высоким сродством к кальцию и фосфату кальция (рис. 53).

Субмицеллы характеризуются различным относительным содержанием казеинов, и в частности æ-казеина. Это означает, что зона их поверхности, занятая полярной фракцией æ-казеина и вследствие этого не имеющая места для фиксации минеральных веществ, может быть более или менее обширной. Субмицеллы с низким содержанием æ-казеина или совсем не содержащие его располагаются внутри мицеллы, а субмицеллы с высоким содержанием æ-казеина располагаются вне мицеллы. Таким образом, происходит естественное ограничение роста мицеллы. Этот рост полностью прекращается в тот момент, когда вся поверхность мицеллы заполняется æ-казеином, причем его полярная фракция развернута в сторону водной фазы и образует вокруг мицеллы «покров» толщиной не менее 5 нм.

Мицелла казеина находится во взвешенном состоянии в водной фазе молока. Распределение кальция между мицеллой и ра-

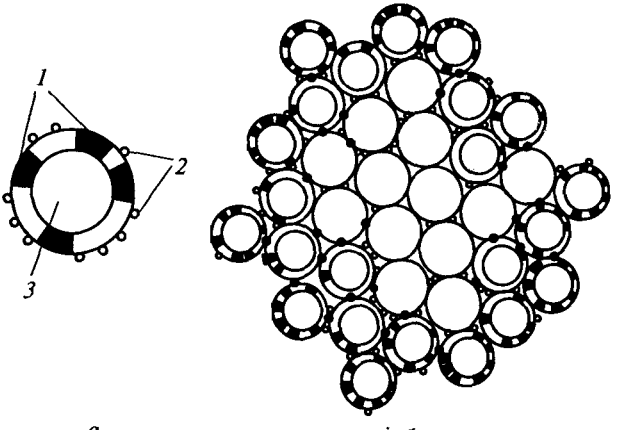


Рис. 52. Структура æ-казеиновой мицеллы:

а — субмицелла: *1* — полярная часть; *2* — фосфатные группы; *3* — гидрофобное ядро; *б* — мицеллы: o — скопления $Ca_9(PO_4)_6$

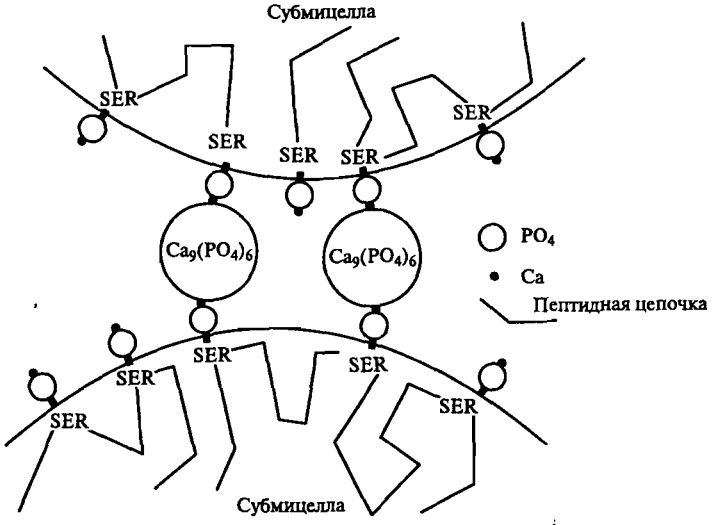


Рис. 53. Схема соединения двух субмицелл мостиками из фосфата кальция

створимой (коллоидной) фазой молока зависит от различных факторов. Повышение температуры и pH, а также увеличение содержания ионизированного кальция ведут к повышению содержания кальция и фосфата в казеиновой мицелле, а затем и к увеличению ее размеров, тогда как обратный эффект достигается за счет снижения температуры, повышения кислотности или добавления воды, хлорида натрия, цитрата или любого другого агента, способного образовывать хелатные элементоорганические высокомолекулярные соединения.

Устойчивость казеиновых мицелл объясняется двумя основными факторами: четко выраженным зарядом и степенью гидратации, которые, в свою очередь, зависят от целого ряда вторичных факторов, связанных с минеральным составом водной фазы, с составом собственно мицелл.

Свертывание молока, выражающееся в образовании геля, — результат ряда физико-химических изменений.

В процессе кислотного свертывания молока снижается степень ионизации кислотных групп казеинов. Снижение pH и степени ионизации вызывает падение поверхностного потенциала, вследствие чего происходит ослабление способности фракций казеина (α_s и β) к образованию хелатных высокомолекулярных соединений и повышается растворимость солей кальция в воде. Это ведет к постепенному смещению кальция и неорганического фосфата мицеллы в сторону водной фазы, т. е. к деминерализации мицеллы, достигающей максимума при pH < 5. Поскольку кальций и

фосфат играют главенствующую роль в структуре казеиновых мицелл, исчезновение этих минеральных веществ сопровождается распадом мицелл на субмицеллы.

Таким образом, в ходе кислотного свертывания молока происходит значительное разупорядочение мицеллы, сопровождающееся изменениями четвертичной структуры казеинов. При приближении pH к изоэлектрической точке происходят нейтрализация заряда и значительное снижение уровня гидратации белков, что влечет за собой их переход в нерастворимое состояние.

Полученный таким образом сгусток — результат образования нерастворимой белковой сетки, охватывающей своими ячейками всю водную фазу. Узлы этой сетки образованы субмицеллами, полностью деминерализованными и претерпевшими более или менее значительные структурные изменения. Непрочность сгустка при кислотном свертывании молока объясняется природой межмолекулярных связей, образующих белковую сетку и по природе являющихся электростатическими гидрофобными взаимодействиями. Сгусток возможно получить и ферментативно (см. гл. 5).

К группе сывороточных белков относят азотистые соединения молока, которые остаются в плазме молока (сыворотке) после осаждения казеина при pH 4,6. Сывороточные белки составляют около 20 % белков молока. Около $^1/_5$ этих неказеиновых азотистых соединений не являются настоящими белками, т. е. представляют собой пептиды (компоненты протеозо-пептонов) и небелковый азот. Кроме того, концентраты сывороточных белков, получаемые из подсырной и других видов сыворотки, могут содержать казеины и продукты их гидролиза (макропептиды, отщепляемые от æ-казеина сычужным ферментом).

Основой для классификации химических групп сывороточных белков, как и для казеинов, служат первичные структуры полипептидных цепей белков, а для разделения внутри группы могут быть использованы показатели электрофоретической подвижности белковых компонентов.

При классификации иммуноглобулинов молока рекомендуется использовать классификацию иммуноглобулинов человека, а для идентификации отдельных представителей — данные иммунологического анализа белков (антител).

Сывороточные белки обладают не менее важными биологическими функциями. Иммуноглобулины, например, выполняют защитные функции, лизоцим имеет антибактериальное действие. Лактоферрин и прочие белки осуществляют транспортные функции, перенося железо, витамины и другие вещества; α-лактоальбумин участвует в синтезе лактозы.

По содержанию дефицитных незаменимых аминокислот сывороточные белки являются биологически ценной частью белков молока, в связи с чем имеют большое значение для пищевых целей.

Сывороточные белки представляют собой группу глобулярных белков, различающихся по структуре и свойствам. Главным представителем этой группы белков следует считать β-лактоглобулин (50—54 % всех сывороточных белков) и α-лактоальбумин (20—25 %). Кроме того, в сыворотке также присутствуют альбумин сыворотки крови, иммуноглобулины, β_2-микроглобулин, компонент 3 протеозо-пептонов и другие минорные белки.

В отличие от казеинов сывороточные белки не образуют комплексов друг с другом и не осаждаются в изоэлектрической точке. Они проявляют генетический полиморфизм, полипептидные цепи белковых молекул не содержат фосфорных эфиров, отличаются большим количеством серосодержащих аминокислот, главные компоненты белков не содержат в своем составе углеводов. Для всех сывороточных белков характерны равномерное распределение вдоль полипептидной цепи полярных и неполярных аминокислот, низкое содержание остатков пролина, поэтому они имеют компактную глобулярную конформацию со значительной степенью спирализации цепей.

В силу малого размера частиц сывороточных белков их число в молоке превышает приблизительно в 150 раз число казеиновых мицелл, хотя по массе их примерно в 9 раз меньше.

β-Лактоглобулин (β-Лг). Наиболее важен в количественном (около 50 % сывороточных белков) и качественном отношении. Установлены его первичная структура и семь генетических вариантов A, B, C, D, E, F и G. В молоке этот белок находится в виде димера, состоящего из двух полипептидных цепей с относительной молекулярной массой около 18 300. При нагревании свыше 30 °С β-Лг распадается на мономеры, которые при дальнейшем нагревании агрегируют за счет образования дисульфидных связей. Белок имеет две сульфидные связи, соединяющие остатки цистеина в положениях 66—160 и 106—119 (или 106—121) и одну свободную сульфгидрильную группу у остатка цистеина в положении 121 (или 119). Свободная сульфгидрильная (тионильная) группа β-Лг при pH < 7 располагается внутри свернутой полипептидной цепи, но «обнажается» при щелочных значениях pH или в результате тепловой денатурации белка. Полипептидная цепь β-Лг имеет значительное количество спирализованных участков — 15 % α-спирали и 68 % параллельной и антипараллельной β-структуры. В процессе нагревания молока освободившиеся тионильные группы способствуют самоассоциации белковых молекул с образованием димеров и полимеров, а также комплексообразованию с казеиновыми мицеллами.

α-Лактоальбумин (α-Ла). Составляет 2—3 % общего содержания белков, гетерогенен, имеет три генетических варианта — A, B и C. Относительная молекулярная масса генетических вариантов 14 175, имеются минорные компоненты, являющиеся гликопротеинами. Установлена его первичная структура, показано наличие в

ней большого числа дисульфидных связей. Имеются данные, что это металлопротеин, поскольку способен связывать ионы кальция, и, вероятно, играет важную роль в стабилизации третичной структуры белка. Он не коагулирует в изоэлектрической точке pI (pH 4,2—4,5) в силу своей большой гидратированности, не свертывается под действием сычужного фермента.

α-Ла считается наиболее термостабильным сывороточным белком: для его коагуляции при pH 7 необходимо нагревать молоко до температуры 114 °С. Вместе с тем показано, что температура денатурации α-Ла при pH 6,7 составляет всего 62—65 °С. Высокая термоустойчивость α-Ла объясняется тем, что денатурация белка обратима — после охлаждения наблюдается восстановление 80—90 % нативной структуры, т. е. происходит ренатурация белка. Для осуществления процесса ренатурации α-Ла необходимо присоединение кальция к белковой молекуле. При удалении связанного кальция из α-Ла могут произойти необратимая денатурация, затем агрегация и коагуляция белка.

В последнее время расшифрована биологическая роль α-Ла как специфического белка, необходимого для синтеза лактозы из УДФ-галактозы и глюкозы.

Альбумин сыворотки крови (сывороточный альбумин, СА). Это довольно крупный глобулярный белок с молекулярной массой около 66 000. Подобно другим крупным глобулярным белкам молекула СА имеет структурно обособленные гомологичные области в виде «клубков», или доменов, возникающих при сшивании аминокислотных остатков дисульфидными мостиками внутри цепи и соединенных друг с другом ее короткими участками. В структуре всего 17 внутримолекулярных дисульфидных связей и одна свободная дисульфидная группа. Всего в молекуле СА три домена, каждый из которых состоит из двух больших и одной малой петли. Домены различаются по гидрофобности, плотности расположения отрицательных зарядов и участков связывания. Как известно, сывороточный альбумин может связывать и переносить жирные кислоты и другие слаборастворимые соединения. При температуре 40—50 °С молекула СА частично разворачивается, при этом «обнажаются» ее гидрофобные участки, способствующие агрегации белковых молекул и осаждению белка при высоких концентрациях.

Иммуноглобулины. По структуре это сложные белки, представляющие собой гликопротеины и выполняющие функции антител. В молоке их мало, всего 1,9—3,3 % общего количества белков. Они обладают резко выраженными свойствами агглютинации — склеивания микробов и других чужеродных клеток, а также жира. Из пяти известных классов иммуноглобулинов (антител) человека в коровьем молоке и молозиве найдено четыре — IgG, IgA, IgM и IgE. Все иммуноглобулины (за исключением секторного иммуноглобулина А) содержатся в сыворотке крови животных, откуда и переходят в молоко.

Молекулы иммуноглобулинов молока представляют собой мономеры либо полимеры, построенные из одинаковых структурных единиц или субъединиц. Каждая субъединица состоит из двух легких и двух тяжелых полипептидных цепей, ковалентно связанных дисульфидными связями. Молекулярная масса легких цепей составляет 20 000—25 000, тяжелых — 50 000—70 000. Легкие цепи бывают двух типов (α и Н), тяжелые — пяти (α, γ, δ, ε, μ). Иммуноглобулины IgA и IgM содержат дополнительную J-цепь.

При определении первичной структуры иммуноглобулинов было выявлено, что одни участки молекул разных антител имеют сильно различающиеся последовательности аминокислот, поэтому их называют вариабельными участками (V), другие — постоянную последовательность, они называются константными участками (С). Иммуноглобулины являются гликопротеинами — к тяжелым цепям субъединиц присоединены олигосахариды, состоящие из остатков гексоз (маннозы, галактозы, фруктозы), гексозаминов и сиаловой кислоты. Содержание углеводов составляет 2—3 % в IgG и 10—12 % в IgA и IgM.

β_2-Микроглобулин (β_2-М). Состоит из 98 аминокислотных остатков, его молекулярная масса составляет 11 636. Содержание β_2-М в молоке равно 4 мкг/см^3, в молозиве — 6 мкг/см^3.

Протеозо-пептоны. Наиболее термостабильная фракция сывороточных белков. Протеозо-пептоны составляют около 24 % сывороточных белков. Они не осаждаются из обезжиренного молока при pH 4,6 после нагревания до 95—100 °С в течение 20 мин, но осаждаются раствором 12%-ной трихлоруксусной кислоты. Фракция состоит из четырех компонентов — компоненты 3, 5 и 8 «медленный» и 8 «быстрый». Среди них идентифицированы гликопротеины, фосфопротеины. Относительная молекулярная масса компонентов колеблется в пределах 4000—41 000.

Лактоферрин. Это красный железосвязывающий белок, по свойствам похожий на трансферрин крови, но отличающийся от него аминокислотной последовательностью. Лактоферрин — гликопротеин с относительной молекулярной массой примерно 77 000. Главная функция лактоферрина коровьего и женского молока, как и трансферрина, — транспорт железа. Он также выполняет другие функции, например регулирует поступление железа в организм вскармливаемого детеныша: в зависимости от степени насыщения железом может предохранять организм от избытка железа или, наоборот, усиливать его всасывание через слизистую кишечника. Кроме того, лактоферрин относится к защитным белкам молока — оказывает бактериостатическое действие на кишечную микрофлору, связывая в кишечнике железо и делая его недоступным для микроорганизмов (*E. coli* и др.), а также усиливает бактерицидное действие лизоцима.

Церулоплазмин. Это медьсодержащий белок с молекулярной массой около 15 000. Белок регулирует содержание меди в орга-

низме. Кроме того, он обладает ферментативными свойствами ферроксидазы — катализирует окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}. Последняя реакция имеет весьма важное значение для работы трансферрина и лактоферрина, поскольку к ним может присоединяться лишь Fe^{3+}. Содержание церулоплазмина в молоке незначительно.

Белки оболочек жировых шариков. Составляют около 1 % всех белков молока, но, несмотря на столь низкую концентрацию, многие из них имеют огромное практическое значение. Являясь структурными компонентами оболочек жировых шариков (ОЖШ), они способствуют их стабильности во время технологической обработки молока. Оболочка жировых шариков имеет толщину около 10 нм и представляет собой сложный комплекс структурных белков, главным образом гликопротеинов, ферментов (кислой и щелочной фосфатаз, ксантиноксидазы, γ-глутамилтрансферазы, 5′-нуклеотидазы, сульфгидрилоксидазы и других), фосфолипидов, холестерина и других липидных веществ. До сих пор окончательно не решен вопрос о происхождении белков ОЖШ. Всего в ОЖШ обнаружено до 40 белковых компонентов, большая доля которых приходится на гликопротеины, содержащие 15—50 % углеводов (галактозу, N-ацетилгалактозамин, N-ацетилглюкозамин и сиаловую кислоту). Так, кроме указанных выше выделены сиалогликопротеин с молекулярной массой 70 000—105 000, растворимый гликопротеин, содержащий 30 % углеводов и имеющий молекулярную массу 138 000, и ряд других. По предположениям ученых, один из растворимых гликопротеинов ОЖШ идентичен компоненту 3 протеозо-пептонов, обнаруженному в молочной сыворотке. Недавно установлено, что компонент 3 обладает свойствами ингибитора липопротеинлипазы. По-видимому, упомянутый гликопротеин ОЖШ также выполняет функции ингибитора липазы.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные белки мышечной ткани. 2. Назовите основные функции миоглобина. 3. Какова роль миоглобина в цветообразовании мясопродуктов? 4. Какие восстанавливающие вещества используются на практике для сохранения цвета мяса? 5. Дайте характеристику белков миофибрилл. 6. Какими важными биологическими функциями обладает миозин? 7. Какие процессы лежат в основе генерирования силы при мышечном сокращении? 8. Укажите сходства и различия в механизме сокращения мышечных волокон при жизни и в период окоченения. 9. Какова роль pH в преобразовании биомолекул клеточных структур? 10. Какие вещества накапливаются в процессе автолиза при распаде белков мяса? 11. Дайте характеристику белков сарколеммы. 12. Перечислите белки соединительной ткани. 13. Каковы особенности структуры белков соединительной ткани? 14. Перечислите отличительные признаки структуры коллагена и укажите их влияние на функциональные свойства этого белка. 15. Каковы особенности структуры эластина? 16. Какое действие соединительная ткань оказывает на процесс пищеварения? 17. Какова роль соединительной ткани в создании высокопитательных пищевых продуктов? 18. Каковы особенности структуры кератинов? 19. Назовите три основные формы кератинов. 20. Дайте характеристику белков крови. 21. Перечислите последовательность реакций, приводящих к свертыванию

крови. 22. В чем заключается химизм превращения фибриногена в фибрин? 23. Назовите особенности структуры фибрина. 24. Дайте характеристику гемоглобина. 25. Какова роль гемоглобина в процессе дыхания? 26. Каковы принципы классификации белков молока? 27. Перечислите главные белки молока и объясните их биологические функции. 28. Назовите основные фракции казеина. 29. Чем обусловлены важные физико-химические свойства казеинов? 30. Каковы причины различной чувствительности фракций казеина к ионам кальция? 31. Какие белки относятся к сывороточным белкам молока? 32. Какова биологическая роль лактоферрина? 33. Дайте характеристику белков оболочек жировых шариков.

Глава 3
БЕЛКИ РАСТЕНИЙ

●

Интерес к растительным белкам в аспекте производства пищевых продуктов возник сравнительно недавно. Стремительный научно-технический прогресс в сфере производства продовольствия привел к качественно новым направлениям интенсификации процессов получения пищи из вторичных ресурсов перерабатывающих отраслей агропромышленного комплекса и из нетрадиционных источников.

Организм животных не может синтезировать белок из неорганических веществ, а создает его из растительного и животного белков.

Одним из перспективных источников пищевого белка по ресурсным, экономическим и экологическим оценкам выступают растения благодаря короткому циклу воспроизводства.

На современном этапе развития пищевой технологии стоит задача — обеспечить качественно новый скачок в эффективности использования ресурсов планеты для производства пищи. Промышленное освоение новой пищевой технологии позволит повысить качество, снизить себестоимость, расширить объем и ассортимент производимого продовольствия уже на существующей сельскохозяйственной базе при одновременном развитии традиционных и нетрадиционных методов производства пищи.

В России большое внимание уделяется разработке новых источников и форм пищевого белка и увеличению на этой основе объемов продукции животноводства, развитию производства новых форм мясных и молочных продуктов в целях снижения дефицита полноценных белков. Это направление объединяет технологию получения белков различной степени чистоты и их переработку в новые пищевые продукты массового потребления.

Наиболее развитыми направлениями производства белковой пищи являются аналоги, имитирующие готовые к употреблению традиционные пищевые продукты, и разбавители, служащие для замены значительной части сырья при его переработке в конечные пищевые, так называемые комбинированные продукты.

Пищевые белки производят в виде препаратов с разным содержанием суммарных белков и сопутствующих компонентов. Среди них наибольшее распространение применительно к расти-

тельному сырью получили: мука, концентраты с содержанием белков не менее 60—65 % и изоляты с содержанием белков не менее 90 %.

Успех практической реализации технологий новых видов комбинированных продуктов и аналогов связан с результатами фундаментальных исследований в области химии растительных белков. Научные сведения о белках сои, их структуре и функциях обеспечили широкое распространение соевых белковых препаратов с высокими и регулируемыми функциональными свойствами на мировом рынке и внедрение технологии белковых продуктов с широким спектром потребительских и биологических качеств.

Однако общий уровень научных знаний о растительных белках, их функционально-технологических свойствах и условиях регулирования пищевых систем в технологии продуктов питания остается крайне недостаточным. Расшифровка химической и пространственной структуры растительных белков, исследование их фракционного состава, физико-химических свойств помогут наладить и развить отечественную индустрию белковых продуктов нового поколения на основе целенаправленной комплексной переработки всех сырьевых ресурсов.

3.1. БЕЛКИ БОБОВЫХ И МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУР

В решении проблемы белка огромную роль в качестве сырья для его производства играют бобовые культуры, к которым относятся горох, фасоль, люпин, кормовые бобы, чечевица, вика, нут, чина, арахис и др. По химическому составу и пищевой ценности эти культуры наиболее близки к источникам животного белка — мясу, рыбе, а также молоку. Бобовые занимают в мировом производстве зерна около 20 %, в нашей стране — лишь 4,4 %. Эти культуры содержат на единицу площади наибольшее количество переваримого протеина, лизина, метионина. Причем это самый дешевый растительный белок. Бобовые отличаются высокими пищевыми достоинствами за счет способности накапливать и удерживать в несколько раз больше высококачественного белка, чем другие виды растений. Белок зерна бобовых богат незаменимыми аминокислотами (табл. 16), особенно лизином, содержание которого в 2,0—2,5 раза больше, чем в белке, например, злаковых культур. Растворимость и переваримость белка бобовых культур выше аналогов из других растений.

Горох традиционно выращивается в России и является сырьем, при переработке которого можно получить высококачественный крахмал и низкий по себестоимости растительный белок. Он может представлять интерес для районов, непригодных для выращи-

16. Среднее содержание аминокислот (% на сухой обеззоленный белок) в белках семян зернобобовых культур (по данным М. И. Смирновой-Иконниковой)

Аминокислота	Горох	Соя	Чечевица	Фасоль
Аргинин	11,42	6,93	10,31	8,54
Гистидин	2,48	2,45	2,37	3,00
Лизин	4,66	3,09	5,42	4,32
Метионин	1,63	1,73	0,97	1,80
Тирозин	2,78	2,49	2,26	3,32
Триптофан	1,17	0,92	1,88	1,39
Цистин	0,89	1,17	1,54	1,23

вания сои или кукурузы. В зависимости от сорта и условий выращивания семена гороха содержат 21—34 % белка.

Белок в семядолях гороха и в эндосперме прикреплен к зернам крахмала.

Подобно другим бобовым культурам, фракционный состав белков представлен суммой водо-, соле- и щелочерастворимой фракций (табл. 17).

17. Фракционный состав белков бобовых культур (% к сумме всего извлеченного азота)

Культура	Фракции, растворимые		
	в воде	в 10%-ном NaCl	в 0,2%-ном NaOH
Соя	72—94	3—23	3—22
Горох	36—87	7—51	6—13
Чечевица	48—65	27—43	8—9

Усвояемость белков гороха в 1,5 раза выше, чем белков злаковых. Из гороха выделены протеиновые фракции — вицелин и легумин. Однако изучены они еще недостаточно.

Среди различных зернобобовых культур применительно к условиям нашей страны важная роль отводится люпину благодаря довольно высокой (около 40 %) массовой доле белков и имеющейся сырьевой базе.

В семенах люпина содержится высокая доля сырого протеина и клетчатки при низком содержании жира. В белках семян желтого люпина содержатся все незаменимые аминокислоты, которые характеризуются преобладанием легкорастворимых фракций — 20,65 % альбуминов, 50,5 % глобулинов. Поэтому люпин как источник пищевого белка называют второй соей.

Белок кормовых бобов также представлен в основном альбуминами и глобулинами с высоким содержанием незаменимых аминокислот. Доля суммарного белка составляет 20—33 мас. %. Аминокислотный состав суммарного белка зерна бобов по многим аминокислотам (аргинину, гистидину, лизину, треонину, трипто-

фану) превосходит белки мяса и молока. По переваримости они уступают среди бобовых только люпину, а из масличных культур — только сое. Белки бобовых представлены смесью водорастворимой (50—70 %) и солерастворимой (20—43 %) фракций. На долю щелочерастворимых белков приходится 7—8 %, а спирторастворимая фракция практически отсутствует. Работами Осборна показано, что глобулины семян бобов (как и других зернобобовых) состоят из двух основных компонентов — вицилина и легумина. Средняя урожайность этой культуры составляет с 1 га 50—60 ц, или 18 ц белка, что превышает те же показатели для других зернобобовых.

Фасоль также представляет некоторый интерес в получении пищевого белка, поскольку содержит в среднем около 22 % легкоусвояемого белка. Однако из-за отсутствия полных данных о его структуре и свойствах реально использование фасоли для получения пищевого белка затруднительно.

Для России представляет интерес чечевица, известная здесь более 500 лет. Основными ее производителями были районы Поволжья и Центрально-Черноземные области. В 1960—1970-е годы цена на мировом рынке была в 3—4 раза выше, чем на лучшие сорта пшеницы. Академик Д. Н. Прянишников указывал в своих трудах, что благодаря высокому содержанию белков и хорошим вкусовым качествам чечевица является важным пищевым средством, позволяющим повысить содержание белка в пище. Содержание белков в зерне чечевицы достигает 32 масс. %, что превосходит горох, нут, фасоль, мясо, пшеничный и ржаной хлеб. Чечевица содержит характерные для других бобовых белковые фракции. Урожайность культуры составляет 12,2—27,6 ц с 1 га в зависимости от сорта. Семена чечевицы разваривaются быстрее, чем горох и фасоль, коэффициент переваримости белков — 86 %.

В последнее время значительно активизировались исследования по получению белковых препаратов из чечевицы, изучению их функционально-технологических свойств и применению в технологии мясных, молочных и кондитерских продуктов.

К масличным культурам относятся соя, подсолнечник, хлопчатник, лен, рапс, арахис, кунжут, софлора и др. Наибольшее практическое значение имеют соя, хлопчатник, подсолнечник, арахис и рапс. Они традиционно используются для производства растительного масла. В то же время содержание белков в них достигает 30 %. По объему производства эти масличные культуры занимают второе место после злаковых культур, их потенциальные возможности в получении пищевого белка велики.

Соевые бобы — признанные источники пищевого белка в мире. Их производство растет особенно динамично. Соевые бобы отличаются высоким содержанием белков, представленных сум-

амиды. Для них характерно низкое содержание серосодержащих аминокислот. Для некоторых глобулинов, например в сое, установлено субъединичное строение белков. В них обнаружено 12 субъединиц, проявляющих специфические свойства и имеющих различную молекулярную массу.

19. Аминокислотный состав глобулинов (11S) (% к общему белку)

Аминокислоты	Соя	Горох	Конские бобы	Рапс	Подсолнечник
Незаменимые:					
валин	49,0	49,7	42,7	69,0	63,1
изолейцин	45,8	39,5	48,7	52,7	49,4
лейцин	75,2	76	79,7	88,3	69,2
лизин	46,9	42,4	57,3	30,7	21,6
метионин	12,0	6,6	5,8	16,7	18,7
треонин	31,6	30,8	32,2	45,5	41,1
триптофан	—	—	12,7	7,5	9,7
фенилаланин	52,3	23,0	39,1	45,9	50,4
Заменимые:					
аланин	43,6	60,1	34,4	67,1	66,0
аргинин	79,6	99,9	103,9	54,6	61,3
аспарагиновая кислота	106,8	130,7	118,3	102,3	115,0
гистидин	21,8	17,5	28,8	17,4	22,7
глицин	43,6	68,9	40,2	97,4	75,0
глутаминовая кислота	236,6	197,4	216,6	164,6	196,9
пролин	63,2	55,0	45,5	57,2	49,0
серин	41,4	57,7	53,6	48,9	59,1
тирозин	34,9	36,4	33,4	22,0	21,2
цистеин	25,2	12,1	7,8	11,7	10,1

Методами спектрофотометрии и рентгеновской дифракции под малыми углами рассеяния подтверждена схема субъединичного строения глицинина сои (рис. 54), согласно которой 12 субъединиц глицинина образуют две гексагональные структуры с кислотными

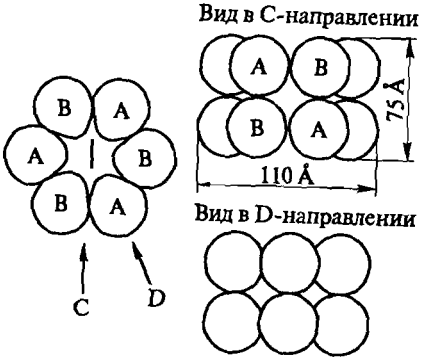


Рис. 54. Схематическое изображение строения нативного глицинина

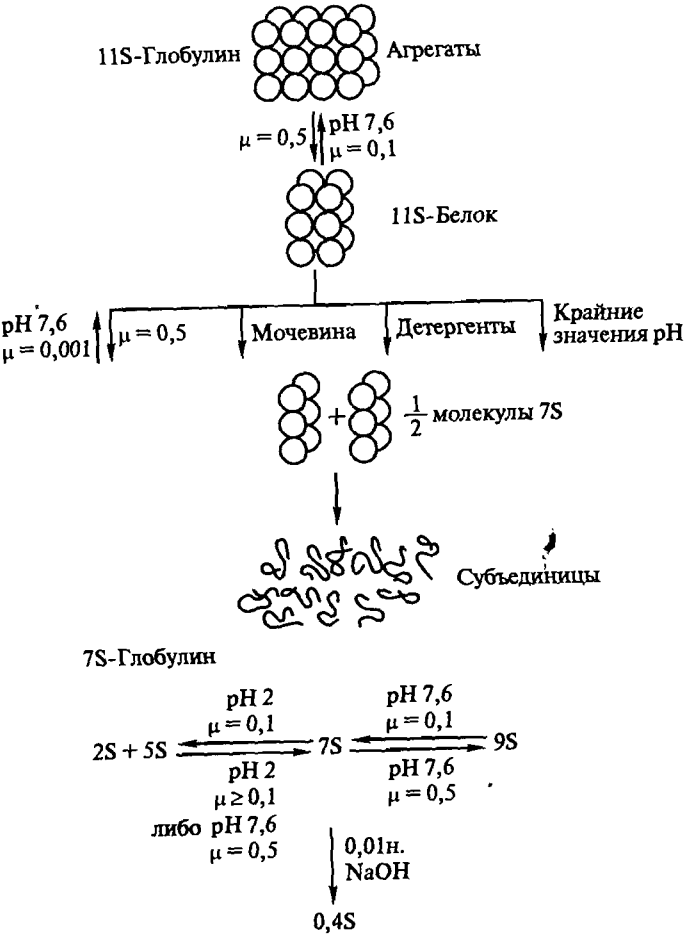


Рис. 55. Ассоциация и диссоциация глобулинов сои в зависимости от условий среды (μ, pH, денатурирующие агенты)

свойствами, уложенные стопкой. (Наличие субъединиц и их деление на основные и кислотные установлено экспериментально.) При этом субъединицы с кислотными свойствами и субъединицы с основными свойствами чередуются между собой в каждом шестиугольнике, который они составляют, а также с расположенными напротив них субъединицами второго шестиугольника.

Сложные четвертичные структуры глобулинов бобовых и масличных растений объясняют особенностью этих белков ассоциировать и диссоциировать в зависимости от условий среды. Наиболее подробно это изучено на примере сои и успешно применяется

в технологии ее переработки в пищевые продукты различных технологических форм.

Согласно представленной на рис. 55 схеме 11S-глобулин при pH 7,6 находится в агрегированной форме, когда ионная сила μ снижена до 0,1, а под действием более высокой ионной силы диссоциирует на 11S-форму. Таким образом, создавая разные условия (pH, μ), вызывают диссоциацию нативной двумерной формы белка (11S) на промежуточные формы (7S), которые, в свою очередь, диссоциируют на субъединицы. Диссоциация становится необратимой при крайних значениях pH или в присутствии агентов, вызывающих денатурацию (мочевина, детергенты), но остается обратимой в мягких условиях среды (pH 7,6; ионная сила 0,001). Диссоциация нарастает с образованием промежуточных форм с константами седиментации 4S или 5S. Эти агрегаты в основном состоят из двух-трех соединенных субъединиц. В объектах обнаружены и другие фракции глобулинов (12S, 7S, 9S и др.), которые менее изучены. Такие конформационные и структурные модификации приводят к существенным изменениям вязкости белков.

Альбумины бобовых и масличных культур изучены меньше, чем глобулины. Показано, что они играют в основном физиологическую роль и объединены в группу биологически активных веществ. Относительная молекулярная масса находится в пределах 10 000—100 000. Аминокислотный состав характеризуется более высоким содержанием метионина и триптофана. В белковой фракции сои, например, выделяют две группы альбуминов. К одной относят ингибиторы трипсина и цитохром *c*, к другой — аллантогеназу, β-амилазу, гемагглютинины и липоксигеназы. Для сравнения установлено, что в семенах бобовых ингибиторы трипсина имеют невысокую относительную молекулярную массу (8000—25 000) и повышенное содержание цистеина. Гемагглютинины представляют собой в большинстве случаев гликопротеины, в составе которых имеется 1—5 % углеводов. Их относительная молекулярная масса зафиксирована в пределах 50 000—120 000.

Альбумины представлены в форме изолектинов, имеющих четвертичную структуру с 2—4 субъединицами. Они состоят из двух полипептидных цепей с различной молекулярной массой.

Несмотря на сходность свойств отдельных белков бобовых и масличных культур, различия в их количественном соотношении во многом определяют специфику функциональных свойств, а следовательно, прикладной ориентации в получении белковой пищи.

3.2. БЕЛКИ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

Наиболее распространенные зерновые культуры в России — пшеница, рожь, ячмень, овес, кукуруза, тритикале.

Основными лимитирующими аминокислотами для белков зерновых являются лизин, триптофан, метионин. Злаковые культуры обеспечивают около 50 % энергии и дают половину производимого человеком белка, потребляемого среднестатистическим жителем планеты. Доля белков (мас. %) в зерновых культурах варьирует в зависимости от вида: пшеница (мягкая) — 9,3; ячмень — 9,4; рожь — 11,4; овес — 9,7; кукуруза — 11,0, значительно уступая бобовым.

При переработке пшеницы, кукурузы, ржи и других злаковых на крахмал образуются в виде отходов большие количества дешевого белка. Несмотря на низкие функционально-технологические свойства этих белков (растворимость, реологические характеристики, твердость, эмульгирующая способность и др.), из семян злаковых культур получают ценные продукты, содержащие белок, — клейковину и белковые концентраты. Перспективы использования белка злаковых в технологии пищевых продуктов очевидны, особенно в регионах, специализирующихся на выращивании конкретных злаковых культур. Например, производство мясных изделий с использованием белка пшеничных отрубей позволило увеличить ресурсы мяса на 4—5 кг с каждого килограмма концентрата белка и получить значительный экономический эффект.

В странах, где производится рожь, этот злак может иметь значение в удовлетворении потребности в белке. Белки ржи изучены пока недостаточно. Из ржаной муки с помощью пальмитата натрия и дистиллированной воды может быть экстрагировано от 60 до 90 % белков.

Из зерновых культур перспективным источником пищевого белка является кукуруза. В производстве кукурузного масла получают в качестве вторичного продукта измельченный шрот из зародышей зерна с содержанием белка 2,5 %. Отход кукурузно-крахмального производства (жмых) содержит 25—28 % протеина; в нем присутствует весь комплекс хорошо сбалансированных незаменимых аминокислот, не уступающий по этому показателю белкам зародыша кукурузы. Учитывая значительные объемы производства, привлечение этих ресурсов целесообразно для получения кукурузного протеина и его применения в технологии пищевых продуктов.

Довольно широкое признание нашла новая зерновая культура тритикале, полученная путем скрещивания хромосомных комплексов двух разных ботанических сортов ржи и пшеницы. Тритикале очень быстро распространяется по странам и континентам как культура с высокими потенциальными возможностями, обладающая рядом ценных пищевых свойств, а также высокой урожайностью. Состав аминокислот этой культуры характеризуется значительным содержанием глутаминовой кислоты, пролина и более высоким уровнем лизина, чем у твердых сортов пшеницы. При переработке тритикале на белок выход составляет 67 мас. %.

В целом следует отметить, что белки в зерновых (а именно в зерне) распределены неравномерно, что связано с морфологической и функциональной разнородностью. Например, в алейроновом слое содержится 30—35 % белков, в зародыше — 35—40, в перикарпе — 6—9 %. В сумме в эндосперме и алейроновом слое сосредоточено 87 % белков. Белки хлебных злаков играют роль структурных, биологически активных и запасных веществ.

Часто белки зерновых классифицируют по их растворимости (*альбумины, глобулины, проламины, глютелины*). В пшенице, например, около 20 % растворимых белков, 30—40 % проламинов, 40—50 % глютелинов. В настоящее время классификация белков уточнена: все запасные белки семян — проламины; глютелины относят к структурным и биологически активным. Проламины делят на три группы: 1) проламины с относительной молекулярной массой субъединиц свыше 90 000; 2) проламины, богатые серой, с относительной молекулярной массой субъединиц 35 000—40 000 и 3) проламины, бедные серой, с относительной молекулярной массой субъединиц 8000—12 000.

Белки выделяют из раздробленных зерен, ядровой муки или очищенной от крахмала клейковины.

Альбуминовые и глобулиновые растворимые фракции разнородны: электрофорезом в крахмальном геле показано, что альбумины пшеницы, например, содержат 21 фракцию с разными свойствами. По аминокислотному составу они (табл. 20) резко отличаются от проламинов и глютелинов, в противоположность которым содержат мало глутаминовой кислоты, пролина и много аминокислот с основными свойствами (лизин, гистидин). Относительная молекулярная масса отмечена в пределах 11 000—30 000. Полипептиды могут образовывать комплексы. Многие фракции выделены в чистом виде и охарактеризованы. Установлено, что они являются ингибиторами некоторых амилаз; удалось также выявить, что альбумины обладают антипротеазной активностью.

20. Аминокислотный состав альбуминов и глобулинов (*г на 100 г белков*)

Аминокислоты	Альбумины (суммарные)	Глобулины (суммарные)	Очищенные альбумины	
			13А	13В
Незаменимые:				
валин	5,9	5,6	7,1	10,0
изолейцин	3,7	3,8	2,6	1,8
лейцин	7,3	7,7	8,4	7,7
лизин	4,2	7,5	3,0	6,1
метионин	2,1	2,0	2,7	2,2
треонин	3,8	4,2	2,5	2,4
триптофан	—	—	2,9	6,5
фенилаланин	3,8	3,8	2,3	*Следы*

Продолжение

Аминокислоты	Альбумины (суммарные)	Глобулины (суммарные)	Очищенные альбумины	
			13А	13В
Заменимые:				
аланин	5,2	5,9	8,9	5,4
аргинин	6,0	7,8	8,7	8,2
аспарагиновая кислота	7,0	8,7	1,9	8,0
гистидин	2,5	2,2	1,9	0,1
глицин	4,3	5,1	4,3	4,3
глутаминовая кислота	19,1	11,6	13,7	12,3
пролин	7,2	4,3	6,7	8,5
серин	4,7	4,9	4,9	5,7
тирозин	4,0	3,6	5,9	4,7
цистеин	—	—	6,8	5,5

Из белков злаковых выделены и охарактеризованы белки *глиадины*. Они характеризуются значительным полиморфизмом, выявлено 17—25 глиадиновых компонентов в зависимости от сорта пшеницы, а в целом — 43 компонента. Некоторые авторы исходя из разной подвижности в электрическом поле различают 4 группы глиадинов: α, β, γ и ω. Их аминокислотный состав установлен. Характерно очень высокое содержание глутаминовой кислоты и пролина. Данные α-, β- и γ-глиадины имеют сходство, а ω-глиадины отличаются от последних.

Глиадины — белки с малым зарядом. Они содержат лишь 6—11 основных остатков на молекулу (лизин, гистидин, аргинин). Приблизительно 85—95 % остатков Glu и Asp находятся в форме амидов. На молекулу приходится 8—9 свободных карбоксильных групп. Большое содержание пролина оказывает влияние на вторичную структуру. Повышенное содержание неполярных остатков создает возможность неглобулярной конформации.

Питательная ценность глиадинов пшеницы ограничена из-за малого содержания в них лизина и достаточно высокой влажности пшеницы. Относительная молекулярная масса фракций (по разным данным): 22 000—60 000 (α); 27 000—41 000 (β); 16 000—44 000 (γ); 57 000—80 500 (ω).

До сих пор еще не установлена полная аминокислотная последовательность ни для одного из глиадинов. Известны последовательности N-концевых половин цепей. Анализ показывает существование повторяющихся последовательностей у всех глиадинов, начинающихся приблизительно после 12 аминокислотных остатков N-конца. Эти последовательности не идентичны, но близки и обычно включают три глутамина и один пролин. Ни в одном белке не выявлена связь пролин-пролин. Соотношение полярных и неполярных остатков в N-концевых последовательностях для α- и β-типов составляет примерно 1 : 1.

Значение pI белков для фракций находится в широком диапазоне pH (5—9). Гидрофобность (суммарная) определена по аминокислотному составу, измерению растворимости, хроматографией, по способности связывать гидрофобные лиганды. Доказано существование гидрофобных доступных зон у всех глиадинов, а также различия между глиадинами в гидрофобности поверхности. ω-Белки имеют самую малую гидрофобность, а γ-белки — самую высокую. Гидрофобность α- и β-фракций изменчива и зависит от рассматриваемых компонентов, она выявилась при изучении растворимости белков клейковины в нейтральных солевых растворах.

Все α-, β-, γ- и ω-глиадины построены из одной полипептидной цепи. Цистеины в молекулах α-, β-, γ-глиадинов связаны внутримолекулярными дисульфидными мостиками. Их разрыв приводит к значительной фрагментации цепи. В твердом состоянии эти белки имеют компактную структуру. При высокой концентрации в растворах они стремятся к агрегированию, видимо вследствие образования водородных связей. В денатурирующей среде белки имеют рыхлую асимметричную структуру. Восстановление дисульфидных мостиков усиливает асимметрию.

Структура некоторых α-глиадинов, называемых А-глиадинами, изучена наиболее полно. Их четвертичная структура очень широко изменяется в зависимости от условий pH и ионной силы (рис. 56). Их агрегация происходит при $pH \geq 5$ и $\mu \geq 0{,}005$. Агрегация обратима и поэтому обусловлена нековалентными связями, скорее всего водородными. В агрегированном состоянии они находятся в виде фибрилл толщиной 600 нм, что больше диаметра линейной ассоциации жестких клубков и меньше диаметра ассоциации статистических клубков (700 нм). Эти микрофибриллы в концентрированном растворе могут образовывать устойчивую трехмерную сеть.

Глютениновая фракция также гетерогенна (всего до 20 фракций). Их относительная молекулярная масса — от 100 000 до нескольких миллионов. Глютенины несколько изменяют свой аминокислотный состав в зависимости от способа выделения, особенно по лизину. Они отличаются от глиадинов — содержат явно больше лизина, глицина, аланина, серина и тирозина, но меньше глутаминовой кислоты, пролина и цистеина.

Белковые комплексы состоят из очень разнородных фракций и субъединиц, одни из которых близки к альбуминам и глобулинам, а другие — к глиадинам; третья группа (среди белков пшеницы) характеризуется более специфическим аминокислотным составом, похожим на состав коллагена. ИЭТ этих белков отмечается при pH 6—8. Полная аминокислотная последовательность ни одной из субъединиц высокомолекулярных глютенинов и глиадинов неизвестна. N-концевые последовательности чаще всего богаты глутаминовой или аспарагиновой кислотой.

Растворимость глютенинов в растворах детергентов или в мылах ясно указывает, что гидрофобные взаимодействия играют важ-

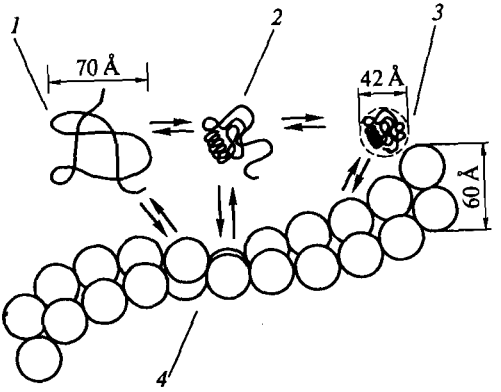


Рис. 56. Изменение структуры и состояния агрегирования А-глиадина под влиянием условий среды (pH, ионная сила, денатурирующий агент):

1 — статистический (беспорядочный) клубок (мочевина, 8М раствор); *2* — частично развернутая структура (разбавленная кислота); *3* — компактная структура (pH > 5, ионная сила 0); *4* — фибриллярные агрегаты (pH > 5, ионная сила > 0,005)

ную роль в структуре и агрегации глютенинов, что предполагает значительную долю гидрофобной поверхности субъединиц. По этому показателю выделяют две группы субъединиц: 1) с относительной молекулярной массой свыше 50 000 и малой поверхностью гидрофобности (2930—35 590 Дж/остаток); 2) с относительной молекулярной массой менее 50 000 и значениями поверхности гидрофобности, близкими к глиадинам (4060—4230 Дж/остаток).

По структуре различают два уровня организации — субъединицы и образованный ими комплекс (нативный или функциональный).

Вторичные и третичные структуры субъединиц слабо изучены. Предполагается низкая степень спирализации в растворе, конформация менее компактна, чем у глиадинов. Субъединицы из-за высокого содержания глицина гибкие. Они состоят из последовательности складчатых слабо оформившихся структур и коротких спиральных последовательностей. Структура полностью не выяснена, но установлена роль дисульфидных мостиков в ее организации.

В настоящее время предложены три основные модели, которые уточняют принятую модель трехмерной ковалентной сети, образованной смесью белковых субъединиц, связанных между собой дисульфидными мостиками. Они формируют супермолекулу с молекулярной массой в несколько миллионов дальтон. Многочисленные исследования показали нерастворимость или частичную растворимость глютенинов в отсутствие восстанавливающих агентов, а также высвобождение белковых субъединиц и уменьшение вязкости после разрыва дисульфидных мостиков.

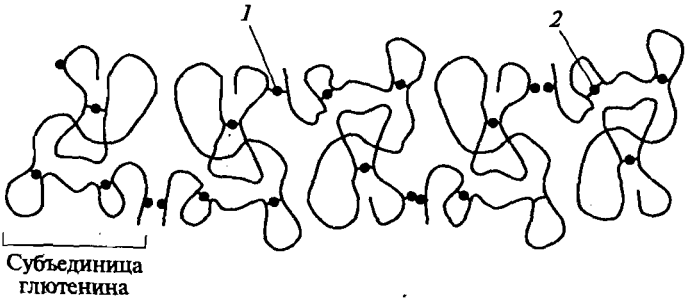


Рис. 57. Ассоциация линейных субъединиц глютенина (конкатенация) в модели Эварта:

1, 2 — межмолекулярный и внутримолекулярный дисульфидные мостики соответственно

Согласно модели Эварта (рис. 57) молекула глютенина может быть образована ассоциацией нескольких субъединиц линейной формы (конкатенация). Субъединицы связаны между собой через единственный межцепочечный дисульфидный мостик; другой тип дисульфидного мостика — внутримолекулярный — не участвует в образовании связи между субъединицами.

В результате конкатенации молекула глютенина в нативном состоянии может иметь свернутую и компактную конформацию и удлиняться под влиянием внешних воздействий. После устранения воздействий может последовать фаза релаксации полипептидной цепи, которая возвращается к своей компактной нативной форме, более благоприятной с точки зрения термодинамики, что свидетельствует об эластичности глютенинов. Если растягивающие силы воздействия сохраняются достаточно долго, составные цепочки могут приобретать новые ориентации и конформации, столь же устойчивые, как и их первоначальная конформация за счет скольжения молекул одна относительно другой. Этим объясняется вязкое истечение без участия механизмов обмена между дисульфидными мостиками и свободными сульфгидрильными группами.

Модель Казарда отличается тем, что в ней предусмотрены ковалентные связи между субъединицами, а их ассоциации образованы только за счет вторичных связей.

Модель Бушука предполагает наличие как дисульфидных мостиков, так и слабых связей в структуре функционального глютенина для обеспечения солюбилизации глютенина в веществах, вызывающих диссоциацию субъединиц глютенина, и в мылах, а также для движения субъединиц под действием электрического тока.

Согласно модели Бушука различают два типа глютенинов.

I тип образован субъединицами с относительной молекулярной массой менее 68 000, преимущественно 44 000. Они соединяются в функциональный глютенин с помощью нековалентных связей и

легко переводятся в раствор при помощи разбавленной уксусной кислоты и агентов, вызывающих диссоциацию.

II тип состоит из субъединиц с относительной молекулярной массой более 68 000. Связь между пептидами ковалентна и содержит по меньшей мере один межмолекулярный дисульфидный мостик. После восстановления дисульфидных мостиков в ассоциатах образующиеся пептиды способны мигрировать при электрофорезе в присутствии ДДС-Na (додецилсульфат Na). Ассоциаты могут формировать агрегаты посредством гидрофобного взаимодействия. Белки I типа прочно соединяются с белками II типа или захватываются последними, ибо фракция I типа высвобождается после восстановления дисульфидных мостиков. Размер белков II типа изменчив, а их конформация более или менее компактна в зависимости от числа межмолекулярных дисульфидных мостиков и их расположения. Глютенины I и II типов соединяются между собой нековалентными, вероятно, гидрофобными взаимодействиями. Глютенины II типа обеспечивают эластичность функционального глютенина посредством механизма, аналогичного механизму конкатенации Эварта, и вязкость за счет подвижности молекул глютенинов II типа относительно друг друга. Высокоэластичные свойства в конечном итоге очень сильно зависят от соотношения соответствующих концентраций глютенинов I и II типов и от силы их взаимодействий. Таким образом, модель Бушука более полная, завершенная в том отношении, что вовлекает низкомолекулярные глютенины. Кроме того, она хорошо согласуется с известными биохимическими и реологическими свойствами глютенинов.

В ультраструктуре зерна злаковых, установленной с помощью электронной микроскопии, обнаружены фибриллы, ламеллы и глобулярные агрегаты.

Клейковина представляет собой белковый комплекс, который можно выделить выщелачиванием в воде теста из пшеничной муки. В результате отмывания получают вязкоэластичную нерастворимую массу, которая в сухом виде составляет примерно 10 % исходного количества муки и имеет высокую водоудерживающую способность (около 150 %). Получают клейковину различными способами. Ниже приведена одна из известных схем получения клейковины из пшеницы (рис. 58).

Клейковина содержит 75—80 % белков, 5—10 % липидов и остаточный крахмал, количество которого зависит от эффективности и длительности отмывания. Липиды играют функциональную роль и связаны с белками клейковины. В нее входят два основных белковых компонента — глиадины и глютенины в разных соотношениях (40—50 % для каждой группы), а остальное представлено остаточными растворимыми белками, бóльшая часть которых удаляется при отмывании.

Физико-химические и реологические свойства клейковины вытекают из свойств входящих в нее компонентов. Представлено не-

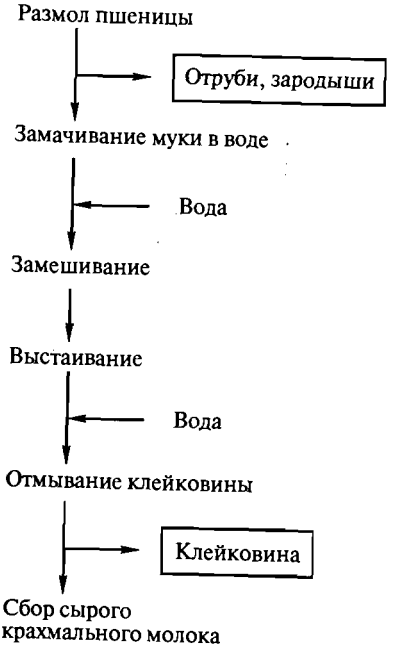


Рис. 58. Схема получения клейковины из пшеницы

сколько гипотез структуры клейковины.

Гидратированная клейковина имеет структуру листа липопротеинового типа, образованного вокруг молекулярного слоя из фосфолипидов. Боковые неполярные цепи полипептидов составляют гидрофобные ядра. Полярные группы, ориентированные наружу, образуют с фосфолипидами ионные связи между основными группами белков и кислотными группами липидов. Ориентированный бимолекулярный липидный слой создает плоскость скольжения между двумя слоями листа, обеспечивая тем самым вязкую текучесть. При этом глютенины играют определенную роль в структуре клейковины из-за их способности к агрегированию и к образованию волокон и ламелл, как установлено при исследовании ультраструктуры.

Когезия и упругость клейковины предопределяются склонностью различных белков к взаимному соединению. Глютенины, крупные асимметричные молекулы, образуют очень большую доступную поверхность, что способствует созданию многочисленных нековалентных связей между молекулами глютенинов, а также с глиадинами. В сильной степени агрегированные глютенины обеспечивают прочность, устойчивость клейковины, тогда как слабо сцепленные глиадины облегчают изменения формы. Различают шесть типов полипептидов в клейковине: 1) высокомолекулярные, близкие к глютенинам (относительная молекулярная масса 8000—133 000); 2) агрегированные полипептиды, по аминокислотному составу близкие к альбуминам и глобулинам (относительная молекулярная масса 20 000—70 000); 3) высокомолекулярные глиадины, состоящие из субъединиц с относительной молекулярной массой 44 000 и 36 000; 4) глиадины с низкой молекулярной массой (α-, β-, γ-, ω-глиадины); 5) альбумины; 6) глобулины.

Вторая гипотеза на основе микроскопических исследований явлений, сопровождающих гидратацию частиц муки, предполагает, что белковые волокна в тесте появляются мгновенно. Они имеют вязкоэластические свойства, что присуще клейковине, получаемой механической обработкой. В нативном состоянии белки пшеницы обладают специфическими свойствами, которые придают им вязкость и упругость. Диаметр изолированных фибрилл обычно составляет 500—1000 нм. Соединяясь путем навивки, они дают более крупные фибриллы диаметром 5000—10 000 нм.

Структура гидратированной клейковины аналогична структуре фибрилл А-глиадинов, определенные реологические свойства которых в концентрированном растворе близки к свойствам клейковины. Слабые деформации обратимы за счет возврата взаимодействий к их минимальному энергетическому уровню. После существенных деформаций возможно прогрессивное и последовательное преобразование первоначальных связей между фибриллами (упругость).

Нековалентные связи между волокнами позволяют им перемещаться относительно друг друга, хотя и ограниченно из-за вязкости и других противодействующих сил. В этой схеме функциональная единица является не полипептидной цепью, а белковой фибриллой. В зависимости от характера фибрилл их способность к взаимодействию может варьировать. Например, изменение теста, подвергаемого механическим воздействиям, обусловлено изменением соотношения между фибриллами со слабой или сильной способностью взаимодействия. Участие липидов здесь необязательно.

Предложенные модели не исключают друг друга полностью, в каждой из них придается большое значение межмолекулярным дисульфидным и нековалентным связям.

3.3. БЕЛКИ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНОВ РАСТЕНИЙ

Овощи и плоды люди научились ценить еще в глубокой древности. Развитие науки о питании показало огромную и незаменимую роль плодов, овощей и других растений как носителей витаминов, минеральных солей, фитонцидов, белка, клетчатки, органических кислот, вскрыло их физиологическое действие на пищеварение.

Белки в листьях впервые обнаружил в 1779 г. Илэр Марж Руэль. Они локализуются в местах интенсивного ростового процесса. Общий выход с 1 га по сравнению с количеством белка из зерна в 4—6 раз больше. Интерес к листьям как продуцентам белка возник в связи с применением его в промышленно развитых государствах в составе продуктов питания животного происхождения. Локализация белков в надземных органах растений придает им особое зна-

чение. Суммарный аминокислотный состав относительно постоянен для всех ботанических видов. Видимо, это связано с участием белков в фотосинтетических процессах. Полученный прессованием сок содержит водорастворимые белки, а также фрагменты хлоропластов.

Содержание белков в листьях разных видов растений (% к массе сухого вещества): кориандр — 61; лебеда — 57; тыква крупноплодная — 35; капуста (китайская) — 24; капуста цветная — 24; соя — 24; банан — 19—21; бамбук — 20; люцерна — 16—22.

В листьях сосредоточено целое собрание различных белков (в листьях табака — 300; шелковицы — 250). Преобладающая структура листьев — это аппарат хлоропластов. Они содержат белки двух видов: составные элементы ламелл; растворимые белки стромы.

Мембраны хлоропластов состоят на 50—60 % из белков и примерно на 40 % из липидов, в основном это глицеролипиды, но к белкам мембраны хлоропластов относятся и пигменты. Белки связаны с липидами и с большинством пигментов. Поверхность белков образована гидрофобными и гидрофильными участками. Главные белки ламелл хлоропластов — белково-хлорофилльные комплексы, обеспечивающие захват и передачу фотонов, фотохимические центры, где происходят первичные реакции фотосинтеза; звенья цепей передачи электронов, которые создают градиент pH между двумя сторонами ламелл, и АТФазы. Их относительная молекулярная масса варьирует в широких пределах: 13 500—110 000. Растворимая фаза хлоропластов (строма) представляет белковый гель, в котором концентрация белка достигает 300 мг/см^3.

В зеленом соке одновременно присутствуют растворимые белки из всех компартментов клеток, а также органеллы и их фрагменты, в значительной мере состоящие из липопротеиновых мембран. Свойства препаратов зависят от свойств входящих в них белков. В зеленых белковых препаратах ½ представлена соединениями небелковой природы. В связи с этим их свойства зависят от качественного и количественного состава примесей. В белых белковых препаратах 10 % примесей составляют соединения небелковой природы, связанные с молекулами белков. Зеленые белковые препараты содержат 10 % липидов, среди них хлорофиллы, каротиноиды. 70 % белков, содержащихся в этих препаратах, являются растворимыми, или белыми, белками растительных клеток.

В белковой фракции зеленых растений идентифицированы ферменты: протеазы, ингибиторы протеаз, липазы, нуклеазы, оксидазы, полифенолоксидазы, оксидазы липидов, лектины.

Функциональные свойства и питательная ценность белков целиком зависят от их биохимических и физико-химических свойств.

Пищевая ценность в первую очередь обусловлена аминокислотным составом. Она хорошо отвечает рекомендациям ФАО/ВОЗ* в отношении главных аминокислот. Повышенное содержание лизина позволяет сбалансировать рационы питания, основанные на зерновых культурах и дефицитных в отношении этой аминокислоты источниках. Повышенное содержание лизина, метионина и триптофана делает белки из листьев перспективным дополнением к муке из зерновых и зернобобовых для кормления животных.

При производстве мясных и других пищевых продуктов в качестве овощной добавки используют тыкву, кабачки, баклажаны, томаты и т. п. Такие комбинированные продукты со сбалансированным аминокислотным составом обогащают минеральными веществами и витаминами. На базе этого сырья разработаны и успешно применяются белковые концентраты для функционального питания.

Например, при комплексной переработке томатов на косточкоперерабатывающих заводах образуются отходы в виде жмыха с содержанием протеина 40—45 %. Отходы маслоэкстракционных заводов — жмых и шроты — интенсивно изучаются как важный источник белка. Его переваримость составляет 75—82 %, биологическая ценность по сравнению с казеином составляет 78—85 %. Фракционный состав белка до обезжиривания характеризуется преобладанием солерастворимой фракции, в которой доминируют глобулины. Альбумины и глютелины находятся почти в равных количествах.

Клубни — покоящаяся вегетативная форма, предназначенная для переживания растениями периода, во время которого рост надземных частей замедляется или полностью прекращается.

В клубнях и корнеплодах промышленного назначения реально использована и подробно исследована только углеводная часть (более 80 % сухого вещества). Белков в них не более 10 %, липидов около 1 %, воды 64—92 %.

Большой интерес представляет выделение и переработка белка картофеля как отхода производства крахмала. Учитывая значительные его масштабы и высокую биологическую ценность содержащегося в картофеле белка, несмотря на относительно небольшое его количество (около 2 %), он может стать одним из весьма перспективных дополнительных источников протеина.

В картофеле содержится 76,4 % белка туберина (глобулин I), 1,4 глобулина II, 4,0 альбумина, 1,8 проламина, 5,5 % глютенина. Однако такое распределение не дает точного представления об очень важной фракции — водорастворимой.

Производство белковых растительных веществ для потребления человеком пока находится в начальной стадии развития; они

---

* ФАО — Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН (Food and Agricultural Organization); ВОЗ — Всемирная организация здравоохранения.

выпускаются главным образом на основе двух растительных источников — сои и пшеницы. Малые размеры производства обусловлены трудностями сбыта, особенно в развитых странах, преимущественно западноевропейских. Тем не менее растительные белки открывают новые возможности в технологии продуктов питания, значительно расширяя при этом традиционный ассортимент.

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте белки растений. 2. Назовите основные источники пищевого белка растительного происхождения. 3. Каковы особенности структуры растительных белков? 4. Чем определяется специфика функциональных свойств белков бобовых, масличных и зерновых культур? 5. В чем заключаются различия структуры глютенина согласно трем вариантам модели? 6. Дайте характеристику двух типов глютенинов. 7. Какова структура клейковины? Какими функциональными свойствами она обладает?

Глава 4
РОЛЬ БЕЛКОВ В ПИТАНИИ

●

Питание человека существенно влияет на здоровье и продолжительность жизни. Оно участвует в обеспечении связи внешней и внутренней среды организма. Нормальное протекание метаболических процессов зависит от усвоения питательных веществ в организме.

Обязательным условием поддержания жизнедеятельности организма является относительное постоянство концентраций основных питательных веществ, которые обеспечивают энергетические потребности, а также синтез собственных структур и специфических продуктов обмена.

Формирование научных представлений о питании, включая механизмы пищеварения и гомеостаза, следует считать одним из важных достижений современности, поскольку оно связано со спасением жизни огромного числа людей путем открытия способов торможения и лечения целого ряда заболеваний.

Полноценный рацион человека должен включать известный набор питательных веществ, среди которых белкам придается особое значение. Поступающие с пищей белки выполняют три основные функции: они служат источником незаменимых и заменимых аминокислот, которые используются в качестве строительных блоков в ходе биосинтеза белка у новорожденных и детей, а также взрослых, обеспечивая при этом постоянное пополнение и кругооборот белков; аминокислоты белков служат предшественниками гормонов, порфиринов и других необходимых организму биомолекул; окисление аминокислотных радикалов вносит хотя и небольшой, но весьма важный вклад в ежедневный суммарный расход энергии. Однако для выполнения питательных функций в организме белки неравноценны, источники и формы белковой пищи разнообразны.

Согласно современной теории питания требования к белковой пище выполнимы лишь на базе полной информации о ее качестве, тесно связанной с химией белков.

Роль белков в питании огромна, так как они оказывают непосредственное влияние на гомеостаз человека.

В технологии продуктов питания белки участвуют в образовании структуры, а также в формировании вкуса и цвета. Другими словами, их биологическая роль в составе пищевых продуктов, наряду с качественной характеристикой, тесно связана с функционально-технологическими свойствами, поскольку именно они оп-

ределяют органолептические, структурно-механические и другие показатели качества продукта. Совокупность оценок биологических и функционально-технологических свойств белков — основа обеспечения качественного здорового питания.

4.1. ЗНАЧЕНИЕ БЕЛКОВ

В процессе жизнедеятельности организма белкам принадлежит особая роль, так как никакие другие пищевые вещества не могут их заменить в воспроизводстве структурных основных элементов клетки, а также в образовании таких важнейших веществ, как ферменты и гормоны. Однако синтез белка из неорганических веществ, как отмечалось выше, возможен только в растительных клетках. В животном организме белок синтезируется из аминокислот, часть которых образуется в самом организме. Для биосинтеза собственных белков организму человека далеко не безразличен аминокислотный состав белков пищевых продуктов. С этой точки зрения все протеиногенные аминокислоты подразделяются на три группы: незаменимые, полузаменимые, заменимые.

Незаменимые аминокислоты не могут синтезироваться организмом человека и животных из других соединений, они обязательно должны поступать вместе с пищей или кормом. Абсолютно незаменимых аминокислот восемь: валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин, триптофан. Организм человека и животных не располагает ферментными системами, способными осуществлять синтез радикала этих аминокислот. В организм травоядных животных незаменимые аминокислоты должны поступать вместе с кормом, в организм человека — с растительной или животной пищей.

Полузаменимые аминокислоты синтезируются в организме, но в недостаточном количестве, поэтому частично должны поступать с пищей. К таким аминокислотам относятся аргинин, тирозин, гистидин; к тому же, в организме детей гистидин вообще не синтезируется.

Заменимые аминокислоты синтезируются в организме в достаточном количестве из незаменимых аминокислот или других соединений. Организм может обходиться без них долгое время, если, конечно, с пищевыми продуктами поступают вещества, из которых эти аминокислоты могут быть синтезированы. К заменимым аминокислотам относятся девять аминокислот, хотя некоторые из них можно отнести к условно заменимым. Так, тирозин образуется в организме только из фенилаланина и при поступлении последнего в недостаточном количестве может оказаться незаменимым. Подобно этому цистеин и цистин могут образовываться из метионина, но становятся необходимы в рационах при недостатке этой аминокислоты.

Биологическая ценность белков определяется наличием в них незаменимых аминокислот и степенью их усвоения. Чем ближе потребляемый белок по аминокислотному составу подходит к составу белков данного организма, тем выше его биологическая ценность.

Таким образом, аминокислотный состав белков определяет не только их биологическую функцию, но и является важным критерием в оценке их биологической значимости как компонентов пищи.

Несмотря на огромное разнообразие аминокислотного состава белков, для каждого индивидуального белка характерен строго определенный аминокислотный состав, что обусловлено генетическим кодом, сформированным в процессе эволюции. Каждый организм синтезирует свои присущие ему специфические белки. Вводимый с пищей чужеродный белок подвергается в процессе пищеварения ферментативному гидролизу до простых структурных мономеров — аминокислот, которые активно включаются в белковый обмен.

Экспериментальный материал, полученный при анализе гидролизатов животных, растительных, микробных белков, свидетельствует о том, что они имеют самый различный аминокислотный состав. В структуру многих белков входят не все 20 протеиногенных аминокислот. Так, важнейший белок кукурузы — зеин — не содержит глицина, лизина, триптофана; в желатине много глицина, но отсутствуют тирозин и триптофан; в белках пшеницы — глиадине и глютелине — мало лизина; протамины, находящиеся в молоках рыб, содержат до 85 % аргинина, но в них отсутствуют циклические и кислые аминокислоты. Чаще всего в белках присутствуют аланин, глицин, лейцин, серин. Наиболее дефицитными считают три аминокислоты: триптофан, лизин, метионин, поэтому особенно важно обеспечить их поступление в организм. Этого можно добиться только лишь рациональным сочетанием продуктов питания растительного и животного происхождения, взаимно дополняющих друг друга. Например, употребление пшеничного хлеба с молоком более полезно с биологической точки зрения, чем употребление только хлеба. Однако не всегда разнообразная пища решает проблему полноценного питания в аспекте обеспечения организма незаменимыми аминокислотами. Современные научные достижения в развитии теории питания и проектировании пищи доказывают возможность гарантированного биологического эффекта при создании новых форм белковых продуктов, рецептуры которых основаны на расчетах биологической ценности и комбинирования белков.

4.2. БЕЛКОВЫЙ ОБМЕН В ЖИВОТНОМ ОРГАНИЗМЕ

Белки представляют собой азотсодержащие вещества. Одним из методов, характеризующих состояние белкового обмена и биологическую ценность продуктов питания, является определение

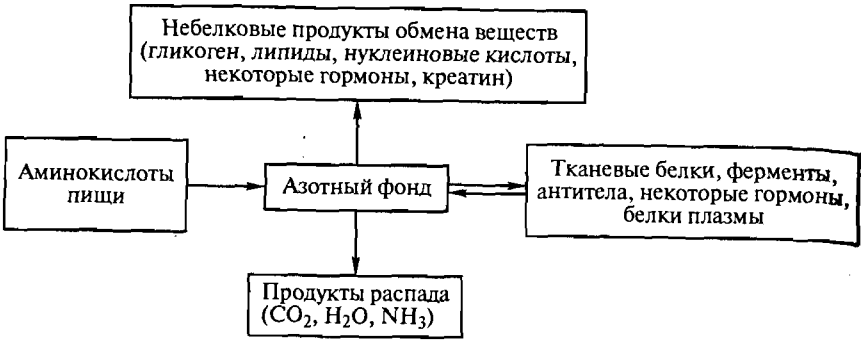


Рис. 59. Баланс азота в организме

баланса азота путем установления разницы между количеством азота, поступившего в организм с пищей, и количеством азота, выведенного из него (рис. 59).

У здорового человека при нормальном белковом питании устанавливается азотистое равновесие, когда поступление азота полностью перекрывает его расход. При отрицательном балансе азота выводится больше, чем поступает. Такое состояние возникает при белковом голодании, инфекционных заболеваниях, нарушении деятельности пищеварительного аппарата, рвоте и т. д.

Положительный азотистый баланс отмечается в тех случаях, когда азота поступает больше, чем выводится, в результате чего он накапливается в организме. Это бывает при беременности, у растущего ребенка, при бурном росте опухоли и других случаях, связанных с повышением биосинтеза белка.

В норме же, чем больше с пищей поступает белков, тем больше из организма выделяется продуктов их распада, так как белки не откладываются про запас в отличие, например, от углеводов и жиров. Однако при голодании и длительной белковой недостаточности в течение определенного времени в организме поддерживается состояние белкового равновесия за счет белковых резервов организма, роль которых выполняют некоторые органы и ткани. Количественное определение белка показало, что раньше всего уменьшается содержание белков плазмы крови, особенно альбуминов, а также печени и мышц и в некоторой степени сердца и головного мозга. Потеря 1 г белков плазмы сопровождается потерей 30 г белков в органах. При голодании уровень белка может снизиться в печени до 55 %, а в сердце до 48 % по сравнению с нормой. При восстановлении полноценного питания происходит восстановление уровня белка до нормы.

Первым этапом в белковом обмене является пищеварение, заключающееся в расщеплении сложных молекул белковых веществ до низкомолекулярных соединений — аминокислот, способных

всасываться через стенки кишечника в кровь и лимфу. Попадая затем в клетку, они участвуют в биосинтезе важнейших и незаменимых элементов живого организма — белков.

Процесс пищеварения начинается с ротовой полости и продолжается в желудке, тогда как переваривание всех основных компонентов пищи и всасывание в кровь составляющих их структурных блоков происходят в тонком кишечнике. Анатомически тонкий кишечник хорошо приспособлен для выполнения этой функции, поскольку имеет длину 4,0—4,5 м и площадь поверхности около 180 м^2. Такая поверхность создается за счет множества складок с большим количеством пальцевидных выступов, называемых ворсинками. Последние покрыты эпителиальными клетками, несущими многочисленные микроворсинки, в которых, в свою очередь, содержатся пучки актиновых микрофиламентов, соединенных сетью миозиновых нитей. Такая система нитей обеспечивает волнообразные колебания микроворсинок, благодаря которым происходит местное перемешивание и лучшее всасывание расщепленных ферментами белков.

Пищеварение включает три этапа: механическое измельчение пищи (пережевывание, истирание за счет перистальтики кишечника), увлажнение и набухание пищи (за счет физико-химических процессов, происходящих вследствие воздействия слюны и различных пищеварительных соков); гидролитический распад основных пищевых веществ под воздействием различных ферментов, каждый из которых оказывает воздействие на свой субстрат. Процесс пищеварения можно представить в виде «конвейера», в работе которого принимают участие различные железы внешней и внутренней секреции, выделяющие биологически активные вещества.

Биохимические превращения белков начинаются в желудке. Поступая в желудок, они стимулируют выделение гормона гастрина, который, в свою очередь, вызывает секрецию соляной кислоты обкладочными клетками желез слизистой желудка, а также пепсиногена — главными клетками желез. Желудочный сок, содержащий в основном соляную кислоту и пепсиноген, имеет pH 1,5—2,5, что создает антисептические условия, убивая большинство бактерий. При этом глобулярные белки пищи денатурируют, вследствие чего они становятся более доступными для ферментативного гидролиза.

Пепсиноген имеет относительную молекулярную массу 40 000, является неактивным предшественником фермента, или зимогеном, превращается в желудочном соке в активный пепсин путем автокатализа (рис. 60). В результате ограниченного протеолиза формируются активные ферменты.

Кристаллический пепсин обладает очень большой каталитической активностью: 1 г пепсина растворяет за 2 ч 50 кг сваренного яичного белка и вызывает створаживание 100 дм^3 молока. Он

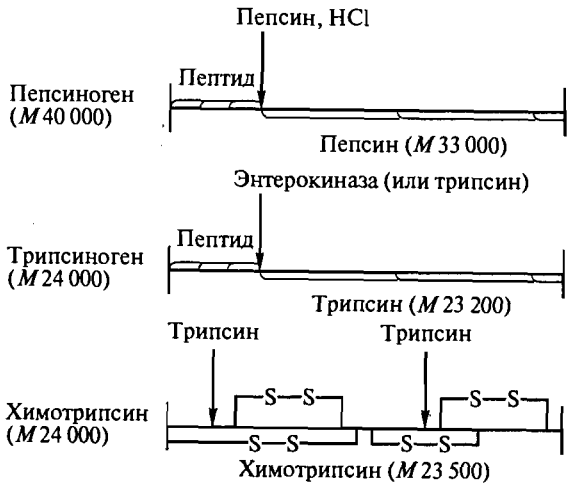


Рис. 60. Активация зимогенов пищеварительных протеаз

гидролизует не только белки, но и пептиды, разрывая пептидные связи субстратов, в образовании которых принимают участие аминные группы тирозина, фенилаланина или триптофана. В итоге образуется смесь более коротких пептидов и аминокислот.

В желудочном соке детей и молодняка животных обнаружен очень активный фермент химозин (ренин), створаживающий молоко. В процессе роста ребенка активность химозина снижается за счет изменения структуры белковой диеты: при переводе с естественного молока на искусственное вскармливание. Одна часть очищенного ренина при температуре 37 °С и pH 6,4 вызывает створаживание 4 550 000 частей молока.

В желудке человека хорошо перевариваются альбумины и глобулины животного и растительного происхождения и плохо — белки соединительных тканей (коллагены, эластин, ретикулин), совершенно не гидролизуются кератины и протамины.

Образовавшиеся в желудке полипептиды и нерасщепленные белки поступают в тонкий кишечник. Как только кислое содержимое желудка попадает в тонкий кишечник, в нем под влиянием низкого pH начинается секреция гормона секретина, поступающего в кровь. Он стимулирует выделение из поджелудочной железы в тонкий кишечник бикарбоната, нейтрализующего HCl желудочного сока до pH, близкого к 7. Дальнейшее переваривание белковых веществ происходит под действием нескольких ферментов, выделение которых из поджелудочной железы стимулируется специальными гормонами. Трипсин, химотрипсин и карбоксипептидаза вырабатываются в виде неактивных предшественников — зимогенов: трипсиногена, химотрипсиногена и прокарбоксипепти-

дазы. Попав в тонкий кишечник, трипсиноген превращается в активную форму — трипсин под действием энтерокиназы, специального протеолитического фермента, секретируемого клетками кишечного эпителия, а также автокаталитически.

Химотрипсиноген превращается в химотрипсин под действием фермента трипсина путем разрыва полипептидной цепи в двух местах (см. рис. 60). Образующиеся дипептиды удерживаются вместе посредством перекрестных дисульфидных связей. Химотрипсин гидролизует пептидные связи, образованные остатками фенилаланина, тирозина и триптофана. Таким образом, этот этап переваривания белков протекает с очень высокой эффективностью, поскольку трипсин и химотрипсин имеют разную специфичность, а также благодаря тому, что они расщепляют не только пептидные, но и сложноэфирные (рис. 61), а также амидные связи.

Оптимум действия этих двух ферментов лежит в слабощелочной среде (pH 7,8—8,1).

Дальнейшее переваривание образовавшихся пептидов в тонком кишечнике осуществляется пептидазами: карбоксипептидазой — цинксодержащим ферментом, последовательно отщепляющим от пептидов С-концевые остатки (рис. 62); аминопептидазой, отщепляющей от коротких пептидов один за другим N-концевые остатки (рис. 63), и дипептидазами (рис. 64).

Таким образом, в результате переваривания белков под действием пищеварительных протеаз в желудочно-кишечном тракте образуются свободные аминокислоты, которые поступают через ворсинки кишечника в кровь и печень. Около 5 % из них попадает в лимфу.

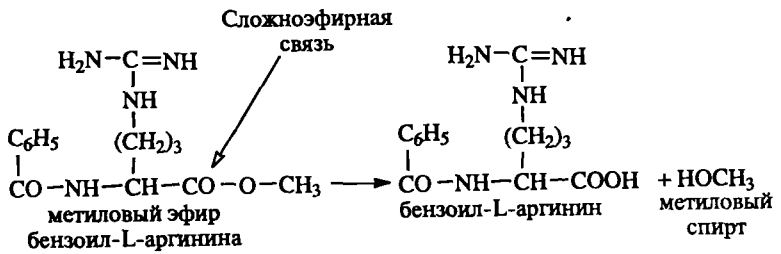


Рис. 61. Схема гидролиза сложноэфирной связи

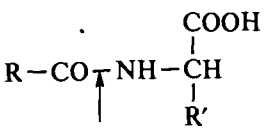


Рис. 62. Действие карбоксипептидазы направлено на отщепление С-концевых остатков

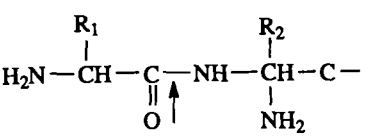


Рис. 63. Действие аминопептидазы направлено на отщепление N-концевых остатков

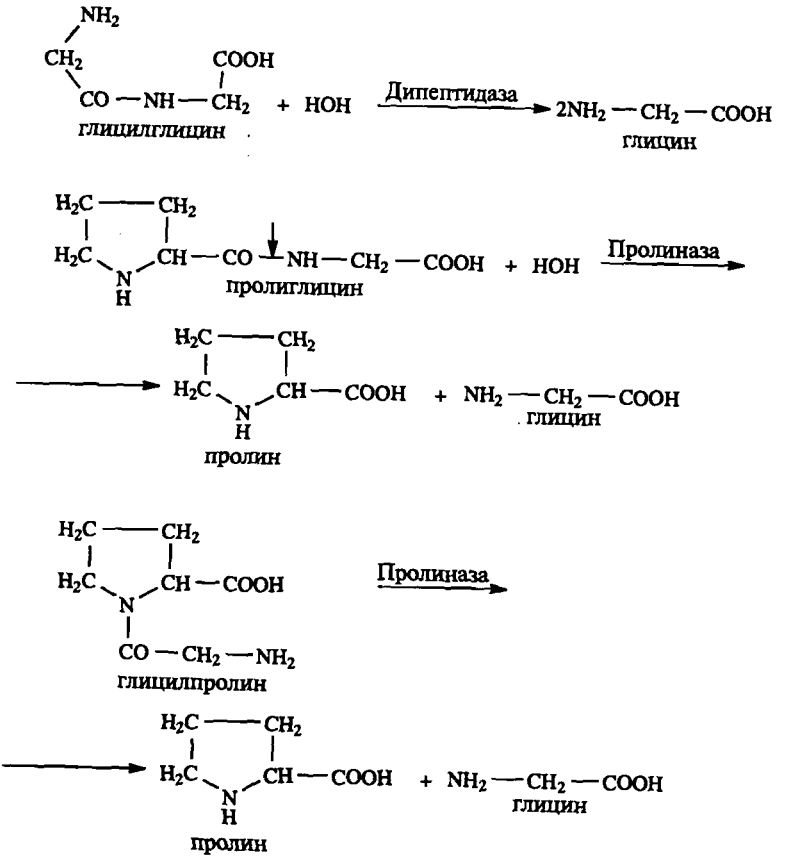


Рис. 64. Схема расщепления белков под действием дипептидаз

Фермент	*Действие на белковый субстрат*
Пепсин	Расщепляет пептидные связи, образованные тирозином, фенилаланином, триптофаном, лейцином, глутаминовой кислотой, глицином
Трипсин	Расщепляет пептидные связи между лизином, аргинином
Химотрипсин	Расщепляет пептидные связи между тирозином, фенилаланином, триптофаном
Карбоксипептидаза	Последовательное отщепление С-концевых остатков аминокислот
Ди-, трипептидазы	Расщепляют пептидные связи в молекулах ди- и трипептидов

Некоторое количество невсосавшихся в тонком кишечнике аминокислот и белков поступает в толстый кишечник, где подвергается распаду под действием микроорганизмов — гниению, при котором образуются различные вещества, в том числе ядовитые.

К ним относятся: амины путресцин и кадаверин — продукты декарбоксилирования орнитина и лизина; фенол и крезол — конечные метаболиты распада тирозина; скатол и индол — вещества, образующиеся при гниении триптофана (рис. 65).

Продукты гниения поступают в печень, где обезвреживаются по схеме, представленой на рис. 66.

Аминокислоты, поступившие в печень в процессе пищеварения, расходуются на биосинтез различных специфических для организма белков — альбуминов, глобулинов, ферментов, фибриногена крови. Другая же часть током крови разносится ко всем

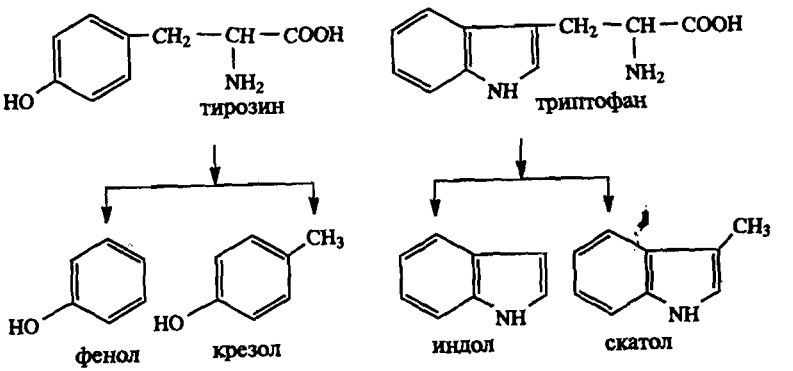


Рис. 65. Продукты декарбоксилирования тирозина и триптофана под действием микроорганизмов в толстом кишечнике

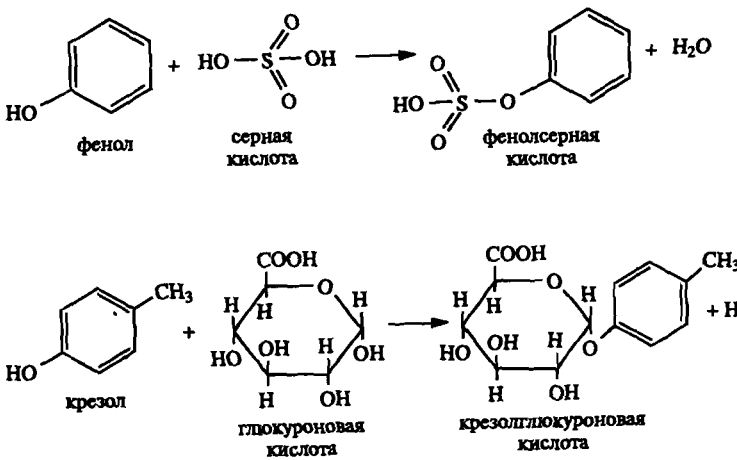


Рис. 66. Химизм обезвреживания продуктов гниения аминокислот

органам и тканям, где подвергается различным превращениям. Поступление аминокислот внутрь клеток — активный процесс, требующий затрат АТФ. Одна из главных функций аминокислот в организме — биосинтез белка в тканях.

Те аминокислоты, которые не были использованы в печени или других органах для биосинтеза белков, подвергаются дезаминированию с образованием ацетил-СоА и промежуточных субстратов, участвующих в образовании глюкозы и гликогена путем глюконеогенеза. Ацетил-СоА либо подвергается окислению в цикле трикарбоновых кислот с накоплением энергии в виде АТФ, либо превращается в липиды, откладывающиеся в запас. Образующийся при дезаминировании аминокислот аммиак через орнитиновый цикл обезвреживается с образованием мочевины (в соответствии с общей схемой, показанной на рис. 67), которая выводится из организма.

Аминокислота аланин, поступающая в печень из мышц после приема пищи, вовлекается в цикл глюкоза — аланин, функция которого состоит в смягчении колебаний уровня глюкозы в крови между приемами пищи. В печени аланин превращается в пируват путем дезаминирования и расходуется на образование глюкозы, а аммиак также включается в состав мочевины и выводится из организма. Возникший в мышцах дефицит аминокислот в дальнейшем после еды восполняется за счет всасываемых аминокислот пищи.

Аминокислоты также служат предшественниками в биосинтезе пуриновых и пиримидиновых оснований нуклеотидов, а также в синтезе порфиринов, гормонов и других азотсодержащих соединений.

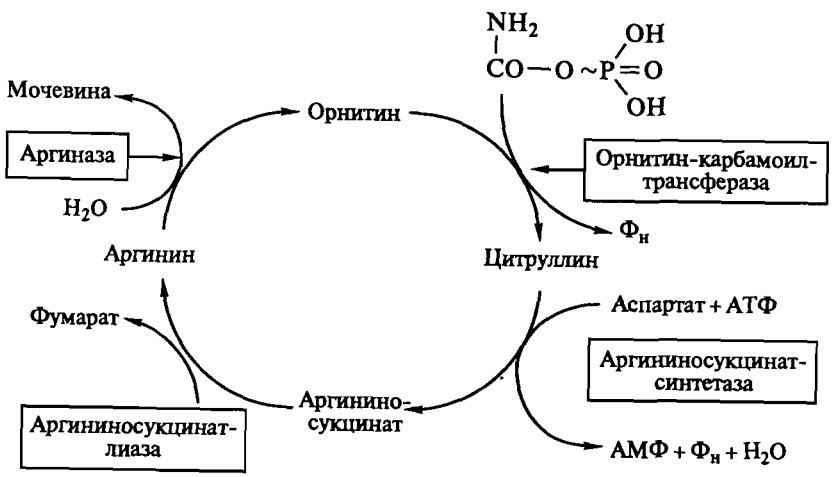


Рис. 67. Орнитиновый цикл образования мочевины

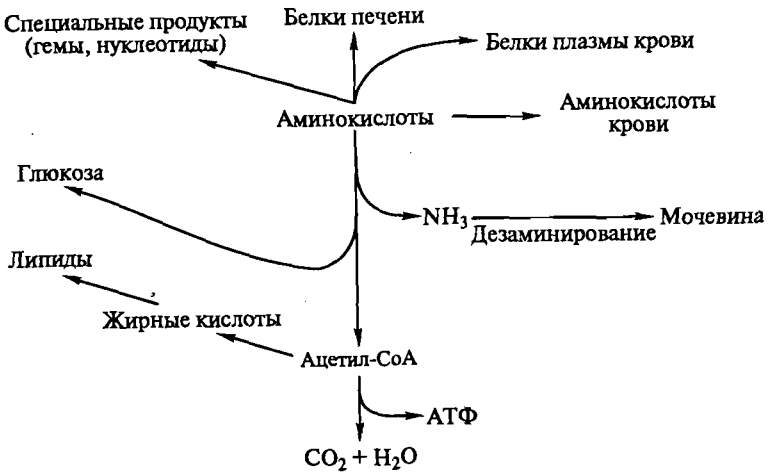


Рис. 68. Пути метаболизма аминокислот в печени

Пути метаболизма аминокислот в печени показаны на рис. 68.

Однако следует отметить, что, кроме главной функции — биосинтеза белка, выполняемой большинством аминокислот, существует ряд важных функций, выполняемых отдельными аминокислотами. Например, на основе глицина синтезируются креатин, серин, гемоглобин, пуриновые азотистые основания, сиаловые и парные желчные кислоты; он принимает участие в обезвреживании бензойной, фенилуксусной кислот и других ядовитых для организма веществ. Серин — исходное вещество для образования 3-фосфорглицериновой кислоты — одного из субстратов обмена глюкозы и гликогена, этаноламина, пировиноградной кислоты, цистеина. Метионин служит основным донором метильных групп и таким образом участвует в синтезе холина, тимина, адреналина, креатина. Последний играет важную роль в процессах, связанных с мышечным сокращением. Он синтезируется также из аргинина, глицина. Цистеин участвует в образовании цистина и таурина. Последний необходим для синтеза парных желчных кислот. Значение этих аминокислот сводится еще и к тому, что они выступают источником серной кислоты, которая в активированной форме обеспечивает обезвреживание в печени различных токсических веществ. Глутаминовая и аспарагиновая кислоты участвуют в процессах обезвреживания аммиака за счет синтеза мочевины и образования амидов, в синтезе пуриновых и пиримидиновых азотистых оснований. При декарбоксилировании глутаминовой кислоты образуется γ-аминомасляная кислота — медиатор торможения в центральной нервной системе.

Фенилаланин является предшественником тирозина, который служит исходным веществом для синтеза гормонов, пигментов, биогенных аминов. Триптофан в организме распадается несколькими путями, одним из которых является синтез никотиновой кислоты (витамин РР). Другой путь связан с образованием биогенного амина (серотонина). Гистидин участвует в синтезе гемоглобина, а при своем распаде образует глутаминовую кислоту и гистамин (биогенный амин).

Таким образом, постоянное пополнение и поддержание уровня аминокислот в организме чрезвычайно важно и должно регулироваться применительно к полу, возрасту, физиологическому состоянию, социальным условиям и виду деятельности. Научно обоснованные рекомендации по белковой диете сформулированы в концепции адаптированного питания.

4.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ И НОРМЫ ПОТРЕБЛЕНИЯ БЕЛКА

В настоящее время примерно восьмой части населения земного шара пищи не хватает, в то время как в большинстве развитых стран многие страдают из-за неправильного питания, обусловленного перееданием и несбалансированностью диеты. Питание, несомненно, — основной фактор, определяющий физическое и умственное развитие, сопротивляемость человеческого организма отрицательным воздействиям, его трудоспособность, продолжительность жизни и т. д. Необходимость научного обоснования и предоставления людям информации о питании усугубляется двумя факторами: с одной стороны, научно-технический прогресс и вытеснение тяжелых физических нагрузок имеют своим следствием снижение подвижности и развитие тучности людей, с другой, — возникновение дефицита некоторых традиционных источников пищевого сырья, и особенно белкового, является толчком к созданию искусственных пищевых продуктов из нетрадиционного сырья.

По данным ФАО, норма потребления белка составляет 12—15 % общей калорийности суточного рациона человека, или 90—100 г, в том числе 60—70 % белка животного происхождения.

Однако 95 % населения земного шара испытывает белковый дефицит, особенно в животных белках, отличающихся полным набором и сбалансированностью аминокислотного состава.

Мировое производство животного пищевого белка в 4 раза меньше потребности. Ежегодный дефицит пищевого белка в нашей стране составляет 1,6 млн т. Анализ структуры питания населения свидетельствует об ухудшении ситуации: отмечено снижение объемов потребления белка на 7 %, в том числе животного — на 18 %.

В связи с создавшимся дефицитом животного белка в мире около 70 % общей потребности в нем населения удовлетворяется

за счет других источников. В промышленности и сельском хозяйстве приоритеты ориентированы на ресурсосбережение, максимальное и рациональное использование белоксодержащего сырья.

По приблизительным оценкам, сегодня число людей, находящихся на грани голодания, составляет 500 млн, а около 12 000 человек ежедневно умирают от голода. Таким образом, имеет место большая опасность нарушения белкового обмена, связанного с метаболизмом отдельных аминокислот и общим их недостатком в рационах. Иногда белковое голодание является вторичным и развивается на фоне других заболеваний, например, при нарушении процессов переваривания белков в пищеварительном тракте, при кровотечениях, ожоговой болезни, глистных инвазиях, раке, поражении печени и др.

Значительно чаще встречается качественное белковое голодание, связанное с нарушением соотношения аминокислот, которое может иметь экзогенное происхождение (при недостатке незаменимых аминокислот в диете) или эндогенное, связанное с недостатком отдельных аминокислот внутри организма. Недостаток одной незаменимой аминокислоты в питании приводит к нарушению роста и общей дистрофии. Постоянная нехватка белков в пище вызывает у детей заболевание квашиоркор. При этом отмечается задержка роста, развивается анемия, отечность тканей, дегенеративные изменения в печени, почках и в поджелудочной железе. Смертность больных квашиоркором очень высока. Даже если они выживают, длительная недостаточность белка приводит к необратимым нарушениям их физиологических функций. Недостаток белка в раннем возрасте приводит к нарушению умственных способностей. Недостаток какой-либо аминокислоты проявляется заболеваниями с характерными для каждого из них признаками. Например, недостаток триптофана имеет следствием нарушение функций сердца и помутнение хрусталика (катаракта); снижение уровня метионина приводит к поражению поджелудочной железы и жировой инфильтрации печени; лизина — к изменению процессов торможения в центральной нервной системе.

Особо следует подчеркнуть, что недостаток в пище одной незаменимой аминокислоты ведет к неполному усвоению других аминокислот. Вместе с тем в опытах на животных показано, что потребности в незаменимом фенилаланине могут быть частично компенсированы заменимой аминокислотой — тирозином. Точно так же потребности в метионине могут быть частично замещены гомоцистеином с добавлением необходимого количества доноров метильных групп. Глутаминовая кислота снижает потребности в аргинине.

Эндогенные нарушения обмена аминокислот могут быть вызваны наследственными заболеваниями, имеющими в своей основе падение активности ферментов, ответственных за синтез замени-

мых аминокислот и их превращений. Нарушение метаболизма тирозина, например, приводит к появлению специфической (от желтой до коричневой и даже черной) окраски хрящей ушных раковин, кончика носа, а иногда и склеры вследствие отложения в них соответствующих пигментов. Известны проявления также в форме альбинизма (при нарушении синтеза пигмента меланина), при этом отсутствует характерная окраска волос, радужной оболочки глаз, кожи.

Современное представление о рациональном питании получило выражение в концепции сбалансированного питания, разработанной в институте питания Академии медицинских наук страны под руководством академика А. А. Покровского, получившей дальнейшее развитие под руководством академика А. М. Уголева.

Под рациональным питанием понимают не только обеспеченность организма достаточным количеством энергии, белков, жиров, углеводов, минеральных веществ, витаминов, воды, но и поступление этих веществ в определенных сбалансированных соотношениях. Например, рекомендуемое соотношение между белками, жирами и углеводами 1 : 1 : 4, между растительными и животными жирами 3 : 1, между кальцием и фосфором 1 : 0,5—1,8, между белками и витамином С — 1000 : 1.

Белки сами по себе не являются незаменимыми компонентами рациона человека. Они необходимы для обеспечения организма незаменимыми аминокислотами, причем в определенном соотношении. Для взрослых людей необходимое суточное потребление незаменимых аминокислот (табл. 21) варьирует от 0,5 г (для триптофана) до 4—5 г (для лейцина, фенилаланина, лизина).

21. Суточная потребность в белках и незаменимых аминокислотах для взрослых людей

Компонент пищи	Суточная потребность, г
Общие белки,	80—100
в т. ч. животные	50
Незаменимые аминокислоты:	
триптофан	1
лейцин	4—6
изолейцин	3—4
валин	3—4
треонин	2—3
лизин	3—5
метионин	2—4
фенилаланин	2—4

Потребность в белке растущего организма более высокая и колеблется в зависимости от массы тела, т. е. от возраста ребенка (табл. 21а). При этом к незаменимым аминокислотам добавляются

еще гистидин и цистин. Для полного и наиболее оптимального удовлетворения потребности детского организма в аминокислотах 80—100 % суточного количества белка должно поступать за счет продуктов животного происхождения.

В общем пищевом рационе примерно 12—15 % калорийности пищи должно обеспечиваться за счет белков. При большой физической нагрузке нормы потребления белков для мужчин возрастают на 10—15 %, для студентов и женщин нормы на 15—20 % меньше, чем для мужчин. Избыток белков необходим для обеспечения дополнительных затрат организма, связанных с физическими и нервными нагрузками, неблагоприятными воздействиями внешней среды. Потребление 0,75 г белка на 1 кг массы тела принято считать безопасным для взрослых при условии адекватного количества незаменимых аминокислот в белках потребляемой пищи, имеющих высокую степень усвояемости.

Физиологические нормы питания являются основой планирования производства тех или иных пищевых продуктов. Ввиду многообразия природных белков для источников питания приняты оценочные критерии, в частности питательная ценность или качество белка. Питательная ценность белков определяется двумя факторами: аминокислотным составом и степенью усвояемости животным организмом, которая, в свою очередь, зависит от активности ферментов пищеварительного тракта и полноты всасывания в тонком отделе кишечника.

21а. Потребность растущего организма в белке и незаменимых аминокислотах (на 1 кг массы тела)

Компонент пищи	Суточная потребность в возрасте, мес	
	0—6	7—12
Белки, г	2—3	3,0—3,5
Аминокислоты, мг:		
валин	93	93
лейцин	161	161
изолейцин	70	70
лизин	161	161
метионин + цистин	58—61	58—61
триптофан	17	17
фенилаланин + тирозин	125	125
треонин	116	116
гистидин	28	28

На практике с определенной степенью условности белковые продукты делят на две группы. К первой относят продукты животного происхождения: молоко, мясо, яйца, рыбу, белки которых легко и полностью усваиваются организмом человека; ко второй — большинство продуктов растительного происхождения, в

частности пшеницу, рис, кукурузу и другие злаковые, белки которых усваиваются организмом не полностью, а аминокислотный состав не содержит полного набора незаменимых аминокислот. Условность подобного деления становится очевидной с учетом высокой биологической ценности ряда белков растительного происхождения (картофеля, гречихи, сои, подсолнечника) и низкой биологической ценности некоторых животных продуктов (желатина, кожи, сухожилий). Однако большинство белков животного происхождения имеют, как правило, все незаменимые аминокислоты, находящиеся в соотношении, близком к соотношению в белках человека.

Длительное употребление исключительно растительной пищи неизбежно приводит к дисбалансу аминокислот. Это нарушает многие функции организма, в том числе отражается на умственной деятельности. Особенно чувствительны к недостатку аминокислот дети.

Ориентировочно биологическая ценность белков может быть выражена в виде следующей шкалы. Если белки молока, содержащие все незаменимые аминокислоты, принять за 100, то биологическая ценность мяса и рыбы выразится числом 95, картофеля — 80, гороха — 55, пшеницы — 50, риса — 58, ржаного хлеба — 75.

Для определения соответствия аминокислотного состава белков потребностям человека предложен ряд индексов, каждый из которых имеет лишь ограниченную ценность. Из них заслуживает внимания отношение азота суммы незаменимых аминокислот (H, мг) к общему содержанию белкового азота (O, г). Чем ниже величина H/O, тем выше содержание неспецифического азота. Для белков молока и яиц отношение H/O находится в пределах 3,1—3,25, для мяса — 2,79—2,94, для пшеницы — 2.

Более полное представление о биологической ценности любого конкретного белка, определенной химическим методом, сводится к сопоставлению его аминокислотного состава с идеальной шкалой аминокислот — расчету так называемого аминокислотного скора по формуле

$$C = \frac{A_j}{H_j},$$

где C — скор, доли единицы; A_j — содержание j-й аминокислоты в белке оцениваемого объекта, г/100 г белка; H_j — содержание j-й аминокислоты в эталонном (идеальном) белке, г/100 г белка.

Один грамм идеального белка по шкале ФАО/ВОЗ содержит (мг): изолейцина 40, лейцина 70, лизина 55, метионина и цистина 35, фенилаланина и тирозина 60, треонина 40, триптофана 10, валина 50.

В экспериментальной практике аминокислотный скор чаще выражают в процентах. Для этого полученную величину умножа-

ют на 100. Качество белка лимитирует аминокислота, показатель аминокислотного скора которой наименьший.

С некоторыми приближениями к полноценным сбалансированным по аминокислотному составу белкам относятся прежде всего некоторые животные белки: молока, куриного яйца, икры рыб, мозга животных и др.

Часто на практике в качестве стандартных шкал используют данные аминокислотных составов куриных яиц и женского молока (табл. 22).

22. Стандартные аминокислотные шкалы

Аминокислоты	Содержание, г на 100 г белка		A_i/H_j, мг на 1 г суммы незаменимых аминокислот	
	в женском молоке	в курином яйце	в женском молоке	в курином яйце
Валин	6,6	7,3	147	147
Изолейцин	6,4	6,6	132	129
Лейцин	8,9	8,8	184	172
Лизин	6,3	6,4	128	125
Треонин	4,6	5,1	99	99
Фенилаланин	4,6	5,8	114	114
Триптофан	1,6	1,6	34	31

В табл. 23 представлены показатели аминокислотного скора для наиболее распространенных пищевых продуктов.

В соответствии с показателями суммарного аминокислотного скора наименьшей биологической ценностью обладают белки ряда злаковых, особенно пшеница (50 %), лимитирующими аминокислотами которой являются лизин и треонин; кукуруза (45 %) — лизин и триптофан. К тому же, при термической обработке пищевых продуктов как свободный, так и входящий в состав белков лизин способен вступать своей свободной ε-аминогруппой в реакцию меланоидинообразования, что еще в большей степени снижает аминокислотный скор данной аминокислоты.

23. Сопоставление показателей аминокислотного скора для важнейших пищевых продуктов

Продукт	Аминокислотный скор, %		Лимитирующая аминокислота
	по женскому молоку	по куриному яйцу	
Молоко коровье	75	60	Метионин, цистин
Яйцо	90	100	—
Сыр	75	60	Метионин, цистин
Говядина	80	80	То же
Свинина (вырезка)	90	85	—
Рыба	70	75	Триптофан
Пшеничная мука	50	50	Лизин, треонин

Продолжение

Продукт	Аминокислотный скор		Лимитирующая аминокислота
	по женскому молоку	по куриному яйцу	
Соевая мука	85	70	—
Рожь	90	90	Треонин
Рис	75	75	Лизин
Картофель	85	70	—

Аминокислотный скор показывает предел использования азота данного вида белка для пластических («строительных») целей. Избыток других содержащихся в белке аминокислот может употребляться в качестве источника неспецифического азота или на энергетические нужды организма.

Для образования в организме человека необходимых белковых элементов потребляемые белки должны состоять из взаимосбалансированных количеств незаменимых аминокислот. В белке продуктов питания незаменимых аминокислот может быть существенно больше, чем в эталоне ФАО/ВОЗ. Однако в любом случае возможность их утилизации организмом предопределена минимальным скором одной из аминокислот и численно может быть охарактеризована значениями отношения *показателя утилитарности*, который определяется по формуле

$$u_j = \frac{C_{\min}}{C_j},$$

где u_j — показатель утилитарности j-й аминокислоты; $C_{\min}$ — минимальный из скоров незаменимых аминокислот оцениваемого белка по отношению к физиологически необходимой норме (эталону), доли единицы или %; C_j — скор j-й незаменимой аминокислоты по отношению к физиологически необходимой норме (эталону), доли единицы или %.

Показатель утилитарности используется для расчета *коэффициента утилитарности аминокислотного состава U*, который достаточно полно отражает сбалансированность незаменимых аминокислот по отношению к эталону:

$$U = \frac{\sum_{j=1}^{k} (u_j a_j)}{\sum_{j=1}^{k} u_j},$$

где u_j — утилитарность содержания j-й аминокислоты в белке продукта; a_j — массовая доля j-й аминокислоты, г на 100 г белка.

Более информативным показателем сбалансированности состава незаменимых аминокислот в белке является *показатель сопоставимой избыточности* σ_c:

$$\sigma_c = \sigma_n / C_{min},$$

где σ_n — показатель избыточности содержания незаменимых аминокислот, г; C_{min} — минимальный из скоров незаменимых аминокислот белка исследуемого продукта по отношению к эталону, %.

Таким образом, меньшая утилизация организмом незаменимых аминокислот белка соответствует случаям, когда их скоры максимальны или близки к максимуму. Общее количество незаменимых аминокислот, которое из-за несбалансированности по отношению к эталону не может быть утилизировано организмом, отнесенное к 100 г белка, можно рассчитать по формуле

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^{k} \left(u_j - C_{min} u_{эj}\right).$$

Различия в усвояемости могут быть обусловлены характерными особенностями, присущими пищевому белку (природа клеточной стенки), наличием других пищевых факторов, которые изменяют усвоение (клетчатка пищи и полифенолы, включая таннин), и химическими реакциями, изменяющими выделение аминокислот из белков в ходе ферментативных процессов. Эти особенности влияют на утилизацию белков, поэтому вводят поправки на усвояемость при пересчете потребности в эталонных белках в соответственные безопасные уровни потребления обычных смесей пищевых белков. Поскольку оценки безопасных уровней потребления основаны на данных, полученных при использовании белков молока, яиц, мяса и рыбы, то усвояемость других белков целесообразно выражать через сопоставление с усвояемостью белков перечисленных выше продуктов.

Биологическая ценность белков, найденная химическими методами, не совпадает с показателями, определенными биологическими методами на экспериментальных животных.

Обычно о переваримости и усвояемости белков судят по задержанию (ретенции) азота в организме. На основании ретенции азота определяют *показатель биологической ценности белка* (БЦ), который характеризует отношение удержанного азота пищи к азоту, выведенному из пищеварительного тракта (см. также с. 399, 400).

Большое распространение получил *показатель чистой утилизации* (ЧУ). Он отражает отношение количества азота, удерживаемого в организме, к общему количеству азота, содержащемуся в пище.

Для этого используют расчетные формулы предполагаемой и истинной усвояемости:

$$У_{пред} = \frac{I - F}{I} \cdot 100;$$

$$У_{ист} = \frac{I - (F - F_к)}{I} \cdot 100,$$

где I — общее количество азота употребленной пищи; F — количество азота, выделяемого с калом, на фоне тест-диеты; $F_к$ — количество азота, выделяемого с калом, на фоне безбелковой диеты.

При использовании в пищевом рационе небольшого количества волокнистой пищи прямое определение $F_к$ не проводят. В качестве оценки $F_к$ принято считать 12 мг азота на 1 кг массы тела в сутки для взрослых мужчин и женщин. Потребление значительного количества пищевых волокон увеличивает экскрецию азота с калом, уменьшая тем самым предполагаемую усвояемость почти на 10 %.

Некоторые данные величин усвояемости белков человеком из пищевых продуктов представлены в табл. 24.

24. Величины усвояемости белков человеком

Источник белка	Истинная усвояемость, %	Усвояемость относительно эталонных белков, %
Яйцо	97±3	100
Молоко, сыр	95±3	100
Мясо, рыба	94±3	100
Кукуруза	85±6	89
Рис полированный	88±4	93
Пшеница цельная	86±5	90
Пшеница очищенная	96±4	101
Овсяная мука	86±7	90
Просо	97	83
Горох зрелый	88	93
Арахисовое масло	95	100
Соевая мука	86±7	90
Бобы	78	82
Кукуруза + бобы	78	82
Кукуруза + бобы + молоко	84	88

Исследуя биологическую ценность отдельных белков, не следует забывать, что практически во всех рационах питания используются не отдельные белки, а их совокупность. Различные белки взаимно дополняют друг друга, обеспечивая некоторые средние показатели усвоения белкового азота. В смешанной пище (растительной и животной) показатель усвояемости белков сравнительно постоянен и приближается к 85 %, что нередко учитывается при проведении практических расчетов.

С научной точки зрения химическая оценка белков важна и очень нужна, но пассивна, поскольку отражает лишь потенциальную возможность белка в удовлетворении потребностей человека и животных. Конечный же результат зависит от особенностей структуры белка и активности пищеварительных протеиназ (пепсин, химотрипсин, трипсин и др). Под усвояемостью подразумевают разность между количеством белкового азота, поступающего

с пищей, и количеством азота, выделяемого с испражнениями. Эффект усвояемости зависит от активности пищеварительных протеиназ и других ферментов, доступности субстратов для их действия, структурно-механических свойств пищи и ее компонентного состава. Усвояемость зависит также и от размера частиц перевариваемой пищи. Поэтому важной является предварительная подготовка пищевых веществ, которая заключается в обработке их слюной, измельчении при пережевывании. Последнее в значительной степени зависит от качества продукта. Так, например, усвоение мяса зависит от сорта и наличия белковых фракций, придающих ему жесткость. Немаловажное значение имеют органолептические показатели (вкус, аромат, внешний вид), стимулирующие выделение пищеварительных секретов и способствующих более эффективному перевариванию.

Чаще в лабораторных опытах ограничиваются оценкой переваримости *in vitro* системой основных пищеварительных ферментов (пепсин + трипсин) в условиях, приближенных к биологическим в желудочно-кишечном тракте животных организмов. Более подробно методы анализа усвояемости белков описаны в гл. 6.

4.4. ИСТОЧНИКИ И ВЫПУСКАЕМЫЕ ФОРМЫ ПИЩЕВЫХ БЕЛКОВ

Традиционно для приготовлении пищи используются натуральные продукты животного (ткани животных, молоко) и растительного происхождения (зеленые растения, фрукты, овощи, злаковые, бобовые), птицепродукты (мясо и яйцо), рыба, морепродукты. В последние годы дополнительным источником пищевых веществ, главным образом белка, служат продукты микробного синтеза (биомасса). Содержание белков в пищевом сырье зависит от источника получения.

4.4.1. МЯСО И МЯСОПРОДУКТЫ

В питании человека мясо — основной источник полноценного, хорошо усвояемого белка.

Среди белковых источников мясо занимает особое место, так как по его химическому составу, структуре и свойствам оно наиболее близко к белкам человеческого организма. Именно на этом принципе, как отмечалось выше, строится современное представление о рациональном питании человека. Так, например, 100 г говядины первого сорта дают 10 % суточной потребности в энергии, 20 % — в белках, 20—30 % — в жирах, а также содержат витамины и минеральные вещества. Мясная пища стимулирует рост, половое созревание, рождаемость потомства и его выживаемость, а

также положительно влияет на усвоение других компонентов. Содержание белков в различных источниках:

Источник белков	*Массовая доля белков, %*
Мясо, печень, сердце	15—23
Мясо птицы	17—22
Яйцо	13
Рыба	17—20
Молоко	3,5
Семена зернобобовых (фасоль, горох, соя)	18—23
Семена хлебных злаков:	
рожь, ячмень	8—13
пшеница	12—21
Стебли, листья растений	1,5—3,0
Овощи, фрукты	0,5—2,0
Микробная биомасса	12—30
Гречневая крупа	11
Пшено	10

Большинство белков мяса относится к полноценным, что делает их обязательным компонентом питания (табл. 25).

25. Аминокислотный состав мяса (мг на 100 г)

Аминокислоты	Говядина	Баранина	Свинина
Незаменимые, всего	7131	5778	5619
В том числе:			
валин	1035	820	831
изолейцин	782	754	708
лейцин	1478	1116	1074
лизин	1589	1235	1239
метионин	445	356	342
треонин	803	688	654
триптофан	210	198	191
фенилаланин	796	611	580
Заменимые, всего	11 292	9682	8602
В том числе:			
аланин	1086	1021	773
аргинин	1046	993	879
аспарагиновая кислота	1771	1442	1322
гистидин	410	480	575
глицин	937	865	695
глутаминовая кислота	3073	2459	2224
гидроксипролин	290	295	170
пролин	685	741	650
серин	780	657	611
тирозин	658	524	520
цистин	259	205	183

Примечание. Данные приведены для говядины и баранины I категории и мясной свинины.

Однако следует отметить, что фракционный состав мяса многокомпонентен. Он включает водорастворимые белки (альбумины), простые и сложные белки (миоглобин), солерастворимые фракции (глобулины) и протеноиды (коллаген, эластин, ретикулин). Все они имеют различные аминокислотный состав и пространственную структуру, а также форму молекул (глобулярные и фибриллярные) и поэтому в различной степени подвергаются атаке пищеварительными ферментами. Коэффициент усвояемости суммарных белков говядины в среднем составляет 82—83 %, к этим значениям приближается и мясо других видов животных.

Значительный вклад в белковый баланс вносят органы животного организма, отделяемые в процессе переработки, называемые *субпродуктами*. Особое место занимает группа субпродуктов I категории, которые по массовому содержанию белков, количественному и качественному составу кислот не уступают, а часто превосходят мясо (табл. 26).

26. Аминокислотный состав субпродуктов I категории (% к общему белку)

Аминокислоты	Говяжьи						Свиные				
	мозг	печень	почки	сердце	язык	вымя	мозг	печень	почки	сердце	язык
Незаменимые:	32,9	40,0	35,7	36,3	34,0	24,6	34,7	37,9	40,2	35,9	34,4
валин	4,4	6,9	5,9	5,1	5,1	3,3	4,8	6,6	6,2	5,4	5,2
изолейцин	4,0	4,8	4,4	4,7	4,2	3,0	4,5	5,2	5,0	4,2	4,3
лейцин	7,2	8,3	7,6	7,8	6,6	5,8	7,0	9,1	8,7	7,7	7,0
лизин	6,2	7,5	7,1	7,5	7,5	5,0	7,0	7,7	7,7	7,4	7,4
метионин	1,7	2,3	2,0	2,1	1,9	1,0	1,9	1,2	1,8	2,0	1,7
метионин + цистин	3,5	4,2	3,8	3,6	3,5	2,0	3,0	2,9	3,6	3,1	2,9
треонин	4,0	1,2	3,9	4,1	3,9	2,5	4,2	4,7	4,5	4,1	3,9
триптофан	1,2	4,8	1,3	1,2	1,0	0,8	1,3	0,8	1,6	1,2	1,1
фенилаланин	4,2	8,6	4,2	3,8	3,8	3,2	4,1	2,6	4,7	2,9	3,7
фенилаланин+ тирозин	7,0	8,6	6,9	6,6	6,4	4,5	7,7	6,3	8,4	7,1	6,6
Заменимые и полузаменимые:	47,1	48,6	46,3	44,9	35,6	57,4	46,2	47,1	48,1	47,3	51,1
аланин	5,7	5,9	4,2	5,7	5,7	6,0	4,9	5,5	5,5	4,6	5,3
аргинин	4,2	6,5	5,9	3,8	5,0	4,1	5,0	5,6	5,6	5,2	5,5
аспарагиновая кислота	8,4	7,0	5,8	7,1	6,6	6,5	9,3	8,2	8,2	8,9	8,1
гистидин	4,6	4,4	4,2	2,6	3,4	2,0	2,3	2,7	2,5	2,6	2,5
глицин	4,5	4,9	5,9	4,1	4,3	9,8	3,4	5,4	5,6	3,8	5,9
глутаминовая кислота	10,0	10,2	9,6	11,5	4,3	10,2	11,9	12,1	10,9	12,9	13,7
гидроксипролин	0,2	1,0	1,7	1,3	1,6	5,6	0,3	0,6	0,9	0,9	1,7
пролин	5,4	5,3	5,7	5,4	1,6	8,8	3,9	5,5	4,4	4,7	4,6
серин	4,1	3,4	3,3	3,4	3,1	4,4	5,2	1,5	4,5	3,7	3,8

На основе мяса сельскохозяйственных животных и субпродуктов I категории созданы многочисленные сырые и готовые к употреблению пищевые продукты (полуфабрикаты, колбасы, консервы, вторые блюда, холодные и горячие закуски, начинки, бульоны и т. д.).

Явные преимущества животных белков, с одной стороны, и их нарастающий дефицит — с другой, диктуют необходимость максимального и рационального использования ресурсов белка.

Мясная промышленность — основной поставщик белкового питания. Однако в отечественной мясной индустрии потери белоксодержащих ресурсов при переработке сельскохозяйственных животных составляют 14 % общей массы сырья. Нерационально используются вторичные продукты переработки животных: 12 % направляются на выработку кормовых и 10 % — на выработку технических продуктов. По данным Всероссийского научно-исследовательского института мясной промышленности, не востребуется около 50 % крови убитых животных; годовое производство субпродуктов II категории составляет 1000 т при использовании на пищевые цели около 12 %; ограниченно востребуются белки обрезков (шкур, кожи), объем которых составляет 30 000 т; производство богатой белком мясной обрези составляет около 140 000—150 000 т, однако используется она на пищевые цели далеко не полностью; совершенно не востребуются белковые отходы, которые получают при вытопке жиров (шквара), фасции, шкурки, жилки и другие малоценные продукты. Недостаточно используются кератиновые отходы, входящие в состав кормопродуктов и содержащие более 80 % белков.

Создание прогрессивных технологий базируется на глубоких знаниях особенностей тканевой структуры, химии, функциональных свойств, пищевой и биологической ценности белков всех вторичных продуктов и малоценных отходов. Однако сведения о комплексных свойствах таких белков не систематизированы, требуют обобщения. Вместе с тем следует подчеркнуть особую важность этого направления не только с позиций ликвидации белкового дефицита в рационах, но и улучшения структуры питания в целом. Проблема усугубляется неблагоприятными условиями, сложившимися в животноводстве в связи с внутригосударственными изменениями экономической и политической жизни, негативно отразившимися и на производстве мяса и мясных продуктов, а также ввиду сложившейся экологической ситуации. В 1991—1993 гг. объемы производства мяса и мясных продуктов постоянно снижались, сокращение валового производства в сельском хозяйстве составило 35 %, а доля переработки в производственных условиях по сравнению с 1990 г. (72 %) снизилась в 1993 г. до 40—45 %. При этом среднедушевой уровень производства в целом по России составил 76 % от уровня производства 1990 г.

Одним из резервов в решении проблемы дефицита животного белка является максимальное вовлечение вторичных и малоцен-

ных продуктов переработки скота на основе их тщательной и полной оценки и создания новых пищевых форм белка.

Субпродукты II категории по биологической ценности приближаются к жилованному мясу первого сорта, их средний выход составляет 7 %. Характеристика химического состава субпродуктов II категории представлена в табл. 27.

В состав субпродуктов II категории входят минеральные вещества и витамины группы В (B_1, B_2, PP). Достаточно высокое содержание белков и характеристика их качественного состава (табл. 28) дают основание считать, что это перспективное сырье для создания пищевых продуктов. Установлено, например, что в 100 г селезенки содержится 13,2 г полноценного белка, в 100 г легких и пищевода — по 10 г.

Аминокислотный состав белков субпродуктов II категории представлен в табл. 29. По содержанию незаменимых аминокислот наиболее близка к мясу говяжья селезенка (1,4 % триптофана, 9,4 лизина, до 7,4 изолейцина, 3,1 % метионина и цистина). Богатыми источниками незаменимых аминокислот являются рубец, легкие и почки.

Субпродукты II категории долгое время относились к малоценному сырью и использовались в основном на кормовые цели из-за высокого содержания белков соединительной ткани, как уже отмечалось, плохо поддающихся действию пищеварительных ферментов и имеющих в своем составе лимитирующие аминокислоты.

Однако в последнее время их роль в производстве пищевых продуктов значительно возросла. Наряду с традиционным производством зельцев, студней, ливерных колбас, начинок в практику мясной отрасли вошли оригинальные технологии производства сортовых колбас, консервов, детских продуктов питания.

Среди потенциальных источников животного белка кровь убойных животных занимает одно из ведущих мест. Средний выход пищевой крови составляет 4 % живой массы скота. Высокие биологические и функционально-технологические свойства явились основой разработки достаточно большого перечня пищевых продуктов, в том числе лечебно-профилактических. Белковая система крови убойных животных гетерогенна, при этом фракции крови различаются биологической ценностью белков. Общий химический состав крови животных организмов в пределах вида в норме постоянен и может различаться у разных видов. Средние данные представлены в табл. 30.

Различия химического состава фракций крови обеспечивают их различную плотность. Например, плотность (кг/м^3) крови — 1,055; плазмы — 1,03, эритроцитов — 1,09. Неодинаковая плотность фракций позволяет отделить их друг от друга, что лежит в основе диагностических методов в практике медицины, а также все шире используется при переработке крови на пищевые цели.

27. Массовая доля компонентов в субпродуктах II категории (%)

Фракция	Легкие			Рубец		Уши		Селезенка		Книжка	
	говяжьи	свиные	бараньи	говяжий	бараний	говяжьи	свиные	говяжья	баранья	говяжья	баранья
Зола	77,5	78,6	79,33	80,0	82,7	69,8	60,9	75,5	78,3	85,0	82,1
Вода	1,0	1,0	0,8	0,5	0,4	0,7	0,7	1,5	1,4	1,4	0,4
Жир	4,7	3,6	2,3	4,2	11,5	2,3	14,1	4,2	3,0	3,0	4,5
Белки	15,2	14,8	15,6	14,8	11,5	25,2	21,0	18,8	16,0	10,5	12,1
Экстрактивные вещества	1,6	2,0	2,0	0,5	—	2,0	3,3	—	—	—	1,0

28. Массовая доля белков в субпродуктах II категории (%)

Фракция	Легкие			Рубец		Уши		Селезенка		Книжка	
	говяжьи	свиные	бараньи	говяжий	бараний	говяжьи	свиные	говяжья	баранья	говяжья	баранья
Белки, всего	15,2	14,8	15,6	14,8	11,5	25,2	21,0	18,8	16,0	10,5	12,1
В том числе:											
полноценные	9,47	9,10	11,56	7,42	2,89	5,07	2,70	—	—	14,93	3,74
коллаген	4,64	4,88	3,52	6,77	8,15	17,83	16,40	—	1,72	—	7,33
эластин	1,04	0,86	0,53	0,59	0,44	2,27	1,93	—	0,34	—	1,02

29. Аминокислотный состав субпродуктов (говяжьих) II категории (% к общему белку)

Аминокислоты	Рубец	Печень	Легкие	Селезенка	Уши	Губы	Книжка	Вымя	Почки	Калтык
Незаменимые:										
валин	3,8	5,6	5,6	4,7	3,4	3,6	4,3	4,3	5,5	5,1
изолейцин	3,4	5,3	3,7	7,4	2,1	3,0	2,9	2,0	2,9	2,4
лейцин	6,0	9,0	8,6	6,1	4,2	5,7	5,5	4,7	6,8	6,0
лизин	5,8	5,1	6,3	9,4	4,2	6,4	8,5	4,9	8,3	5,9
метионин	1,6	2,9	2,0	2,4	1,7	1,9	2,3	1,2	1,5	1,3
треонин	3,5	4,8	4,8	3,3	2,2	3,0	3,9	2,9	1,8	3,9
триптофан	0,9	1,6	0,8	1,4	0,5	0,7	0,6	0,5	1,3	0,8
фенилаланин	3,4	5,7	5,7	2,5	2,6	3,4	2,6	2,5	3,8	3,4
Заменимые:										
аланин	6,3	8,3	9,5	6,3	7,8	6,7	6,7	8,3	6,9	7,2
аргинин	6,2	6,5	6,5	2,4	6,0	6,5	5,3	4,9	4,6	4,5
аспарагиновая кислота	7,5	8,6	5,4	6,9	5,8	6,9	8,7	6,7	7,9	9,0
гистидин	1,8	5,3	3,7	7,4	2,1	3,0	2,9	2,0	2,9	2,3
глицин	9,4	6,7	11,6	5,9	15,5	12,8	9,1	14,3	6,8	11,1
глутаминовая кислота	11,1	13,5	12,3	9,4	8,5	10,9	14,0	10,1	12,8	16,6
пролин	8,4	4,8	7,6	7,0	13,3	11,2	7,2	9,1	5,4	6,8
серин	3,5	4,3	5,3	1,8	3,0	3,4	4,2	3,5	4,5	4,3
тирозин	2,5	3,1	3,5	2,0	1,4	2,2	2,6	1,7	3,2	5,7
цистин	0,7	1,2	1,2	0,7	0,6	0,9	1,0	0,9	1,9	—

30. Химический состав крови убойных животных (г на 1000 г)

Компонент крови	Бык	Овца	Коза	Свинья	Лошадь
Вода	808,90	821,67	803,89	790,56	749,02
Сухой остаток	191,16	178,33	196,11	209,44	250,98
В том числе:					
гемоглобин	103,10	92,90	112,59	142,20	166,90
другие белки	68,80	70,80	69,72	42,61	69,70
сахар	0,70	0,73	0,83	0,68	0,53
холестерин	1,93	1,34	1,30	0,44	0,35
лецитин	2,35	2,22	2,46	2,31	2,91
жир	0,57	0,94	0,52	1,09	0,61
жирные кислоты	—	0,48	0,39	0,47	—
натрий	3,64	3,64	3,58	2,41	2,69
калий	0,41	0,40	0,40	0,31	0,76
оксид железа	0,54	0,49	0,58	0,70	0,83
кальций	0,07	0,07	0,06	0,07	0,05
магний	0,04	0,03	0,04	0,09	0,06
хлор	3,08	3,08	2,92	2,69	2,78

Содержание белков в сухом остатке плазмы составляет 67—84 % мас. в зависимости от вида животных. В плазме имеются углеводы (20—250 мг%), липиды (0,09—0,19 %), пигменты (0,2—0,5 мг%), около 0,9 % минеральных веществ, витамины группы В, а также С, А, D, Е и К. Содержание белков и других пищевых веществ зависит также от возраста, упитанности, условий предубойного содержания. При этом в среднем 6,8—7,3 % белков общей массы крови находится в плазме, 30,3—32,7 % — в форменных элементах. После удаления фибриногена из плазмы получают сыворотку, которая также представляет интерес для получения пищевого белка. Белки крови и фракций хорошо и быстро усваиваются, информация о содержании незаменимых и полузаменимых аминокислот представлена в табл. 31.

31. Аминокислотный состав крови убойных животных (% к общему белку)

Аминокислоты	Кровь цельная	Плазма	Сыворотка	Форменные элементы
Незаменимые:				
валин	30,5	19,5	15,6	11,0
изолейцин	9,6	9,6	4,6	0,0
лейцин	43,8	28,9	21,8	14,9
лизин	38,7	28,1	19,1	10,6
метионин	5,6	4,4	1,8	1,2
треонин	27,1	9,7	1,8	6,0
триптофан	9,0	7,0	3,5	2,0
фенилаланин	25,5	15,9	11,3	9,6

Продолжение

Аминокислоты	Кровь цельная	Плазма	Сыворотка	Форменные элементы
Заменимые:				
аргинин	22,9	18,4	11,5	3,5
гистидин	16,7	8,4	6,1	8,5
цистин	10,6	9,7	8,8	0,9

Для рационального и максимального использования крови убойных животных используют концентраты, которые получают путем частичного или почти полного обезвоживания вымораживанием, сушкой или УФ-концентрированием, а также гидролизаты белковых компонентов, получаемые с применением кислот или ферментативно.

Кровь успешно применяется во всех формах в производстве колбас, зельцев, студней, консервов, детских продуктов с антианемическим эффектом. Весьма эффективно применение плазмы для улучшения качества, повышения биологической ценности и выхода колбас; эмульсии форменных элементов стабилизируют цвет мясных продуктов и применяются в качестве добавки в технологиях традиционных мясных продуктов.

Вторичное сырье животного происхождения получило распространение в технологии белковых продуктов в качестве пищевых добавок. В основном это коллагенсодержащее сырье: шкурка, субпродукты II категории, жилки, мясная обрезь, мясо голов и т. д., а также кровь убойных животных. Показана целесообразность использования их в пищевых и кормовых продуктах. Достигнуты успехи в реализации оригинальных идей, совершенных и эффективных технологий переработки. Имеется положительный мировой и отечественный опыт расширения на этой основе сырьевой базы пищевых белков. Особый успех был достигнут при включении мышечных белков, коллагенсодержащего сырья и крови в рецептуры мясных продуктов. Показано, что наивысшей биологической ценностью обладают мясные продукты, содержащие 15 % соединительнотканных белков от общей суммы белков. При этом включение в рацион мяса с соединительной тканью повышает усвоение белка более чем на 7 % по сравнению с употреблением мяса высшего сорта.

Ряд отечественных авторов получили данные, доказывающие, что замена до 20 % мяса высшего сорта белками соединительной ткани не вызывает снижения биологической ценности готового продукта. Хотя коллагенсодержащее сырье не может быть адекватной заменой мышечной ткани по содержанию триптофана, цистина и цистеина, возможен подбор вариантов рецептур, которые не только не снижают, а в отдельных случаях повышают аминокислотную сбалансированность продукта, приближаясь по количественному соотношению аминокислот к требованиям ФАО/ВОЗ. Кроме

того, включение в мясные изделия из фарша оптимальной (с биологической точки зрения) доли соединительной ткани может обеспечить рост их производства на 10—12 % без дополнительного использования мышечной ткани. В производственной практике стали выпускать колбасы и консервы с заменой основного сырья, например, субпродуктами II категории без снижения усвояемости и биологической ценности продуктов, что показывает реальную возможность расширения ассортимента.

В процессе переработки скота образуются значительные объемы малоценных отходов, так называемых коллагенсодержащих, в которых коллаген составляет от 5 до 80 % массы сырых тканей: сухожилия — 25—35 %; кости — 10—20; стенки сосудов — 5—12; почки — 0,4—1,0; кожные покровы — 15—25; печень — 0,1—1,0 %. При выработке кожи и изделий из нее отходы составляют около 40 %. Например, из яловки в кожу, включая спилок, переходит 49,3 % белков парной шкуры, остальное — отходы. Основную же массу сухого вещества шкуросырья и отходов его обработки составляют белки (от 80 до 90—95 %). Сюда входят склеропротеины — коллаген, эластин, ретикулин, кератин; протеины — альбумины, глобулины, а также протеиды — муцины и мукоиды. Богата белками машинная мездра, образуемая в виде отхода при первичной обработке шкур. Она содержит белков 25—50 % (к массе сухого остатка), которые состоят из (% от суммы): глицина — 21,5; аланина — 8,2; лейцина + изолейцина — 5,2; валина — 2,5; серина — 3,4; метионина — 1,0; пролина — 11,4; оксипролина — 9,8; фенилаланина — 2,3; тирозина — 1,0; триптофана — 0,2; аргинина — 7,6; гистидина — 1,2; лизина — 4,1; аспарагиновой кислоты — 5,4; глутаминовой кислоты — 9,9. Сумма незаменимых аминокислот составляет около 26 %.

В отходах кожевенного производства содержатся практически все незаменимые аминокислоты (мг на 100 г сырья): аргинин — 30; гистидин — 30; изолейцин — 120; лейцин — 270; лизин — 350; метионин — 10; цистин — следы; фенилаланин — 120; треонин — 80; валин — 300; триптофан — 100.

Практическое значение имеют жилки и сухожилия — отходы обвалки и жиловки мяса. Средний выход их при переработке свиней, крупного и мелкого рогатого скота составляет 3,89 %. Основным компонентом сухого остатка жилок и сухожилий является коллаген (61—78 %). Биологическая ценность этого сырья достаточно высока в связи с наличием таких аминокислот, как триптофан, фенилаланин, метионин, треонин, лизин, валин, лейцин, изолейцин. В отходах кишечного производства содержится от 7 до 23 % белков, в основном коллагенов. Аминокислотный состав тонких кишок животных характеризуется относительно высоким содержанием глицина, пролина и гидроксипролина, имеющих решающее значение в формировании структуры коллагена и обеспечении ее стабильности (табл. 32).

32. Аминокислотный состав слоев тонких кишок сельскохозяйственных животных (г на 100 г белка)

Аминокислоты	Слой тонких кишок			
	подслизистый мелкого рогатого скота	подслизистый свиней	серозный крупного рогатого скота	подслизистый крупного рогатого скота
Незаменимые:				
валин	3,09	3,51	3,94	3,21
изолейцин	2,35	2,31	3,26	2,73
лейцин	4,11	4,61	5,47	4,49
лизин	3,61	3,85	4,98	4,29
метионин	0,78	1,22	1,65	1,42
треонин	2,51	2,56	3,22	2,71
фенилаланин	2,71	2,96	3,93	2,85
Заменимые:				
аланин	7,23	7,25	6,94	3,90
аргинин	7,77	8,29	8,95	5,79
аспарагиновая кислота	6,38	6,92	7,68	6,08
гистидин	1,85	1,89	2,55	2,35
глицин	18,00	18,07	16,61	17,00
глутаминовая кислота	12,82	13,72	15,81	11,75
гидроксипролин	9,69	10,01	8,82	9,79
пролин	9,67	9,12	9,54	9,25
серин	3,51	3,95	4,32	3,26
тирозин	1,50	1,32	2,27	1,64
триптофан	—	—	—	—
цистин	Следы			

Таким образом, коллагенсодержащие отходы представляют интерес для извлечения белков и аминокислот. Известным подходом в решении задачи является разработка способов и условий получения усвояемых белковых форм путем гидролиза.

Исследования последних лет показали, что коллагены соединительных тканей играют в рационах роль пищевых волокон, стимулируя сокоотделение и перистальтику кишечника, оказывая благоприятное влияние на состояние полезной микрофлоры. Элементы соединительных тканей (коллаген, глюкозамины, мукополисахариды), подобно растительным пищевым волокнам, обладают катионообменными свойствами, способствуя выведению из организма разнообразных токсикантов, включая токсичные метаболиты и антропогенные загрязнения исходного сырья, участвуют в регуляции холестеринового обмена.

Согласно рекомендациям по обогащению балластными веществами (пищевыми волокнами) основными факторами, лимитирующими уровень соединительнотканных белков в мясных изделиях, являются: биологическая ценность белковой системы продукта,

физиологическая потребность в пищевых волокнах (2 г в сутки), органолептические показатели. В связи с этим широкое и полное использование сырья с высоким содержанием соединительнотканных белков непосредственно в рецептурах пищевых продуктов проблематично. Пищевая и биологическая ценность, а также функционально-технологические свойства фибриллярных белков определяются уникальностью пространственной и химической структуры, тесно связанной с растворимостью, биологической и физико-химической активностью.

В среднем выход сухого рого-копытного сырья, например, составляет (в % к массе мяса на костях): крупный рогатый скот — 0,38; свиньи — 0,07; мелкий рогатый скот — 0,38. Сырье, в состав которого входит кератин, содержит большое количество сырого протеина — 85,6—90,0 %. Элементный состав сырья включает (%): углерод (46,5—48,3); кислород (26,4—28,6); водород (14,2—14,8); сера (1,8—2,0); фосфор (0,5); магний (0,36); кальций (0,25); калий (0,15); железо (0,14); барий (0,04); кремний (0,03); цинк (0,03); алюминий (0,03); мышьяк (0,01); марганец (0,006); молибден (0,003); хром (0,002); свинец (0,002); кобальт (0,001), медь (0,0003) и фосфор (0,0003). Аминокислотный состав некоторых видов кератинсодержащего сырья представлен в табл. 33.

33. Аминокислотный состав кератинсодержащего сырья (мг на 100 г сырья)

Аминокислоты	Шерсть мелкого рогатого скота	Волос крупного рогатого скота	Щетина свиная	Перо	Рого-копытная смесь
Незаменимые:					
валин	90	0	190	240	700
изолейцин	370	370	400	580	296
лейцин	860	880	800	880	946
лизин	350	430	320	200	618
метионин	60	40	70	50	219
треонин	550	560	320	310	350
триптофан	Следы	550	230	300	6
фенилаланин	640	710	560	910	594
Заменимые:					
аргинин	980	980	910	780	700
гистидин	110	140	110	70	167
цистин	350	200	560	900	480

Пищеварительные системы животных практически не способны к деполимеризации кератинов, поэтому использование нативного кератинсодержащего сырья нецелесообразно.

Рациональная утилизация кератиновых белков сопряжена с необходимостью предварительной обработки, цель которой состоит в превращении кератинов в усвояемую животным организмом форму.

Повышение способности кератинов перевариваться связано прежде всего с разрушением дисульфидных и других поперечных связей, стабилизирующих их структуру. Для этой цели применяются различные способы, в основе которых лежат физико-химические и биохимические реакции. Обычно используют гидротермическую, химическую и ферментативную обработку или их комбинации, что вызывает распад кератинов по типу гидролиза.

Ферментативный гидролиз кератинов приобретает важное значение в связи с возможностью создания на его основе различных белковых добавок и гидролизатов не только кормового, но и пищевого значения.

Гидролизаты успешно используются вместо 25—30 % основного сырья в рецептурах заменителей цельного молока. При этом отмечается высокий среднесуточный прирост массы животных и положительное действие гидролизатов на работу желудочно-кишечного тракта, а также рост и развитие организма. Высокая биологическая ценность кератиновых гидролизатов позволяет с эффектом использовать их в качестве заменителей основного сырья (муки) при производстве хлеба, бисквитов, печенья. Гидролизаты дают белую пену, как яичный белок, и в сочетании с растительным маслом образуют плотную, стабильную, вязкую эмульсию. На их основе получают соусы, приправы, белковые обогатители для мясорубленой продукции и паштетов. Кератиновые гидролизаты — хороший источник свободных аминокислот. При этом гидролиз позволяет увеличить переваримость в несколько раз.

4.4.2. МЯСО ПТИЦЫ И ПТИЦЕПРОДУКТЫ

Набор и структура белков мяса птицы сходны с набором и структурой белков мяса промышленных животных. Соотношение белковых фракций зависит от анатомического участка, пола, возраста, откорма и т. д. Пищевая ценность различных частей тушки неоднородна. Из-за большого содержания мышечной ткани в грудных и бедренных частях тушек птицы их наиболее часто используют для изготовления продуктов питания. Значительные различия морфологического состава отдельных частей тушки учитывают при раздельной переработке мяса птицы: из грудной и бедренной частей тушки вырабатывают полуфабрикаты и колбасные (ветчинные) изделия с ручным отделением грудных и бедренных мышц; спинно-лопаточную часть, крылья и шеи направляют на механическую обвалку, а из полученной мясной массы получают колбасные изделия, консервы, полуфабрикаты.

Мясо птицы — качественный, богатый белками продукт с низкой калорийностью по сравнению со свининой и говядиной. Разнообразие сырья, обладающего разными функциональными свойствами (темное и светлое мясо, механически обваленное мясо,

субпродукты — печень, сердце, мышечный желудок), представляет широкие возможности для создания птицепродуктов, богатых белками и обладающих широким спектром органолептических показателей. Важнейшую часть мяса птицы составляет мышечная ткань. Она содержит 72—75 % воды и 25—28 % сухого вещества. В сухом остатке — 18—22 % белковых веществ, 1,7—5,0 липидов и 1,0—1,2 % минеральных веществ. Около 40 % аминокислот, содержащихся в белках мышечной ткани, — незаменимые, поэтому белки мяса птицы относят к полноценным (табл. 34). Содержание незаменимых аминокислот в соединительной ткани мяса существенно меньше, чем в мышечной (около 17 %). Однако соотношение триптофана и гидроксипролина составляет 6 : 7, что значительно выше, чем в мясе животных других видов.

В мышцах птицы мало жира, он откладывается в основном под кожей и в межмышечной соединительной ткани. Птичий жир также обладает высокой биологической ценностью: около 80 % всех жирных кислот составляют олеиновая, линолевая и пальмитиновая; общая доля ненасыщенных — 70 %. Общее содержание жира в грудных мышцах — 1 %, ножных — 2,5, коже — 25, внутреннем жире — 60—80 %. Массовая доля фосфолипидов в жире грудных мышц — 48 %, ножных — 21, кожи — 2, внутреннем — 0,9 %. В состав мышечной ткани птицы входят почти все водорастворимые витамины. Мясо птицы — один из наиболее ценных поставщиков витаминов группы В (B_1, B_2, B_3, B_6, B_{12}, фолиевой кислоты и ниацина). Минеральный состав представлен микро- и макроэлементами: калием, натрием, магнием, железом, цинком, медью, марганцем, никелем, кобальтом, алюминием. В мясе птицы содержится большое количество ферментов, из которых наибольшее значение имеют фосфатаза, амилаза, эндопротеазы и эндопептидазы, пероксидаза, каталаза и др. Экстрактивные вещества улучшают качество мяса птицы, около 1 % безазотистых экстрактивных веществ представлены гликогеном, глюкозой, молочной кислотой и др. Мясо птицы имеет приятный вкус и аромат, «букет» которых формируется при термической обработке.

Высокая пищевая ценность белков мяса птицы определяется их хорошей переваримостью ферментами желудочно-кишечного тракта, оптимальным для организма содержанием и соотношением незаменимых аминокислот и высокой усвояемостью.

Биологическая ценность белков мяса птицы механической обвалки примерно соответствует ценности мяса после ручной обвалки, колебания возникают в зависимости от прирезей кожи. Массовая доля гидроксипролина в мясе механической обвалки тушек с кожей может быть более чем в 1,5 раза больше, чем в мясе тушек, обработанных без кожи.

Переваримость белков мяса птицы механической обвалки, как и белков других видов мяса, составляет около 90 %.

После механической обвалки мясо птицы содержит больше витаминов. Наиболее заметна разница в показателях по витамину С,

34. Аминокислотный состав мяса кур при ручной и механической обвалке (г на 100 г)

Аминокислоты	Ручная обвалка			Механическая обвалка					
	Тушка		Кожа	Тушка		Шея	Крылья	Часть	
	с кожей	без кожи		с кожей	без кожи			спинная	грудная
Незаменимые:									
валин	0,87	0,75	0,49	0,75	0,72	0,69	0,59	0,75	1,10
изолейцин	1,00	0,71	0,40	1,00	1,20	0,62	0,57	0,60	0,92
лейцин	1,60	1,30	0,74	1,60	1,60	1,20	0,97	1,10	1,50
лизин	1,20	1,60	0,83	2,70	2,30	1,60	1,70	1,60	2,00
метионин	0,61	0,48	0,24	0,59	0,65	0,40	0,36	0,35	0,54
треонин	1,40	0,80	0,49	0,95	1,10	1,00	0,58	0,74	1,10
триптофан	0,27	0,27	0,40	0,19	0,23	0,25	0,20	0,21	0,25
фенилаланин	0,47	0,74	0,29	0,54	0,72	0,63	0,58	0,54	0,75
Заменимые:									
аланин	1,90	0,86	0,97	1,40	1,50	1,10	1,00	0,77	0,82
аргинин	1,20	1,10	0,93	1,20	1,40	1,30	1,30	1,10	1,30
аспарагиновая кислота	1,80	1,60	1,30	1,90	2,20	1,60	1,30	1,50	2,10
гистидин	1,40	0,93	0,35	1,10	1,10	0,79	0,97	0,82	1,40
глицин	1,50	1,10	2,30	1,10	1,10	1,10	1,33	0,93	1,00
глутаминовая кислота	2,90	2,50	0,16	3,10	3,20	2,60	2,10	2,20	3,00
пролин	0,95	0,77	1,40	0,79	0,74	0,80	1,10	0,73	0,77
серин	0,53	0,83	0,52	0,86	1,10	0,76	0,63	0,58	0,66
тирозин	0,42	0,61	0,16	0,44	0,60	0,55	0,44	0,38	0,54

что связано с наличием костного мозга, в отличие от мяса ручной обвалки, в котором отсутствуют костные остатки.

Доля витамина С зависит от свежести костного сырья. Количество витаминов группы В возрастает пропорционально содержанию мышечных тканей в обваленном мясе. Наличие кожи увеличивает содержание витаминов А, Е и D. В мясе механической обвалки более высокое содержание кальция, массовая доля которого возрастает примерно в 4 раза по сравнению с мышечной тканью.

Переход нестабильных фосфолипидных соединений, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты, из костного мозга в мясную фракцию существенно снижает устойчивость мяса птицы механической обвалки во время хранения. Это усугубляется и попаданием в мясную фракцию гемопротеидов, которые выделяются из костного мозга и играют роль биокатализаторов окисления липидов.

Мясо водоплавающей птицы в основном отличается от мяса сухопутной повышенной долей жира, а следовательно, энергетической ценностью.

На основе мяса птицы разработаны и успешно используются для питания человека различные птицепродукты: мясо в тушках потрошеное и непотрошеное, натуральные и рубленые полуфабрикаты (шейки, крылья, окорочка, грудные мышцы, пельмени, котлеты), субпродукты, колбасы, ветчинные, соленые и копченые изделия, паштеты и консервы, быстрозамороженные готовые блюда, пользующиеся большой популярностью.

Мясо птицы по химическому составу и качественным свойствам соответствует требованиям к диетическому продукту. Все виды птичьего мяса пригодны для производства диетических продуктов с низким содержанием углеводов, а мясо бройлеров считается постным и низкокалорийным мясным продуктом.

Мясо индеек механической обвалки также является диетическим и имеет высокую биологическую ценность благодаря хорошей сбалансированности аминокислотного состава (табл. 35). Оно используется для получения ветчинных, деликатесных и других видов высококачественных продуктов.

35. Аминокислотный состав мяса индейки после механической обвалки (г на 100 г белка)

Аминокислоты	Мясо индейки	
	красное	белое
Незаменимые:		
валин	3,05	3,06
лейцин	4,70	4,27
изолейцин	2,61	2,37
лизин	5,01	4,64
метионин	1,88	1,76
треонин	1,64	1,80
фенилаланин	2,75	2,61

Продолжение

Аминокислоты	Мясо индейки	
	красное	белое
Заменимые:		
аланин	3,57	3,46
аргинин	4,80	4,46
аспарагиновая кислота	5,38	5,87
гистидин	2,10	2,16
глицин	3,76	3,19
глутаминовая кислота	9,33	9,07
пролин	2,87	2,71
серин	1,53	1,56
тирозин	2,17	2,09
цистин	0,96	0,90

Однако невостребованные резервы птицеперерабатывающей промышленности в пополнении белковых ресурсов еще достаточно высоки.

Одним из факторов повышения эффективности работы птицеперерабатывающей промышленности является максимальное, экономически оправданное использование всей пищевой, технической продукции и отходов, получаемых при переработке, объемы которых возросли в связи с ростом птицепроизводства.

При переработке птицы получают значительное количество вторичных продуктов: головы, ноги, желудки, зобы, кишки, шкурку, пищевод и т. д. В зависимости от вида птицы и способов ее обработки выход невостребованного сырья колеблется от 17,7 до 30 % предубойной массы птицы.

Изучение свойств этого сырья начато сравнительно недавно, но уже заметно практическое значение результатов. По данным НПО «Комплекс», при переработке птицы в зависимости от ее вида и способа обработки возможно получить (%): 62,6—81,7 остывшего мяса (% к предубойной массе); 0,6—1,4 легких и почек, 7,1—9,4 комплектов обработанных потрохов и шей (в том числе печени и сердца — 2,3—3,3); 2,8—5,4 голов без шей; 2,5—5,0 ног; 3,6—5,7 перо-пухового сырья (перо 2,7—4,5; пух 0,5—1,0, подкрылок 0,9—1,4); технических отходов: 3,8—4,6 крови; 7,4—8,4 кишок с содержимым и клоакой; 1,3—2,0 зобов, железистых желудков, пищеводов, желчных пузырей, трахей, селезенок, яйцеводов, яичников, семенников, кутикул.

Вместе с тем следует отметить, что многие виды побочных продуктов и малоценных отходов богаты белком, о чем свидетельствуют данные химического состава (некоторые из них представлены в табл. 36).

36. Химический состав побочных продуктов переработки птицы (%)

Фракция	Головы	Ноги	Кишки	Перо	Кровь
		Цыплята			
Вода	75,6	64,9	79,9	70,7	80,1
Жир сырой	5,0	6,9	3,3	1,1	0,2
Белок сырой	14,6	19,5	13,7	26,4	18,6
Зола	4,0	6,8	2,2	0,6	0,8
Безазотистые вещества	0,8	1,9	0,9	1,6	0,3
		Куры			
Вода	75,6	53,1	59,3	77,6	78,3
Жир сырой	7,5	8,2	23,4	1,1	0,2
Белок сырой	15,0	25,1	12,9	19,5	20,0
Зола	4,0	11,0	2,8	0,5	1,0
Безазотистые вещества	0,9	0,6	1,6	1,3	0,4
		Индейки			
Вода	72,2	54,6	73,0	74,8	80,3
Жир сырой	3,5	6,2	3,9	1,1	0,3
Белок сырой	18,4	25,8	16,3	22,2	18,2
Зола	5,0	9,4	0,9	0,5	0,4

К побочным малоценным отходам птицеперерабатывающей промышленности относятся производные кожи (гребень, сережки, кораллы, когти, клюв, а также пух и подкрылок), костный остаток после механической и ручной обвалки. Многие из приведенных побочных продуктов и отходов имеют полноценный набор аминокислот (табл. 37).

37. Аминокислотный состав белков некоторых видов побочного сырья переработки птицы (% к сухому веществу)

Аминокислоты	Желудок	Гребень	Шкурка	Головы	Ноги	Перо
Незаменимые, всего	18,71	16,13	14,45	6,76	8,44	34,7
В том числе:						
валин	2,11	1,70	1,47	1,01	2,48	2,4
изолейцин	2,33	1,83	1,99	1,51	1,92	5,8
лейцин	4,32	3,51	3,29	2,16	2,53	8,8
лизин	4,74	4,10	2,34	1,27	1,02	2,0
метионин	0,04	0,62	0,59	0,00	—	0,5
треонин	2,79	2,36	2,71	0,41	0,49	3,1
триптофан	0,08	—	—	—	—	3,0
фенилаланин	2,30	2,01	2,06	0,40	—	9,1
Заменимые и полузаменимые, всего	37,74	36,03	41,27	25,47	35,34	19,6
В том числе						
аланин	4,82	7,92	7,53	0,84	3,68	—
аспарагиновая кислота	5,59	1,45	4,07	1,52	1,46	—

Продолжение

Аминокислоты	Желудок	Гребень	Шкурка	Головы	Ноги	Перо
гистидин	1,43	1,31	1,17	1,50	1,52	0,6
глицин	5,65	5,54	5,89	3,24	4,98	—
глутаминовая кислота	9,31	3,34	10,61	10,79	11,87	—
пролин	2,12	8,38	3,40	1,81	6,15	—
серин	2,88	2,35	2,55	0,44	0,99	—
тирозин	1,94	1,62	1,73	4,33	—	2,3
цистин	0,26	0,16	0,14	—	—	8,7

Аминокислотный состав побочных продуктов характеризуется достаточно высоким содержанием заменимых аминокислот. Среди них особое внимание следует обратить на превалирование вкусообразующих кислот — аспарагиновой и глутаминовой, которые по своему массовому содержанию достигают уровня мяса сухопутной птицы. В побочных продуктах, особенно в гребне птицы, высокое содержание пролина. Очень малое (следовое) содержание триптофана, низкие доли метионина и тирозина свидетельствуют о целесообразности использования шкурки, голов, желудка, ног в комбинации с другими белками, например при введении их в мясной фарш птицы, подобно известному способу совместного использования основных и второстепенных продуктов убоя и переработки скота при производстве колбас, паштетов, консервов.

Производные кожи, например перо, подобно рого-копытной смеси, успешно используются для получения гидролизатов белков. Применение предварительной обработки с последующим гидролизом специфическими ферментными препаратами и высушиванием смеси позволяет получить сухой белковый продукт из малоценного пера (подкрылка) с массовой долей белка 86 %, растворимостью 98 и степенью гидролиза 95 %. Полученный белковый продукт содержит все незаменимые аминокислоты, а также аргинин и гистидин. В его составе имеется большое количество глутаминовой кислоты, пролина, валина, лейцина. Такое сочетание аминокислот улучшает органолептические свойства. Изучение биологической ценности продукта на белых крысах показало, что введение в обычный рацион 3 % гидролизата пера вместо равноценного количества белка нормального рациона способствовало повышению среднесуточного прироста массы животного на 15 % по сравнению с контролем, коэффициент эффективности белка достигал 7,1; патологических изменений внутренних органов при вскрытии не обнаружено. Однако перьевые гидролизаты на пищевые цели в нашей стране практически не используются. Вместе с тем известно, что гидролизованное перо прекрасно выступает в качестве стабилизаторов эмульсий, из него выделяют аминокислоты, которыми обогащают смеси для парентерального и зондового питания. Перспективы реального и эффективного ис-

пользования кератиновых отходов птицеперерабатывающей промышленности тесно связаны с дальнейшим исследованием функционально-технологических свойств и медико-биологическими оценками получаемых продуктов, ассортимент которых может быть достаточно широким.

Яйцо — побочный продукт птицеводства — относится к тем продуктам питания животного происхождения, которые по энергетической ценности и содержанию белка, витаминов и минеральных веществ могут приравниваться к мясу и молоку (табл. 38).

38. Химический состав яиц и их компонентов (мас, %)

Фракция	Яйцо в целом	Белок	Желток
Вода	65,5	88,0	48,0
Белки	11,8	11,0	17,5
Жиры	11,0	0,2	32,5
Минеральные вещества	11,7	0,8	2,0
Всего (%-ное содержание в яйце)	100,0	58,0	31,0

Биологическая ценность яиц характеризуется и тем фактором, что в них присутствуют почти все аминокислоты и витамины A, B и D.

Содержание минеральных веществ в яйцах также представляет ценность для питания человека. Среди продуктов питания фосфор в легкоусвояемой форме, кроме яиц, находится только в молоке и рыбе. Железо в яйцах содержится в растворимой форме в виде гидроксида железа(II), частично связанного с ововителлином. Для того чтобы соединения железа из яиц могли образовывать гемоглобин в организме человека, необходимо поступление железа из других пищевых продуктов. Следовательно, если с пищей организм получает достаточное количество железа, то железо, содержащееся в яйце, прекрасно используется для образования гемоглобина. Важной составной частью минеральных веществ яйца является иод. Количество этого элемента находится в прямой зависимости от его содержания в корме; это подтверждается и тем, что добавками иодида калия в корм кур-несушек можно увеличить содержание иода в яйцах в среднем в 100 раз.

При оценке питательности яиц с точки зрения физиологии питания нельзя оставить без внимания их легкую переваримость.

Белок яйца представляет в сущности концентрированный раствор белка, который после варки легко и быстро усваивается. Яйца лишь в малой степени раздражают слизистую оболочку желудка, незначительно повышают выделение кислоты и относительно быстро проходят через пищеварительный тракт.

Желток яйца стимулирует высокую секрецию желудочного сока.

Благодаря высокой биологической ценности и отличным функционально-технологическим показателям яйцо используют прак-

тически во всех отраслях пищевой и мясо-молочной промышленности при приготовлении продуктов кулинарной готовности, а также в сети общественного питания.

Строение яйца уникально приспособлено для сохранения и развития животного организма. По содержанию питательных веществ и вкусовым качествам наиболее важной частью яйца является желток. Он имеет сферическую форму, окрашен в желтый или оранжевый цвет. Между желтком и наружными оболочками яйца расположена прозрачная вязкая жидкость желтоватого оттенка — белок. По внешнему виду белок однороден, хотя его составные части имеют разную консистенцию: вязкую, полужидкую и желеобразную. Белок яйца состоит из четырех концентрических слоев: градинкового, расположенного в тонком слое плотного белка и занимающего 3 % общего объема белка; внутреннего жидкого слоя, состоящего из жидкого вязкого белка, в котором сосредоточено около 17 % всего белка яйца; среднего плотного слоя (белкового мешка), окружающего внутренний слой белка, сохраняющего форму при небольших механических воздействиях и состоящего из многочисленных полужидких муциновых волокон, составляющих каркас слоя, внутри которого находится жидкий белок. Средний слой белка составляет примерно 57 % всего объема белка. Вокруг среднего слоя белка расположен наружный жидкий слой белка, по строению подобный внутреннему жидкому слою. Он составляет около 23 % всего объема белка. Соотношение слоев белка может колебаться. Оно зависит от породы птицы, возраста, условий кормления, температуры и многих других факторов.

Содержимое яйца заключено в плотную оболочку (скорлупу), которая имеет также сложное строение и состоит из собственно скорлупы, двух подскорлупных оболочек и кутикулы (надскорлупной оболочки). Подскорлупные оболочки состоят из белковых волокон, переплетенных между собой и скрепленных плотным белковым веществом, которое находится между волокнами. Наружная оболочка также многослойна.

Соотношение отдельных частей в яйцах одного вида птиц примерно одинаковое: у взрослых птиц скорлупа составляет 10—12 %, желток — 30—40, у молодняка — соответственно 7—8 и 15—20 % общей массы яиц. Примерное соотношение белка, желтка и скорлупы в куриных яйцах составляет (%) 56 : 32 : 12. В жидком содержимом яйца (без скорлупы) на желток приходится 36 %, на белок — 64 %. Белки входят в состав всех частей яйца. Строение и свойства белков связаны с функциями этих частей яйца.

Содержание протеина в белке яйца изменяется в прямой зависимости от возраста птицы. С ростом массы яйца повышается содержание протеина: на каждый грамм прироста массы яйца содержание протеина увеличивается на 0,09 г. В белке яйца углеводы находятся частично в свободном состоянии, а частично в соедине-

нии с белком. Обычно свободные углеводы находятся в форме глюкозы и по содержанию соответствуют 0,4 % массы белка. В 0,5 % гликопротеина входят белок, манноза и галактоза.

В белке яйца можно обнаружить широкую гамму минеральных веществ как в свободном, так и в связанном состоянии.

Под воздействием варки белок яйца коагулирует при температуре 57—60 °С, в то время как для желтка или целого яйца этот показатель несколько выше (65—70 °С). При добавлении отдельных органических кислот или поваренной соли можно поднять верхнюю границу тепловой коагуляции белка, что используют при пастеризации яиц. При добавлении к желтку глицерина, сахара или поваренной соли также можно достигнуть подобного эффекта.

Белок яйца — это коллоидный раствор, средняя плотность которого составляет 1,035. Желток представляет собой эмульсию, где жир в водной фазе является главной составной частью. Плотность желтка равна 1,029.

Среди химических соединений в желтке относительно мало белка: больше всего в желтке вместе с водой находится жира и желточного масла. Плотная часть желтка составляет примерно 50 %. Ее масса зависит от возраста птицы. Плотный желток состоит из протеинов и липидов. Содержание протеинов варьирует в пределах 15,7—16,6 %, а липидов — 32—36 %. В липидах 65,5 % приходится на триглицериды, 28,3 — на фосфолипиды и 5,2 % — на холестерин. В липидах желтка пальмитиновая и стеариновая кислоты составляют в среднем 30—38 % всех жирных кислот. В желтке яйца насыщенных жирных кислот содержится 37 % в том случае, если в кормах несушек нет жировых добавок.

Углеводов в желтке не более 1 %. Свободные и связанные углеводы составляют соответственно 0,7 и 0,3 %. Среди минеральных веществ в желтке яйца наибольшая часть приходится на фосфор, кальций, серу и хлор.

В белке яйца, выполняющем в первую очередь защитную функцию, содержатся растворимые белки, образующие в свежем яйце структурированную вязкую гелеобразную жидкость. В состав яичного белка входят простые белки: овальбумин (75 % всей массы яичного белка), овокональбумин (3 %), овоглобулин (2 %) и сложные белки — гликопротеины (мукопротеины): овомукоид и овомуцин (7 %), в составе которых имеются углеводные компоненты.

Овальбумин является одним из самых главных компонентов белка яйца. В очищенном альбумине его относительная молекулярная масса равна 45 000. В состав овальбумина входят соединения A_1, A_2, A_3, которые различаются между собой прежде всего по содержанию фосфора. В состав овальбумина входят углеводы (2 % маннозы и 1,2 % глюкозы). В растворе овальбумин при определенных механических воздействиях (например, встряхивании) очень быстро денатурирует и коагулирует, но обладает стойкостью против денатурации при воздействии тепла.

Овокональбумин представляет собой гликопротеин, который можно легко получить при фракционном осаждении сульфатом аммония или встряхиванием раствора белка, когда овальбумин коагулирует. Долгое время овокональбумин считали простым белком. Затем его удалось разделить на две фракции, соотношение которых 1 : 4, относительная молекулярная масса — около 8000. В нем не содержится фосфор. Он более чувствителен к воздействию тепла по сравнению с овальбумином, но менее восприимчив к физическим напряжениям (например, к встряхиванию).

Овоглобулин состоит из трех фракций: $Г_1$, $Г_2$, $Г_3$. Фракция $Г_1$ считается лизоцимной. Известно, что лизоцим — фермент, растворяющий вещество клеточной стенки некоторых видов бактерий. Компоненты $Г_2$ и $Г_3$ легко разделяются с помощью электрофореза в крахмальном геле. Относительная молекулярная масса $Г_2$ примерно 35 000, изоэлектрическая точка 5,5. Овоглобулин оказывает положительное воздействие (способствует увеличению объема) при взбивании белка.

Белок яйца содержит овоингибитор, подавляющий протеолитическую активность и по структуре не похожий на овомукоид. Его присутствие можно обнаружить бумажным электрофорезом. Он может подавлять действие трипсина и химотрипсина, а также протеазное воздействие грибов или бактерий.

Овомукоид — гликопротеин, чувствительный к теплу. При извлечении из белка его необходимо прежде всего отделить от других белков яйца с помощью трихлоруксусной кислоты при pH 3,0, затем извлечь овомукоид с помощью ацетона. Относительная молекулярная масса овомукоида составляет 28 000, изоэлектрическая точка лежит в пределах pH 3,9—4,3. Он содержит различные углеводы (%): 1,0—1,5 галактозы, 4,3—4,7 маннозы, 12,5—15,4 глюкозы. В кислой среде овомукоид обладает высокой стойкостью к тепловому воздействию, а в щелочной среде (при pH 9,0) быстро денатурирует и гидролизуется при 80 °С.

Лизоцим является ферментом белка яйца, который в состоянии растворять оболочки клеток бактерий. Лизоцим может кристаллизоваться, с помощью хроматографии или электрофореза разделяется на два или три компонента. Относительная молекулярная масса лизоцима — 14 300—14 600, pI — при pH 10,7. Инактивация фермента зависит от pH среды и температуры. Лизоцим намного чувствительнее к тепловому воздействию (в 50 раз) в белке яйца по сравнению с буферным раствором фосфата. При тепловой обработке (63 °С) и pH > 7,0 лизоцим в течение 10 мин инактивируется.

Овомуцин представляет собой гликопротеин, который имеет в значительной степени структуру, сходную со структурой плотного слоя белка. Его содержание в 4 раза больше в плотном белке, чем в жидком слое белка. Овомуцин можно получить осаждением из раствора белка яйца, который разбавляют двух-трехкратно водой (при pH 8,0). С целью предотвращения загрязнения лизоцимом

необходимо перед осаждением овомуцина выделить белок лизоцима. Углеводы в овомуцине составляют примерно 33 %. В растворе он очень устойчив к воздействию тепла. Согласно данным отдельных исследований при тепловой обработке овомуцина при pH 7,1—9,4 и температуре 90 °С в течение 2 ч его вязкость и оптическая плотность не изменялись. Комплекс овомуцина с лизоцимом, вероятно, играет заметную роль в разжижении белка яйца при хранении. Можно предположить, что разжижение плотного белка происходит при совместном воздействии овомуцина с лизоцимом, когда при хранении яйцо отдает диоксид углерода и pH находится в пределах 9,0. Активность лизоцима сокращается на 20 % при хранении яиц в течение 45 дней при 2 °С в результате того, что в растворе образуется комплекс овомуцин-лизоцим. Существует и другое предположение, согласно которому разжижение содержимого яиц происходит от естественного уменьшения количества комплекса овомуцин-лизоцим при pH 9,0—9,5.

Авидин в яичном белке находится в комплексе с биотином. На три молекулы биотина приходится одна молекула авидина. Относительная молекулярная масса — примерно 53 000, изоэлектрическая точка — 9,5.

В белке яйца определенная часть рибофлавинов присутствует в виде соединений флавопротеина. Примерно в равном количестве с флавопротеином в курином яйце находится и апопротеин, относительная молекулярная масса которого равна 32 000—36 000, изоэлектрическая точка — 3,9—4,1.

В состав желтка, функцией которого является образование нового живого организма, входят сложные белки — фосфопротеины: вителлин, ливитин и фосфофитин.

С помощью скоростной центрифуги из желтка яйца можно выделить осаждающуюся зернистую гранулированную часть и чистую жидкую часть, так называемую плазму. В гранулированном, или зернистом, желтке содержание сухого вещества составляет 19—23 %, а в жидком желтке — 11,5 %. Влажность гранулята составляет примерно 44 %. Сухой гранулят содержит 34 % липидов, 60 белка и 5 % золы. Фракция фосфолипидов, которая составляет от всех липидов 37 %, состоит на 82 % из фосфатидилхолина и примерно на 15 % из фосфатилэтаноламина.

Бóльшая часть желтка яйца, так называемая плазма, представляет на 78 % совершенно жидкий желток. Влажность плазмы — примерно 49 %. В сухом веществе плазмы содержится 77—81 % липидов, 2,2 золы и примерно 18 % нелипидных остатков, которые в основном представлены протеинами.

Для выделения собственно белка и липопротеинов из желтка используют метод бумажного и гелевого электрофореза. При бумажном электрофорезе липовитамины желтка остаются на исходном месте, а липопротеины низкой плотности (ливитин и фосфофитин) перемещаются. Когда используется метод электрофореза

пластинчатого геля, образуется 19 групп (включая ливитин, фосфофитин и ововителлин), но пятно липопротеина низкой плотности не образуется.

По данным некоторых авторов, грануляты желтка состоят примерно на 70 % из α- и β-липовителлина, 16 % фосфофитина и 12 % протеина низкой плотности. Фосфофитин содержит фосфопротеин нелипидного происхождения, липовителлин, а также комплексы из липопротеина низкой плотности.

В желтке яиц сосредоточены практически все липиды яйца, в белке и оболочках яйца их менее 1 %. В состав желтка входят простые липиды и жиры, содержание которых составляет около $^2/_3$ всех липидов, и сложные липиды (жироподобные соединения), в основном фосфолипиды. В большом количестве в желтке содержатся стеролы, главным образом холестерол (холестерин).

Более 60 % жирных кислот, входящих в состав липидов яйца, являются ненасыщенными, что определяет низкую температуру плавления жира. В курином яйце содержится 38,1 % насыщенных, 48,1 мононенасыщенных, 13,8 % полиненасыщенных жирных кислот.

Хотя углеводов в яйце всего около 1 %, их присутствие влияет на технологические свойства сухих яичных продуктов, резко уменьшая способность к длительному хранению.

В яйце обнаружено высокое содержание и разнообразие витаминов и минеральных веществ, играющих существенно важную роль в рационе человека, обогащая его необходимыми компонентами.

Целое яйцо и его составные части имеют высокую биологическую ценность, их аминокислотный состав приближается к эталону по ФАО/ВОЗ и часто используется в расчетах в качестве собственно эталонного белка. Химический состав основных частей куриного яйца представлен в табл. 39.

39. Химический состав компонентов яйца

Компоненты	Яичный белок	Яичный желток
Белки, %	10,80	16,60
Жиры, %	Следы	32,60
Углеводы, %	1,20	1,00
Зола, %	0,70	1,10
Вода, %	87,30	48,70
Макроэлементы, мг%:		
калий	152,00	129,00
натрий	189,00	51,00
кальций	10,00	136,00
магний	9,00	15,00
сера	187,00	170,00
фосфор	27,00	542,00
хлор	172,00	146,00

Продолжение

Компоненты	Яичный белок	Яичный желток
Микроэлементы, мг%:		
железо	150,00	6700,00
иод	7,00	33,00
кобальт	1,00	23,00
марганец	7,00	70,00
медь	52,00	139,00
молибден	4,00	12,00
хром	3,00	7,00
цинк	231,00	3105,00
Витамины, мг%:		
ретинол	—	1,26
тиамин	Следы	0,18
рибофлавин	0,56	0,24
пантотеновая кислота	0,24	3,80
фолиевая кислота (мкг)	1,00	19,00
пиридоксин гидрохлорид	0,01	0,37
ниацин	—	—
кальциферол (мкг)	—	7,70
токоферол	—	—
цианокобаламин (мкг)	0,08	2,00
биотин (мкг)	—	56,00
Аминокислоты, мг%:		
валин	735,00	937,00
изолейцин	628,00	907,00
лейцин	917,00	1381,00
лизин	683,00	1156,00
метионин	415,00	376,00
треонин	483,00	830,00
триптофан	169,00	236,00
фенилаланин	673,00	696,00
аланин	694,00	854,00
аргинин	621,00	1156,00
аспарагиновая кислота	1008,00	1339,00
гистидин	250,00	383,00
глицин	385,00	514,00
глутаминовая кислота	1510,00	2051,00
пролин	400,00	695,00
серин	760,00	1365,00
тирозин	397,00	699,00
цистин	277,00	275,00

Бóльшую часть белков оболочек белка составляют белки, близкие по строению к кератину, т. е. белку, который в живом

организме входит в состав органов, выполняющих защитную функцию.

Белки скорлупы, которые образуют каркас, имеют строение, близкое к коллагену. Несмотря на то что в состав яйца входят белки, выполняющие защитные функции (коллаген, кератин), содержание этих белков в общем белковом составе не превышает нескольких процентов. Вследствие этого они не оказывают существенного влияния на биологическую ценность яиц.

Яйца — один из лучших продуктов питания людей благодаря наличию в оптимальном соотношении всех питательных веществ, необходимых для развития и поддержания жизни организма. В целом яйца, как ни один другой продукт питания, оказывают благотворное влияние на организм, особенно детский. Добавление одного яйца ежедневно в пищу детей вызывает общее улучшение самочувствия, состава крови. Яйца также способствуют восстановлению сил ослабленных и больных людей.

В кулинарном производстве яйца являются незаменимыми не только благодаря их пищевой ценности и отличным вкусовым качествам, но и по технологическим свойствам — способности образовывать пену при сбивании, эмульгировать жиры, создавать высокую вязкость. Добавление яиц в тесто, например, способствует образованию и сохранению во время перемешивания, формования и выпечки воздушных пузырьков, обеспечивающих подъем теста. Яйца способствуют получению объемных продуктов с нежной консистенцией, эластичных и сжимаемых, которые полностью восстанавливают объем.

В производственной практике используют натуральные яйца, а также продукты на их основе: яичный порошок, представляющий собой обезвоженный концентрат цельного яйца, меланж — замороженную смесь белка и желтка, а также чистый белок. Эти формы яйцепродуктов практически полностью сохраняют биологическую ценность цельного яйца, увеличивают сохранность, улучшают товарный вид продуктов, расширяют сферы их применения.

4.4.3. РЫБА И РЫБОПРОДУКТЫ

Рыба — с древности излюбленный источник пищи, которая богата белками (15—25 %). Белки рыб по своему строению и аминокислотному составу наиболее схожи с белками мяса других животных. Белки рыб локализованы в соответствующих тканях — мышечной, эпителиальной, соединительной, во всех разновидностях жировой и нервной тканей. Наиболее ценны мышечные белки. Белки рыбы разделяют на фракции: водорастворимые (альбумины), солерастворимые (глобулины), нерастворимые в воде и солях (миостромины) и нерастворимые в воде, солях и кислотах (стромы).

К водорастворимым белкам относят: миогены А и Б, миоальбумин, миопротеин (20—25 % общего количества белков в мясе рыбы), которые входят в состав саркоплазмы мышечной клетки. К солерастворимым белкам относят: миозин, актин, актомиозин, миоглобин и глобулин Х (60—78 % общей массы белков). Эти белки образуют миофибриллы мышечного волокна и присутствуют в саркоплазме. Миостромины входят в состав сарколеммы. К этой группе относят также белки ядер клетки — нуклеопротеины, массовая доля которых в мясе рыбы составляет около 3 %. К белкам стромы относят коллаген и эластин (от 2 до 10 % в зависимости от вида рыбы).

Белки в мясе рыбы находятся в коллоидном состоянии, они неустойчивы к действию температуры, повышенной кислотности и присутствию хлорида натрия. Денатурация альбуминов происходит при 38—51 °С, глобулинов — при 37—88 °С. При pH 5,1—5,3 альбумины, а при pH 4,5—4,6 глобулины осаждаются и теряют растворимость.

Сумма саркоплазматических белков составляет до 25 %, их физиологическая роль состоит в обеспечении обменных процессов; миофибриллярные белки (70 %) обеспечивают движение; строминовые белки (до 5 %) придают мышечной системе и телу рыбы определенную форму и входят в состав костей и хрящей.

Следует обратить внимание на то, что в мясе рыбы значительно меньшее содержание белков стромы, чем у других животных, что говорит о менее развитой соединительной ткани. Это обеспечивает нежность, мягкость и лучшую усвояемость рыбопродуктов.

Общий химический состав для некоторых видов рыб представлен в табл. 40.

Как видно из данных таблицы, в состав мяса рыб входят жиры, которые представляют смесь жировых веществ, главным образом простых (нейтральных) жиров, а также липидов и липоидов. К липоидам относят фосфатиды и стериды. Имеются также растворимые в жирах стерины, витамины А, D, Е, К, Р, красящие вещества.

40. Химический состав мяса рыбы, %

Вид рыбы	Вода	Жиры	Белки	Минеральные вещества
Лещ	75,4	4,4	19,2	1,0
Треска	80,4	0,2	17,0	1,2
Сазан	77,1	4,7	16,9	1,4
Сельдь	74,7	5,6	18,0	2,1
Судак	80,1	0,5	18,0	1,4
Минтай	82,2	0,7	16,3	1,3
Щука	78,9	0,4	19,1	1,6
Скумбрия	67,3	8,4	23,1	1,2
Осетр	71,8	10,9	16,3	1,9
Ставрида	71,3	4,6	22,5	1,3
Окунь речной	72,9	0,5	18,3	1,3
Окунь морской	73,6	6,6	17,8	1,5

В зависимости от содержания липидов рыбу подразделяют на три группы: тощие (менее 3 % жира); средней жирности (3—8 %); жирные (более 8 %). К тощим относят щуку, окуня, тунца, треску, а к жирным — лососевые и осетровые. Насыщенных жирных кислот в жире рыб — 16,0—18,8 %, а ненасыщенных — около 81,3—84,2 % от общей массы жирных кислот. По содержанию насыщенных и ненасыщенных жирных кислот жиры рыбы отличаются от жиров других животных более высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот, что повышает их усвояемость. Жиры рыбы отличаются наличием жирных ненасыщенных кислот с большим числом углеродных атомов, в том числе незаменимых (линолевой, линоленовой, арахидоновой). Высокомолекулярные жирные кислоты, в молекулах которых содержится не менее двух двойных связей, не могут синтезироваться в организме человека и должны поступать с пищей. Температура плавления рыбьего жира составляет 26,4—32,8 °С, что говорит об его хорошем эмульгировании.

Фосфатиды жиров рыбы представлены в основном лецитином, кефалином и сфингомиелином (суммарно массовая доля 0,4—1,1 %).

Стерол представлен холестерином, который входит в свободном и связанном виде в состав всех клеток и тканей, образуя с белками комплексы.

Подобно животным организмам, основным углеводом мяса рыб является гликоген (всего 0,64 %).

Минеральный состав рыбы разнообразен. В больших количествах в мясе рыб обнаружены фосфор, кальций, калий, натрий, магний, сера, хлор. Кроме того, в состав мяса рыб входят железо, медь, марганец, кобальт, бром, иод и др. В 100 г мяса рыб содержится в среднем 100—300 мг серы, 60—250 мг хлора, 0,5—1,1 мг фтора, 0,7—4,0 мг цинка и др. Содержание химических элементов в мясе морских и пресноводных рыб примерно одинаково, за исключением иода и железа, в мясе пресноводных рыб их содержание невелико.

Витамины играют важную роль в регуляции обменных процессов. Содержание витаминов А и D в организме рыб во много раз выше, чем в организме других животных. В теле рыбы витамины распределены неравномерно — больше их во внутренних органах. Большая группа водорастворимых витаминов, содержащихся в рыбных продуктах, имеет исключительно важное значение. Рыба — ценнейший источник витаминов группы В (B_1, B_2, B_6, B_{12}, РР), а также витамина С. Водорастворимые витамины, содержащиеся в рыбе, довольно устойчивы и при обычных способах обработки большей частью сохраняются, а при варке значительная их часть переходит в бульон.

Характеризуя биологическую ценность мяса рыб, следует отметить, что белки рыб хорошо перевариваются животными. Коэф-

фициент эффективности белка (КЭБ) рыб, определяемый в биологических опытах и характеризующий усвояемость белка, составляет 1,88—1,90, а говядины — 1,64. Мясо рыбы переваривается быстрее, чем мясо наземных животных, что связано с низким содержанием в нем соединительных тканей.

Аминокислотный состав белков некоторых рыб представлен в табл. 41.

41. Аминокислотный состав белков некоторых рыб (мг на 100 г съедобной части рыбы)

Незаменимые аминокислоты	Минтай	Треска	Скумбрия
Валин	900	900	1000
Изолейцин	1100	700	1100
Лейцин	1300	1300	1600
Лизин	1800	1500	1500
Метионин	600	500	600
Треонин	900	900	800
Триптофан	200	210	160
Фенилаланин	700	800	700

Средние данные по анализу аминокислотного состава белков мяса различных рыб позволяют сделать вывод, что по содержанию лизина, триптофана и аргинина оно превосходит куриный белок, а по содержанию валина, лейцина, аргинина, фенилаланина, тирозина, триптофана, цистина и метионина — оптимальный аминокислотный состав пищи человека.

Значение *белково-качественного показателя* (БКП) также позволяет высоко оценить мясо рыб. БКП отражает отношение в мясе полноценных и неполноценных белков. Приведем данные для сравнения: БКП говядины — 5,1, свинины — 6,5, а мяса рыбы — 4,4.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что рыба и рыбопродукты представляют определенный интерес в поддержании полноценного белкового рациона человека.

Однако при промышленной переработке рыбы получают большое количество отходов (табл. 42).

Анализ химического состава отходов от переработки рыбного сырья подтверждает наличие высокой доли в них белка (табл. 43).

Учитывая всевозрастающие объемы переработки рыбы, следует ожидать накопления достаточно большого количества белоксодержащих отходов. Однако возможности этого вида сырья в пополнении пищевого белка оценены еще недостаточно. Требуется разработка рациональных подходов и методов на базе всестороннего анализа биологических и функционально-технологических свойств этого сырья для решения проблемы белкового дефицита в мире. Наряду с традиционными продуктами (свежая, соленая, копченая рыба, консервы, жиропродукты) целесообразно исполь-

42. Массовые характеристики некоторых видов рыб (%)

Вид рыбы	Мышцы	Голова	Плавники	Кости	Икра, моло́ка	Внутренние органы	Плавательный пузырь	Кожа, чешуя
Осетр	53,5	18,9	2,4	8,6	8,2	7,6	0,8	—
Лещ	52,3	13,8	3,3	12,1	7,0	7,8	0,9	2,8
Сазан	53,9	16,8	2,8	11,7	4,8	9,2	0,8	—
Окунь морской	49,6	21,5	2,9	9,1	6,4	6,3	—	4,6
Тунец	68,1	12,3	2,0	6,7	1,2	4,5	0,7	4,5
Судак	55,8	15,6	2,8	6,8	6,4	9,0	1,0	2,6
Ставрида	54,0	17,0	2,7	9,4	5,4	9,0	—	2,5
Щука	57,4	16,2	3,3	6,3	2,3	10,7	0,6	3,2
Карась	45,2	17,8	4,2	9,5	3,1	13,2	0,8	6,2
Сельдь	53,2	12,3	2,0	9,7	12,0	6,0	0,8	4,0
Скумбрия	67,5	14,0	0,8	6,5	1,5	8,5	—	1,2
Треска	52,2	20,3	1,9	3,5	5,0	12,1	1,9	3,1

43. Химический состав отходов от переработки рыбного сырья (мас. %)

Компонент	Карась					Щука				
	Голова	Внутренние органы	Хвост и плавники	Икра	Молока	Голова	Кости	Внутренние органы	Икра	Моло́ка
Вода	62,1	61,9	56,6	67,5	70,3	70,5	69,7	65,4	75,8	78,6
Жиры	12,9	10,2	7,3	2,8	12,1	1,1	1,3	2,5	1,9	4,3
Белки	14,6	21,4	17,6	10,8	12,6	17,4	15,9	8,0	20,3	15,6
Минеральные вещества	7,0	0,8	14,4	1,6	2,6	6,4	14,4	1,1	1,1	1,7

зовать изоляты и гидролизаты рыбных белков для повышения эффективности технологии комбинированных и новых видов белковых продуктов.

4.4.4. МОЛОКО И ПРОДУКТЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Среди огромного количества различных продуктов животного и растительного происхождения наиболее совершенными, т. е. наиболее ценными в пищевом и биологическом отношении, являются молоко и молочные продукты. За исключением яйца птиц, нет ни одного продукта питания человека, который бы так удачно сочетал весь комплекс необходимых веществ. Переваримость белков молока составляет 96—98 %, а показатель чистой утилизации — 82 %. В молочных продуктах практически отсутствуют лимитирующие биологическую ценность аминокислоты. В связи с этим молочная промышленность, наряду с мясной и птицеперерабатывающей, является одним из основных поставщиков животного белка.

В молоке в среднем содержится 2,9—4,0 % белков, определяющих пищевую ценность и технологические свойства молока. Таким образом, молоко как источник белков значительно уступает мясу по их массовому содержанию. Однако качество молочных белков очень высокое, особенно белков женского молока. Содержание аминокислот (% на 100 г белков молока): аланина 18,2; аргинина 13,9; аспарагиновой кислоты 48,1; валина 30,0; глицина 9,1; глутаминовой кислоты 70,9; гистидина 11,6; изолейцина 29,1; лейцина 48,1; лизина 37,8; метионина 7,3; пролина 22,7; серина 18,9; треонина 21,4; триптофана 10,7; тирозина 20,4; фенилаланина 19,6; цистеина + цистина 16,1.

По показателю чистой утилизации белки молока и молочных продуктов приближаются к белкам яйца и находятся в пределах от 57,1 (для концентрата белков молока) до 86,0 (для сывороточного белкового концентрата).

Белки молока — высокогетерогенная система, содержащая около 20 различных фракций. Однако основная часть белков молока (78—85 %) представлена казеинами, т. е. 2,3—2,9 % массовой доли молока.

Кроме белковых веществ в молоке содержатся многочисленные азотистые соединения небелкового характера (30—60 мг%, т. е. 5 % всей массы азота в молоке), в том числе мочевина (15—30 мг% в молоке). Содержание азота в пептидах и аминокислотах составляет около 5—8 мг%. На долю экстрактивных азотистых веществ (креатин и креатинин) приходится 2,5—4,5 мг%. Специфической особенностью молока жвачных является высокое содержание оротовой кислоты (2—8 мг%). Конечных продуктов азотистого обмена (мочевая и гиппуровая кислоты) — 0,7—1,5 мг%.

В состав молока входят многочисленные ферменты, среди которых идентифицированы оксидоредуктазы, гидролазы и представители других классов ферментов.

Липидная фракция молока представлена ацилглицеринами, фосфолипидами (фосфатидхолин, фосфатидилэтаноламин, сфингомиелин и др.), гликолипидами (цереброзиды), стероидами (стерол и их эфиры) и другими неомыляемыми липидами.

Жира в молоке 2,8—5,0 %; в основном он представлен ацилглицеринами (98—99 % всего количества жира). Насчитывается несколько тысяч различных ацилглицеринов. В их составе преобладают насыщенные кислоты (в среднем 65 %), 35 % которых — это пальмитиновая, миристиновая и стеариновая кислоты, а среди ненасыщенных преобладает олеиновая.

Фосфолипидов и цереброзидов в молоке 0,03—0,05 %, из них на долю лецитина приходится 38—40, кефалина — 29—43, сфингомиелина — 19—24, фосфатидилсерина — 10, фосфатидилинозита и цереброзидов — по 6 %.

Стеролов в молоке 0,01—0,014 %, в жире — 0,2—0,4 % и представлены они главным образом холестерином.

Пигменты молока — жирорастворимые каротиноиды, среди которых идентифицированы каротины (α, β, γ) и спирты (ксантофиллы). Содержание каротинов в молоке колеблется от 0,05 до 0,09 мг/кг в зависимости от кормовых рационов, физиологического состояния животных и времени года.

В молоке имеются углеводы в виде моносахаридов (глюкоза, галактоза и др.), их производные, дисахарид — лактоза (молочный сахар) и более сложные олигосахариды. Основной углевод — лактоза, на которую приходится около 30 % энергетической ценности молока и 4,5—5,2 % его массы.

Минеральные вещества поступают в организм животного и переходят в молоко главным образом из кормов и минеральных добавок. В молоке идентифицировано более 50 элементов: кальций, фосфор, магний, натрий, хлор, сера, железо, медь, калий, марганец, цинк, алюминий, кремний, иод, бром, молибден, кадмий, свинец, кобальт, фтор, барий, ртуть, литий, цезий, никель, серебро, титан и др. Из них около 30 определены количественно, их подразделяют на микро- и макроэлементы.

К макроэлементам относят преимущественно кальций и фосфор. Содержание кальция колеблется от 100 до 140 мг%. Около 22 % всего кальция связано с казеином (структурообразующий), а остальное количество представлено фосфатами, цитратами и т. д. Содержание фосфора колеблется в пределах 74—130 мг%. Он находится в молоке в минеральной и органической форме. Неорганический фосфор (45—100 мг%) представлен фосфатами кальция и других металлов. Органический входит в состав казеина, фосфолипидов, фосфорных эфиров углеводов, коферментов, нуклеиновых кислот и т. д. Кроме кальция и фосфора к макро-

элементам молока относятся также магний, калий, натрий и хлор.

Микроэлементами считают минеральные вещества, концентрация которых невелика и измеряется в микрограммах на 1 кг продукта. К ним относятся железо, медь, цинк, марганец, кобальт, иод, молибден, фтор, алюминий, кремний, селен, олово, хром, свинец и др.

Молоко богато витаминами. В его состав входят жиро- и водорастворимые витамины: A, D, E, K в активной и неактивной форме. Группа водорастворимых витаминов представлена тиамином (B_1), рибофлавином (B_2), пиридоксином (B_6), пантотеновой кислотой, биотином (H), фолиевой кислотой, цианокобаламином (B_{12}), аскорбиновой кислотой (C). В молоке содержится 67—78 % восстановленной формы аскорбиновой кислоты, количество дегидроаскорбиновой кислоты — 24—33 %. Присутствуют также гормоны пептидной природы (пролактин, окситоцин, тиролиберин и гонадолиберин) и стероидные гормоны (кортикостероиды, андрогены, эстрогены, прогестерон).

Высокая питательная ценность и уникальные биологические свойства молока предопределяют необходимость использования всех его компонентов в пищевых целях. При производстве традиционных молочных продуктов (сливочного масла, сыра, творога, казеина и др.) неизбежно получают побочные (вторичные) продукты в виде обезжиренного молока, пахты, молочной сыворотки, которые широко используются для выработки пищевых продуктов, кормовых средств, медицинских и технических препаратов. Промежуточными продуктами в отрасли являются альбуминное молоко (белковая масса) и меласса, получаемые в процессе производства лактозы — молочного сахара.

Однако по официальным данным, для производства пищевых продуктов используется всего 57 % высокоценных молочных белков от общего объема, поступающего в переработку, в том числе белков из 33 % всего выработанного обезжиренного молока и пахты и из 29 % всей выработанной молочной сыворотки — основных отходов технологической обработки молока. Непереработанные ресурсы возвращаются хозяйствам на корм скоту и часто используются крайне нерационально. За счет этого в среднем в год из рациона питания населения теряется около 900 тыс. т молочного белка, что соответствует 31—32 млн т молока, на производство которого в животноводстве затрачивается более 10 млрд руб. Снижение общего поголовья скота, в том числе молочного направления, децентрализация и изменения в формах собственности, развитие малых предприятий и фермерских хозяйств при недостаточном обеспечении прогрессивных технологий увеличили дефицит и потери молочных белков.

Наиболее ценными компонентами обезжиренного молока являются белки, липиды и углеводы. Обезжиренное молоко, как и

цельное, представляет собой сложную полидисперсную систему. Количество сухих веществ в обезжиренном молоке зависит от их содержания в цельном и может колебаться в довольно широких пределах (от 8,2 до 9,5 %). Энергетическая ценность обезжиренного молока составляет 1440 кДж/кг, что меньше по сравнению с цельным молоком почти в 2 раза (2805 кДж/кг) за счет снижения содержания жира. Белки обезжиренного молока представлены казеинами и сывороточными белками. Обезжиренное молоко содержит белки более высокой биологической ценности по сравнению с белками цельного молока. Важная их особенность состоит в способности при расщеплении всасываться непосредственно из кишечника в кровь. В нем находится больше холина — важного липотропного антиатеросклеротического вещества. Из обезжиренного молока получают широкий спектр пищевых продуктов: кефир, творог, напитки и т. д. Одной из популярных форм цельного и обезжиренного молока являются сухие продукты. Благодаря полноценности их аминокислотного состава (табл. 44) из них вырабатывают пищевые продукты или используют в ряде отраслей перерабатывающей промышленности и в производстве продуктов общественного питания как важную не только в биологическом, но и функционально-технологическом отношении добавку.

44. Аминокислотный состав сухого молока (мг на 100 г съедобной части)

Аминокислоты	Сухое молоко	
	цельное	обезжиренное
Незаменимые, всего	9816	14 237
В том числе:		
валин	1207	1750
изолейцин	1327	1934
лейцин	1550	2259
метионин	554	808
треонин	1660	1689
триптофан	350	435
фенилаланин	1224	1789
Заменимые, всего	15 353	23 836
В том числе:		
аланин	829	1208
аргинин	666	971
аспарагиновая кислота	2138	3116
гистидин	520	758
глицин	528	770
глутаминовая кислота	5464	7965
пролин	2976	4338
серин	1425	2077
цистин	216	314

В процессе обработки цельного молока в обезжиренное молоко переходят витамины водорастворимые (С, B_1, B_2, B_6, B_{12}, РР, пантотеновая кислота) и жирорастворимые (А, D, Е).

Таким образом, обезжиренное молоко и молочные продукты, полученные на его основе, являются наиболее предпочтительными в потреблении всех возрастных и профессиональных групп. Они особенно рекомендуются для питания людей пожилого возраста и тучных людей.

Ценным побочным продуктом переработки цельного молока является пахта. Она образуется на стадиях сбивания или сепарирования сливок при производстве сливочного масла и представляет собой жидкую несбиваемую часть сливок. Способом выработки сливочного масла во многом определяются состав и свойства пахты.

Средние данные состава пахты, полученной различными способами, %: сухие вещества — 8,8; лактоза — 4,7—4,8; белки — 2,9—3,2; жиры — 0,5; минеральные вещества — 0,6—0,7.

Белки пахты, как и обезжиренного молока, содержат практически все аналогичные фракции, идентичный аминокислотный, углеводный, минеральный и витаминный состав.

В пахте при всех способах производства отмечено относительное увеличение моно- и диглицеридов, свободных жирных кислот, а также стеролов.

Биологическая ценность пахты обусловливается наличием в ее составе веществ антиатеросклеротического липотропного действия, ее энергетическая ценность составляет 1599 кДж/кг. При сравнительно невысокой энергетической ценности и низком уровне липидов в пахте содержится значительное количество биологически активных веществ. Пахта представляет большую ценность и как источник лецитина, который нормализует уровень холестерина в плазме крови и является важным фактором регулирования холестеринового обмена. Пахту можно потреблять практически без ограничения ежедневно всем группам населения, в том числе и людям пожилого возраста.

Молочная сыворотка — вторичный продукт производства сыров, творога, казеина. Ее в зависимости от способа получения разделяют на подсырную, творожную, казеиновую. В процессе производства в нее переходит около 50 % сухих веществ молока. Состав молочной сыворотки колеблется в зависимости от особенностей технологии получения (%): сухих веществ 4,2—7,5, в том числе лактозы 3,2—5,2, минеральных веществ 0,3—0,9, молочного жира 0,05—0,5. Сухие вещества молочной сыворотки представлены лактозой (71,7 %), белковыми веществами (14,0 %), минеральными веществами (7,7 %), жиром (5,7 %), прочими химическими компонентами (0,9 %). С содержанием перечисленных веществ связана ее биологическая ценность.

В 100 $см^3$ сыворотки содержится в среднем 0,135 мг азота, в том числе 65 % белковых соединений и 35 % небелковых веществ. Со-

держание белкового азота в сыворотке составляет 0,5—0,8 % в зависимости от способа коагуляции белков молока, принятого в технологии основного продукта.

В молочную сыворотку переходит в среднем 22,5 % казеина, 95,0 альбумина, 95,0 % глобулина. Среднее содержание суммарных белков составляет 14 % сухого вещества. При переработке обезжиренного молока в молочные продукты переходит в подсырную сыворотку 14,3 % белков, в творожную — 9,8, казеиновую — 5,1 %. Небелковые азотистые фракции представлены на 50 % мочевиной и более чем на 20 % состоят из свободных аминокислот.

Аминокислотный состав казеина и сывороточных белков различен (табл. 45). В молочной сыворотке, как и в обезжиренном молоке и пахте, содержатся все незаменимые аминокислоты. В творожной сыворотке содержится в 3,5 раза больше суммарных свободных и в 7 раз больше незаменимых свободных аминокислот (в основном валин, фенилаланин, лейцин и изолейцин). Содержание свободных аминокислот в подсырной сыворотке в 4 раза больше, чем в исходном молоке, а в творожной — в 10 раз.

45. Аминокислотный состав молока по фракциям белка (%)

Аминокислоты	Казеин	β-Лакто-глобулин	α-Лакто-альбумин	Альбумин сыворотки крови
Незаменимые:				
валин	7,2	5,8	4,7	12,3
изолейцин	6,1	6,8	6,8	2,6
лейцин	9,2	15,1	11,5	12,3
лизин	8,3	11,7	11,5	6,3
метионин	2,3	3,2	1,0	0,8
треонин	4,9	5,2	5,5	5,8
триптофан	1,7	1,3	7,0	0,7
фенилаланин	5,0	3,5	4,5	6,6
Заменимые:				
аланин	3,0	6,9	2,1	6,2
аргинин	4,1	2,7	1,2	5,9
аспарагиновая кислота	7,1	11,4	18,7	10,9
гистидин	3,1	1,6	2,9	4,0
глицин	2,7	1,4	3,2	1,8
глутаминовая кислота	22,4	19,1	12,9	16,5
пролин	11,3	5,1	1,5	4,8
серин	6,3	3,6	4,8	4,2
тирозин	6,3	3,6	5,4	5,1
цистеин + цистин	0,34	3,4	6,4	6,0

Состав углеводов молочной сыворотки аналогичен молоку. Из моноз в сыворотке обнаруживаются глюкоза и галактоза, а также в небольших количествах арабиноза, лактулоза и амилоид.

В молочной сыворотке 0,05—0,45 % жира в зависимости от свойств исходного сырья и технологии получения основного продукта. Молочный жир в сыворотке диспергирован больше, что связано с меньшими размерами жировых шариков и оказывает положительное действие на усвояемость организмом.

Минеральный состав молочной сыворотки весьма разнообразен. В сыворотку переходят практически все соли и микроэлементы молока, а также соли, вводимые при выработке основного продукта, и соединения с поверхности оборудования. Минеральные вещества в сыворотке находятся в форме истинного и молекулярного растворов, в коллоидном и нерастворимом состояниях, в виде солей органических и неорганических кислот. В состав неорганических солей входит 67 % фосфора, 78 кальция и 80 % магния. Молочная сыворотка является продуктом с набором жизненно важных минеральных соединений.

В сыворотку в процессе переработки молока почти полностью переходят водорастворимые и некоторая часть жирорастворимых витаминов. В подсырной сыворотке водорастворимых витаминов значительно больше, чем в творожной. Количество пиридоксина, гидрохлорида холина и иногда рибофлавина в сыворотке превышает содержание их в молоке, что является следствием микробиологических процессов.

Из органических кислот в сыворотке обнаружены молочная, лимонная, нуклеиновая и летучие жирные кислоты (уксусная, муравьиная, пропионовая, масляная). Обнаруживаются также и газы (углекислый газ, азот, кислород), однако в значительно меньших количествах по сравнению с исходным молоком.

В технологии глубокой переработки молочной сыворотки, например при получении лактозы, белковые фракции формируются в виде побочных продуктов, так как являются балластными. При этом их из сыворотки необходимо максимально удалить. Как правило, для этой цели используют тепловую или кислотно-тепловую коагуляцию с последующим разделением жидкой и твердой фракций отстаиванием или центрифугированием. Более совершенные способы разделения основаны на баромембранных методах. При этом белковые отходы называют *альбуминным молоком* или *белковой массой* в зависимости от содержания сухих веществ. В состав этих продуктов входят азотистые (белковые и небелковые) вещества, жир, минеральные вещества, лактоза, витамины, макро- и микроэлементы. В белковой массе и альбуминном молоке содержится соответственно (%): сухих веществ 20,8 и 7,9—8,0, в том числе белков 15,71 и 2,9—3,0; лактозы 3,83 и 4,33—4,4; минеральных веществ 0,45 и 0,49—0,52; жира 0,09 и 0,23—0,26.

Соотношение компонентов (белок/лактоза) в сывороточных белковых концентратах зависит от массовой доли сухих веществ. Повышение в исходной белковой массе доли сухих веществ приводит к росту в ней количества белка, некоторому уменьшению массовой

доли лактозы; увеличение соотношения белок/лактоза повышает биологическую ценность готового продукта. Аминокислотный состав белковой массы и альбуминного молока приведен в табл. 46.

46. Аминокислотный состав сывороточных белковых продуктов

Аминокислоты	Альбуминное молоко, % на СВ	Белковая масса	
		% к белку	% СВ
Незаменимые:			
валин + метионин	2,177	12,15	16,09
лейцин	2,413	14,32	18,96
лизин	0,592	7,90	10,46
треонин	0,473	9,12	12,07
фенилаланин	1,017	3,64	4,82
Заменимые:			
аланин	0,733	—	—
аргинин	0,024	2,90	3,84
аспарагиновая кислота	1,675	—	—
гистидин	0,710	1,96	2,60
глицин	0,781	2,24	2,97
глутаминовая кислота	4,259	18,65	26,69
пролин	2,484	—	—
серин	0,473	—	—
тирозин	0,757	2,62	3,47
цистин	0,095	2,43	3,22

В сывороточных белках присутствуют в оптимальном количестве такие незаменимые для организма аминокислоты, как триптофан, метионин, лизин, цистин, гистидин. По сравнению с другими белками сочетание этих аминокислот в сывороточных белках является одним из лучших.

Ценность смесей белков в значительной степени определяется наличием в них белков молочной сыворотки. Смесь их с казеином повышает биологическую ценность с 73 до 92, а с белком пшеницы — с 56 до 112. Смесь концентрата сывороточных белков с другими растительными белками дает еще больший эффект.

В связи с этим продукты из сывороточных белков имеют большие перспективы в разработке специальных, комбинированных, а также новых видов белковой пищи.

После удаления балластных сывороточных белков из молочной сыворотки при переработке ее в лактозу формируется дополнительный побочный продукт — меласса. Она образуется в результате отделения кристаллов молочного сахара. Химический состав мелассы варьирует в зависимости от технологии (использование исходной или предварительно сгущенной сыворотки), кислотнос-

ти и других факторов. После отделения кристаллов молочного сахара промывкой и центрифугированием в мелассу попадает 50—70 % промывных вод. Средний состав мелассы сухих веществ около 23 %, в том числе лактозы — 15,8; минеральных веществ — 3,9; белков — 3,4 %. Белки мелассы имеют в своем составе все незаменимые аминокислоты, кроме метионина; наиболее существенные аминокислотные фракции представлены в табл. 47.

47. Аминокислотный состав сывороточных белковых продуктов (%)

Аминокислоты	В мелассе	В сухих веществах мелассы
Незаменимые:		
валин	0,080	0,296
лейцин	0,146	0,540
лизин	0,064	0,237
треонин	0,020	0,074
фенилаланин	0,063	0,233
Заменимые:		
аланин	0,055	0,204
аргинин	0,069	0,218
аспарагиновая кислота	0,180	0,666
гистидин	0,034	0,126
глицин	0,048	0,178
глутаминовая кислота	0,280	1,036
пролин	0,302	1,117
серин	0,045	0,167
тирозин	0,036	0,130
цистин	0,037	0,137

Разнообразие, высокая биологическая ценность, хорошие органолептические и функционально-технологические свойства молока и продуктов его переработки явились объектом пристального внимания ученых и специалистов при разработке богатейшего ассортимента продуктов, позволяющих максимально вовлечь белковые молочные ресурсы в обеспечение здорового и полноценного питания человека. Ассортимент этих продуктов включает напитки, сыры, творог, белковые продукты, мороженое и т. д. Они успешно применяются как рецептурный компонент, улучшители, обогатители, наполнители, гидролизаты белковых продуктов.

Частично резервы вторичных молочных ресурсов используются при получении оригинальных, лечебно-профилактических и диетических продуктов. Однако эффективно и полностью задействовать в питании человека белково-молочные комплексы этих ресурсов для удовлетворения физиологических норм, рекомендуемых современной наукой, не удается. Кроме того, в молоке и его белоксодержащих жидких фракциях количественное содержание

белков значительно уступает таковому в мясе и рыбе, что требует концентрирования или сочетания белков из различных источников, дополняющих рацион.

4.4.5. РАСТЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Белки растительного происхождения также вносят вклад в белковый баланс, хотя имеют вторичное значение. Они рекомендуются в пищу при обязательном сочетании с белками животного происхождения, поскольку в них отсутствует ряд незаменимых аминокислот; их усвояемость, как правило, составляет менее 60 %.

На протяжении тысячелетий человек использовал для своего питания определенный и весьма ограниченный набор растений и животных, периодически ощущая лишь количественный недостаток пищи.

На растительные белки приходится 80 %, а на животные — около 20 % всего производимого белка в мире. Из растительных белков 50 % отводится зерновым, 25 % — зернобобовым и масличным. Вклад растительных белков значительно выше, если учесть, что бóльшая доля их обеспечивает производство животных белков: на кормовые нужды приходится около 90 % производимых семян зернобобовых и масличных, 30 зерновых, 10 % картофеля. Однако потери составляют ежегодно около 90 % растительного пищевого белка и примерно 50 % всего производимого пищевого белка. Резервы белка только семян масличных и зернобобовых превышают объем производства всех видов животного белка, а также общий объем современного дефицита белка в питании населения земного шара.

Растения делят на 4 группы: 1) стелющиеся; 2) возделываемые для получения зерна; 3) овощные; 4) листья (ботва) овощных культур и картофеля. Потенциальный источник белка — стебли растений, обрезки растений, в том числе винограда.

Белки в листьях локализуются в местах интенсивного процесса роста. Общий выход белка листьев по сравнению с другими источниками представлен в табл. 48. Содержание белков в листьях разных видов растений неодинаковое (% массы сухого вещества): кориандр — 61, лебеда — 57, тыква крупноплодная — 35; капуста — 24; соя — 24; банан — 19—21; бамбук — 20; люцерна — 16—22. Белки растений — чрезвычайно многокомпонентная система. Локализация белков в надземных органах придает им особое значение. Аминокислотный состав относительно постоянен для всех ботанических видов; например, в листьях люцерны содержится (% к массе белка): лизин — 6,4; фенилаланин — 5,9; метионин — 2,0; треонин — 5,1; лейцин — 9,1; изолейцин — 5,3; валин — 6,5; триптофан — 1,7; аргинин — 6,3; гистидин — 2,5; тирозин — 4,7; цистин — 1,3; аспарагиновая кислота — 10,6; серин — 4,5; глутаминовая кис-

лота —11,4; пролин — 4,8; глицин — 5,3; аланин — 6,2, а в листьях табака идентифицировано треонина 24,9, валина 6,35, изолейцина 4,1, метионина 8,6, фенилаланина 5,7, метионина 1,6, цистина 1,9, лизина 1,9. В целом аминокислотный состав белков листьев мало отличается от состава животных белков. Однако вместе с тем следует отметить, что многие белковые фракции листьев обладают антитрипсиновым действием. Видимо, это связано с участием белков в фотосинтезе. Полученный прессованием сок содержит водорастворимые белки, а также фрагменты хлоропластов.

48. Объемы производства белка из различных источников

Источник белка	Выход белка, кг/га в год
Листья:	
люцерна	2000—4000
сорго	2300
фасоль (золотистая)	1800
Семена, зерно, клубни, корнеплоды:	
соя	500—800
горох	500
пшеница	400
картофель	400
свекла	200
Продукция животноводства:	
молоко коровье	115
яйца куриные	80
говядина при пастьбе скота:	
на кормовых лугах	60
на обычных пастбищах	30

В клубнях и корнеплодах промышленного назначения реально используют только углеводную часть, массовая доля которой в сухом веществе превышает 80 %. Белков в них не более 10 %, и все клубни также содержат антитрипсиновые белки. Аминокислотный состав суммарных белков клубней и корнеплодов (табл. 49) нельзя считать сбалансированным.

49. Аминокислотный состав клубней и корнеплодов, средние значения (% к массе белка)

Аминокислоты	Картофель	Свекла	Морковь
Незаменимые:			
валин	5,6	6,8	—
изолейцин	5,52	4,4	4,1
лейцин	9,87	6,5	3,0
лизин	10,5	7,5	3,5
метионин	1,95	1,3	—
треонин	6,5	4,9	3,1

Продолжение

Аминокислоты	Картофель	Свекла	Морковь
триптофан	1,8	—	2,8
фенилаланин	4,8	4,0	1,7
Заменимые и полузаменимые:			
аланин	4,62	5,15	7,8
аргинин	5,43	4,6	3,8
аспарагиновая кислота	12,53	8,25	17,2
глицин	5,5	5,1	2,7
гистидин	2,5	3,9	1,7
глутаминовая кислота	10,3	10,45	31,4
пролин	7,38	4,7	2,4
гидроксипролин	1,8	0,5	2,8
серин	5,92	5,1	3,8
тирозин	5,68	4,2	4,1
цистин	1,25	1,79	—

Ввиду довольно высокого массового содержания белков практический интерес представляют бобовые. Однако традиционно они используются как источник углеводов. Исследования последних лет экспериментально доказали значительную биологическую и пищевую ценность белков бобовых, особое значение и популярность среди которых приобрела соя. Содержание белков (% сухого вещества) в измельченных семенах (муке) составляет: люпин — 44,7; соя — 43,5; конские бобы — 32,8; фасоль — 27,1—31,4; горох — 24,9; нут обыкновенный, чечевица — 36—40. В ежедневном рационе человека присутствуют различные зерновые культуры (пшеница, ячмень, рис, пшено и т. д.).

Установлено, что аминокислотный состав бобовых и некоторых зерновых полноценен, причем некоторые из них приближаются по этому показателю к мясу (табл. 50).

50. Суммарное содержание незаменимых аминокислот в белках растительного и животного происхождения (по данным французских авторов, % к массе белка)

Культура или продукт	Лизин, метионин, цистин	Лизин, метионин, цистин, треонин, изолейцин
Пшеница	7,4	14,4
Кукуруза	5,65	13,0
Ячмень	7,4	14,55
Овес, рожь	8,8	16,25
Рис	9,5	17,85
Просо, сорго	7,45	15,3
Фасоль, горох	9,65	18,6
Чечевица*	8,65	18,5
Соя	9,5	18,65

Продолжение

Культура или продукт	Лизин, метионин, цистин	Лизин, метионин, цистин, треонин, изолейцин
Арахис	5,9	12,45
Подсолнечник	7,7	15,6
Свинина	13,4	24,2
Говядина	12,9	21,8
Яйцо	13,5	24,1
Молоко	11,4	21,4
Сельдь	12,2	21,2
Треска	14,3	23,4

* По данным авторов.

Таким образом, растительные белки следует рассматривать не как заменители белков животного происхождения, а как пищевое сырье с известными свойствами, употребление которого открывает новые возможности в кулинарии. Такой взгляд требует применения технологических процессов, гарантирующих хорошие питательные и органолептические качества, по которым эти азотсодержащие продукты приближаются к пище животного происхождения и служат ее дополнением.

В связи с тем что растения используются в качестве источника белка сравнительно недавно, продукты их переработки изучены еще недостаточно. Однако по некоторым данным, имеющимся в литературе, можно сделать вывод о том, что отходы переработки полноценны по аминокислотному составу, а в ряде случаев представляют собой концентраты белков (например, жмых при получении растительных масел). Некоторые данные представлены в табл. 51.

51. Аминокислотный состав продуктов переработки растений (г на 100 г белка)

Незаменимые аминокислоты	Пшеничные отруби	Шрот			Листья злаковых
		соевый	рапсовый	подсолнечниковый	
Валин	6,40	5,30	5,25	5,60	6,90
Изолейцин	5,41	5,00	4,05	4,65	5,50
Лейцин	7,90	7,80	6,85	6,4	9,40
Лизин	13,08	6,50	5,70	3,65	7,00
Метионин + цистин	1,58	3,25	5,00	4,20	3,25
Треонин	3,58	4,10	4,45	3,65	5,15
Триптофан	1,58	—	1,25	1,20	—
Фенилаланин	4,58	5,15	4,00	4,85	6,35

В связи с развитием нового направления по производству полноценных белковых продуктов следует, однако, отметить, что в растениях и продуктах их переработки содержатся вещества

небелковой природы (углеводы, клетчатка, жиры, вода) преимущественно в равных долях.

Однако практическое использование источников белка растительного происхождения влечет за собой технологические затруднения, связанные с хранением и трудоемкостью подготовки сырья, снижает эффективность производства, значительно ухудшает биологическую функциональность.

В практике производства комбинированных продуктов на основе рационального использования белков приобрело прочную популярность предварительное выделение (изолирование) белковых компонентов или их концентрирование. Известны технологии получения муки, концентратов, изолятов из растительных источников. Наибольшую известность получили соевые белковые продукты, которые распространены в Америке, Европе, Азии. Нашли свое применение они и в России для получения комбинированных белковых продуктов. Однако для аналогичных целей можно использовать концентраты и изоляты из подсолнечника, рапса, фасоли, гороха, люцерны и др. Среди отечественных источников заслуживают внимания чечевица и нут.

Выход изолятов по отношению к исходному сырью в целом составляет от 30 до 40 % массы сухого вещества в зависимости от содержания белков в исходном материале, pH солюбилизации и осаждения, соотношения масс растворителя и муки, а также от того, израсходован или нет нерастворимый осадок. Характеристика изолятов (табл. 52) и оценка их аминокислотного состава (табл. 53) позволяют положительно оценить перспективы создания комбинированных продуктов на основе очищенных белков растений.

Коэффициент эффективности белков (КЭБ) изолятов из растений нередко меньше, чем у соответствующих концентратов. Это объясняется уменьшением содержания незаменимых аминокислот. Расчеты показывают, что значения КЭБ изолятов колеблются от 70 до 80 % от казеина молока.

52. Выход и содержание белков в изолятах различных бобовых (% массы сухого вещества)

Вид бобовых	Белки		Выход	
	муки	изолята	сухого вещества	соединений азота
Люпин	44,7	95,0	30,8	65,6
Соя	43,5	93,7	26,6	78,9
Конские бобы	32,8	93,1	28,2	80,2
Фасоль французская	31,4	81,9	28,6	74,6
Фасоль золотистая	27,1	88,1	26,9	87,6
Фасоль лимская	21,8	78,1	17,9	64,3
Горох	24,9	87,5	22,7	79,8
Чечевица	21,7	83,1	19,0	72,8
Нут обыкновенный	21,0	85,0	18,5	74,6

53. Аминокислотный состав белковых продуктов (%)

Аминокислота	Семена	Шрот	Мука	Концентрат	Изолят
		Соя			
Валин	4,9—5,4	5,50	5,4	5,0	5,20
Изолейцин	4,8—5,5	5,10	5,1	4,9	5,00
Лейцин	7,5—8,3	7,90	7,7	8,0	7,90
Лизин	5,8—6,5	6,60	6,9	6,6	5,70
Метионин	1,5—1,6	1,30	1,6	1,3	1,30
Треонин	3,7—4,2	4,05	4,3	4,3	3,80
Триптофан	1,2—1,4	1,30	1,3	1,4	1,00
Фенилаланин	4,8—5,3	5,40	5,0	5,3	5,90
Цистин	1,5—1,8	1,60	1,6	1,6	1,00
		Арахис			
Валин	4,2—4,7	4,80	—	4,5	4,40
Изолейцин	3,4—3,8	3,80	—	4,3	3,60
Лейцин	6,3—6,9	6,50	—	6,7	6,60
Лизин	3,3—3,6	3,40	—	3,0	3,00
Метионин	1,3—1,5	1,10	—	1,0	1,00
Треонин	2,5—3,0	2,70	—	2,5	2,50
Триптофан	0,9—1,2	1,10	—	1,1	1,00
Фенилаланин	4,8—5,3	5,50	—	5,6	5,60
Цистин	1,3—1,6	1,40	—	1,4	1,40
		Конские бобы			
Валин	4,15—4,5	—	—	—	5,20
Изолейцин	3,45—4,1	—	—	—	4,50
Лейцин	6,7—7,5	—	—	—	8,20
Лизин	5,6—6,7	—	—	—	6,20
Метионин	0,6—1,1	—	—	—	0,70
Треонин	3,5—3,6	—	—	—	3,50
Триптофан	0,85	—	—	—	0,90
Фенилаланин	3,9—4,8	—	—	—	4,50
Цистин	1,2—1,35	—	—	—	1,00
		Горох			
Валин	3,7—4,5	—	—	—	3,90
Изолейцин	3,25—4,0	—	—	—	3,60
Лейцин	6,1—6,8	—	—	—	7,50
Лизин	6,4—7,0	—	—	—	7,00
Метионин	1,05—1,3	—	—	—	1,25
Треонин	3,55—3,8	—	—	—	3,40
Триптофан	0,8—0,85	—	—	—	0,95
Фенилаланин	4,3—4,6	—	—	—	5,30
Цистин	1,3—1,6	—	—	—	1,40
		Люпин			
Валин	3,6—4,2	—	—	—	3,50
Изолейцин	3,7—4,45	—	—	—	5,00

Продолжение

Аминокислота	Семена	Шрот	Мука	Концентрат	Изолят
Лейцин	7,4	—	—	—	7,40
Лизин	4,8—5,2	—	—	—	5,00
Метионин	0,8—0,9	—	—	—	0,20
Треонин	3,05—3,4	—	—	—	3,40
Триптофан	0	—	—	—	0,10
Фенилаланин	3,8—4,2	—	—	—	4,00
Цистин	2,4—2,6	—	—	—	1,70
		Чечевица			
Валин	—	—	—	2,38	—
Изолейцин	—	—	—	4,56	—
Лизин	—	—	—	4,49	—
Метионин	—	—	—	1,26	—
Треонин	—	—	—	5,62	—
Фенилаланин	—	—	—	3,52	—

Технологической формой изолятов и концентратов являются, как правило, порошки. Как показал опыт их использования в технологии белковых продуктов питания, белковые порошки (БП) обладают рядом преимуществ: получаемые продукты могут храниться дольше, чем исходное сырье; из БП могут быть удалены или доведены до предельно допустимых концентраций антипитательные и другие нежелательные компоненты; можно получить практически любую концентрацию белка, что немаловажно при использовании этих продуктов в качестве обогатителей при создании аналогов пищевых, в том числе комбинированных, продуктов; БП также удобны для разнообразия энтерального, детского, а также диетического и лечебно-профилактического питания.

Использование растительных БП в качестве компонентов пищевых продуктов частично обусловлено их физической формой. Они могут иметь форму порошков или муки, текстурированных или волокнистых продуктов, различающихся особенностями технологии получения, состава, текстуры и питательными свойствами. В связи с развитием технологии новых форм пищи, особенно искусственной, имитирующей традиционную, признание и распространение получили текстураты. Их получают на основе белковых порошков, главным образом изолятов, путем соответствующей физико-химической обработки для придания специфической структуры, характерной для данного вида продукта. Они широко используются также и при получении комбинированных белковых систем. Текстурированные формы растительных белков успешно применяются, например, в технологии консервов, так как текстура этих продуктов не изменяется в процессе стерилизации и, кроме того, они обладают важными технологическими свойствами — высокой жиропоглощающей и жироудерживающей способностью.

Растительные БП в текстурированной форме находят наибольшее применение в таких продуктах, как рубленые изделия из мяса (говядины, свинины, телятины, птицы), печеные, жареные или под соусом. Успех их применения для указанных целей обусловлен целым рядом полезных свойств: легкая регидратация водой в течение 5—15 мин до соответствующей традиционным мясным продуктам массовой доли влаги 75 %; после регидратации они обладают грануляцией и текстурой, практически приближающимися к соответствующим показателям рубленого мяса; не снижают пищевой и биологической ценности пищевого продукта и даже способны ее повышать; нейтральны по вкусу. Их применение не требует специального оборудования. В связи с этим возможности применения текстурированных растительных БП практически неограничены: они используются в кулинарных изделиях и блюдах, диетическом питании; белковые препараты можно употреблять в пищу непосредственно.

Правительственными организациями ряда стран разработаны широкомасштабные продовольственные программы, в основном ориентированные на детей и подростков. Это жидкие продукты типа растительного искусственного молока, супов, бульонов, а также твердых продуктов типа манной крупы — белок для различных кулинарных изделий и блюд (хлеб, пасты), которые характеризуются хорошей переваримостью.

Полученный методом замораживания и прессования текстурат имеет лучшие качественные показатели и функционально-технологические свойства, чем аналог по методу термопластической экструзии.

По сравнению с мясом говядины и свинины текстурат имеет более высокое содержание белка (24 %), меньше жира (0,87 %). Сравнительный аминокислотный состав представлен в табл. 54.

54. Аминокислотный состав белковых продуктов (% к общему белку)

Аминокислоты	Говядина I категории	Свинина I категории	Текстурат белков чечевицы
Незаменимые:			
валин	5,61	6,12	6,67
изолейцин	4,24	4,72	3,97
лейцин	8,01	7,82	8,95
лизин	8,62	8,79	6,35
метионин	2,41	2,42	0,82
треонин	4,35	4,47	4,36
триптофан	1,13	1,37	—
фенилаланин	4,31	4,22	5,47
Заменимые и полузаменимые:			
аланин	5,89	5,58	4,66
аргинин	5,65	6,09	7,65

Продолжение

Аминокислоты	Говядина I категории	Свинина I категории	Текстурат белков чечевицы
аспарагиновая кислота	9,60	9,31	8,91
гистидин	3,85	3,96	1,69
глицин	5,08	5,20	3,57
глутаминовая кислота	16,67	15,64	21,29
гидроксипролин	1,57	1,18	—
пролин	3,71	3,71	6,22
серин	4,23	4,18	4,49
тирозин	3,57	3,48	0,87
цистин	1,40	1,38	0,81

Получение ферментативных гидролизатов как форма пищевого растительного белка представляет научно-практический интерес для изменения питательной ценности и функциональных свойств белковых растительных препаратов. Ферментативная обработка протеазами (протосубтилином, трипсином, микробной щелочной протеазой и др.) значительно улучшает растворимость белков, увеличивает влагоудерживающую способность, перевариморть, консистенцию и другие показатели готовых изделий. Разработаны способ получения и успешного применения гидролизата подсолнечникового шрота, содержащего 10 % сухих веществ, а также технология получения гидролизованной картофельной мезги и различных соевых гидролизатов. Однако подобно большинству пищевых ферментативных гидролизатов аналоги на основе растений имеют также горьковатый привкус за счет накопления специфических аминокислот и пептидов.

Овощи и плоды как источники белков наименее изучены, хотя люди научились их ценить еще в глубокой древности. Развитие науки о питании показало огромную и незаменимую роль плодов и овощей как носителей витаминов, минеральных солей, фитонцидов, белка, клетчатки, органических кислот; вскрыло их физиологическое действие на пищеварение. В настоящее время неоспоримой является роль плодов и овощей как источника витаминов С, Р, B_1, РР, К, каротинов, фолиевой кислоты, инозита, холина и др. Они богаты кальцием, калием, магнием, железом, марганцем, медью и др.

С применением овощей производится достаточно широкий ассортимент традиционных пищевых продуктов, включая мясоовощные и молочно-овощные. Однако традиционные технологии предусматривают обогащение рационов за счет овощей и плодов главным образом витаминами, физиологически активными углеводами (клетчатка, пектин), минеральными веществами. Например, в корнеплодах моркови содержится значительная доля провитамина А, витамины B_1, B_2, B_6, С, Е, РР и большое количество кальция, фосфора, железа. В корнеплодах содержится сахароза, глюкоза, фруктоза, 0,3—0,4 % маннита, 1,5—6,6 % крахмала. Доля белка в

среднем составляет около 1 %, жира — 0,29 %, имеется около 11 мг эфирного масла на 100 г сырого вещества. В свекле жир практически отсутствует, в ней около 1,7 % белка, до 10,8 углеводов, в том числе 3,0—12 сахарозы, 0,5—3,6 % азотистых веществ; имеется значительное количество органических кислот, солей, витаминов B_1, B_2, С, РР. Свекла обладает многими полезными свойствами. Это обусловлено содержанием в ней аминоспиртов, холина, этаноламина, антихолинэстеразных веществ, а также рубидия и цезия. Свекла стимулирует кроветворение, секрецию пищеварительных соков, двигательную активность кишечника, является хорошим мочегонным средством.

Тыква содержит до 1 % белка, 6,5 углеводов, 0,2 % клетчатки. В лучших столовых сортах тыквы от 4 до 11 % сахара, витамины, особенно много каротина. Из тыквы выделяют вещество, подавляющее рост туберкулезной палочки. Тыква особенно полезна при болезнях сердца, ожирении, гипертонии и др. Хороший набор пищевых биологически активных веществ имеют кабачки, баклажаны и др.

Однако ввиду малой массовой доли белков в сыром виде овощи как источники белков изучены крайне недостаточно. Для рационального использования белков овощей, повышения сроков их хранения, снижения объемности и улучшения технологичности сырьевого источника в получении продуктов питания целесообразно применять концентраты овощей, которые готовят путем их предварительной подготовки, обработки и сушки.

Например, разработана (Г. О. Магомедов, 1996 г.) технология получения молочно-овощных полуфабрикатов путем смешивания предварительно подготовленных овощей с обезжиренным молоком (наполнитель) в соотношении 4 : 1 и сушки распылением в течение 5—10 с при температуре в капле 80 °С и воздуха на выходе 80—95 °С. Полученные сухие продукты соответствуют ТУ 9164001-2068102.

Порошкообразные полуфабрикаты (концентраты) представляют собой сухую порошкообразную смесь со вкусом, запахом и цветом входящих в нее компонентов.

Химический состав и энергетическая ценность продуктов представлены в табл. 55.

55. Характеристика овощных концентратов (средние данные)

Химические фракции, мас. %	ПММП	ПТМП	ПКМП	ПСМП
Белки	13,10	16,00	17,75	17,10
Жиры	0,60	14,20	0,90	13,60
Углеводы	80,30	64,20	75,35	64,60
Вода	6,00	6,00	6,00	6,00
Энергетическая ценность, кДж/кг	1322,00	1484,00	1392,84	1681,00

Примечание. ПММП — порошкообразный морковно-молочный полуфабрикат; ПТМП — порошкообразный тыквенно-молочный полуфабрикат; ПКМП — порошкообразный кабачково-молочный полуфабрикат; ПСМП — порошкообразный свекольно-молочный полуфабрикат.

Как видно из данных таблицы, обезвоживание способствует значительному концентрированию белков овощей. Массовая доля белков 13,10—17,75 % позволяет положительно оценить возможность использования порошков-концентратов белков овощей в создании полноценного белкового питания.

По данным Л. В. Антиповой с соавт.*, белки порошков имеют полноценный аминокислотный состав (табл. 56).

56. Аминокислотный состав овощных концентратов (мас.%)

Аминокислоты	ПКМП	ПТМП	ПСМП	ПММП
Незаменимые:				
валин	0,713	0,459	0,946	0,732
изолейцин	0,770	0,486	0,846	0,675
лейцин	1,253	0,800	2,725	1,275
лизин	1,034	0,583	1,896	0,715
метионин	0,180	0,270	0,360	0,293
треонин	0,560	0,364	0,615	0,546
триптофан	0,098	0,138	0,180	1,110
фенилаланин	1,128	1,104	1,250	1,018
Заменимые и полузаменимые:				
аланин	0,585	0,250	0,387	0,398
аргинин	2,494	1,148	0,986	1,044
гистидин	0,506	0,368	0,518	0,449
глицин	0,556	0,171	0,299	0,253
глутаминовая кислота	3,894	3,135	4,994	4,356
пролин	0,893	1,050	2,156	1,407
серин	0,860	0,391	1,254	0,726
тирозин	0,630	0,504	1,205	0,714
цистин	0,100	0,144	0,286	0,168

Сравнительная оценка аминокислотного скора белков (табл. 57) показала, что ПСМП и ПММП наиболее приближены к белкам мяса и молока, значительно превосходят субпродукты II категории и белки плазмы крови. В то же время ПТМП и ПКМП уступают практически всем исследованным видам сырья.

Порошкообразные овощные концентраты богаты углеводами. Содержание редуцирующих сахаров колеблется в пределах 27,2—35,9 %, среди них глюкозы 4,6—5,2, фруктозы — 10,8—20,4 %. Клетчатка и пектин играют известную роль в питании, являясь физиологически активными веществами; их массовая доля 2,0—8,3 и 3,2—3,7 % соответственно. Порошки, как и исходные овощи, имеют богатый витаминный и минеральный составы. Например,

* *Антипова Л. В., Архипенко А. А., Кульпина А. Л.* Комбинированные мясные продукты с использованием добавок отечественного производства / Вестник Россельхозакадемии, 1998. — № 4. — С. 73—75.)

57. Аминокислотный скор овощных концентратов

Аминокислота	Шкала ФАО/ВОЗ, г/100 г	Скор, %			
		ПММП	ПТМП	ПКМП	ПСМП
Валин	5,0	80,3	58,8	110,6	111,8
Изолейцин	4,0	108,5	77,9	126,3	128,8
Лейцин	7,0	100,8	73,3	227,1	139,0
Лизин	5,5	105,9	67,9	201,6	100,0
Метионин+цистин	3,5	45,1	75,8	107,9	100,0
Треонин	4,0	78,9	58,3	89,9	104,2
Триптофан	1,0	55,2	88,5	105,2	83,9
Фенилаланин + тирозин	6,0	165,1	171,8	239,3	220,4

ПКМП и ПММП содержат соответственно *макроэлементы* (мг/кг): натрия 417,0 и 5150,0; калия 19 750,0 и 12 300,0; кальция 12 900,0 и 7350,0; магния 206,0 и 138,0, а также *микроэлементы* (мг/кг): железа 27,5 и 440,0; цинка 43,0 и 36,0; меди 10,0 и 35,5; марганца 2,8 и 3,0; кадмия 0,25 и 0,25. В них идентифицирован тиамин (2,22 и 5,24 мг/кг), рибофлавин (2,35 и 12,91 мг/кг), β-каротин (64,3 и 182,6 мг/кг). Таким образом, овощные концентраты могут не только балансировать качество пищевых белков, но и обогащать пищу биологически активными веществами, придавая ей общеукрепляющие и лечебно-профилактические свойства.

Изолированные белки и концентраты растений широко используются в практике отечественного и зарубежного производства полноценных продуктов питания.

4.4.6. БИОМАССА МИКРООРГАНИЗМОВ

По мнению специалистов, микробиологический синтез наиболее предпочтителен. Это направление связано с увеличением продуктивности биосферы и организацией производства биосинтетического белка. К неоспоримым достоинствам следует отнести: возможность использования различных непищевых субстратов, в том числе нефти, газа, лигнино-целлюлозных компонентов, ресурсы которых велики и стабильны, так как ежегодно восполняются; короткий цикл развития микроорганизмов и продуктивность, превышающая по белковой массе в несколько тысяч раз животные и растительные организмы.

Вопрос об использовании микробного белка в пищу еще не совсем решен в большинстве случаев из-за низкого санитарно-гигиенического уровня технологии, не отвечающего требованиям, предъявляемым к пищевым продуктам.

При получении микробного белка важно решить ряд научно-практических задач, связанных с изучением сырьевых ресурсов, подбором специальных микроорганизмов, оптимизацией пита-

тельных сред, методов и режимов культивирования, разработкой технологии использования получаемых белков в качестве пищевых добавок или создания на их основе аналогов традиционных пищевых продуктов. Ключевой момент — выделение протеинов из сред культивирования микроорганизмов.

Известны более или менее удачные попытки получения микробного белка на основе дрожжей, бактерий и микроскопических грибов. В последнее время популярность дрожжей в производстве белка упала из-за присущего этим микроорганизмам высокого содержания в биомассе нуклеиновых кислот, а также их неспособности усваивать полисахариды. Эти недостатки частично исключаются при использовании, например микроскопических грибов. Их белки отличаются большим содержанием серосодержащих аминокислот. Сравнительное содержание нуклеиновых кислот: биомасса микроскопических грибов составляет 1,5—2,8 %, бактерий — 10—16, дрожжей — 12 %. Плесени усваивают разнообразные субстраты и накапливают полноценную биомассу. Это позволяет превращать в съедобный белок отходы сельского хозяйства и предприятий, перерабатывающих сельскохозяйственную продукцию.

Аминокислотный состав белков грибного мицелия (I) и идеального белка (II) по шкале ФАО/ВОЗ, %

	I	II
Валин	4,0	5,0
Изолейцин	3,0	4,0
Лейцин	6,7	7,0
Лизин	7,9	5,5
Метионин + тирозин	1,8	3,5
Треонин	5,9	4,0
Триптофан	1,0	1,0
Фенилаланин + тирозин	6,5	6,0

Пищевые белки микробного происхождения пока дороже растительных и животных белков, обладают более низкими функциональными свойствами и производятся в ограниченных масштабах. Широкое освоение производства белков и других пищевых веществ микробиологическими методами означало бы переход к чисто индустриальному, несельскохозяйственному способу производства пищи. Однако развитие этого направления производства пищи сопряжено с глубокими медико-биологическими исследованиями, аспекты которых связаны с химической характеристикой и оценкой функционально-технологических свойств.

4.4.7. КОМБИНИРОВАННЫЕ БЕЛКОВЫЕ ПРОДУКТЫ И АНАЛОГИ

Как подчеркивалось выше, для удовлетворения физиологических потребностей организма необходим «идеальный» белок, т. е. белок, не существующий в природе. Данную проблему можно ре-

шить на основе комбинации и рационального использования белковых ресурсов методом подбора и расчета. Весьма эффективны методы математической оптимизации на базе имеющейся информации о биологической ценности различных белков. При этом могут быть вовлечены и побочные продукты переработки вторичного сырья. Такой подход ведет не только к обеспечению организма необходимыми компонентами, но и к созданию реальных условий для эффективной работы пищевой индустрии, и к режиму экономии пищевых ресурсов в широком смысле. Очевидно, реализация безотходных технологий во многом решает и экологические проблемы пищевых производств.

В настоящее время разработаны и успешно используются полноценные белковые добавки и продукты, приготовленные на основе растительного сырья и из нетрадиционных источников животного происхождения. Увеличение потребности в белковых продуктах на перспективу и необходимость обеспечения рационального питания привели к возникновению и быстрому развитию качественно новых направлений в производстве пищи. Они заключаются в получении комбинированных и искусственных продуктов на основе значительных потенциальных ресурсов пищевого белка, не используемого совершенно или используемого крайне нерационально с учетом строжайшей экономии высокоценных животных белков, в том числе модифицированных.

Современные представления о сбалансированном питании состоят в том, что потребности организма в различных питательных веществах (нутриентах) и в энергии характеризуются более или менее узкими допустимыми количественными интервалами и соотношениями. Выход за пределы этих показателей на протяжении достаточно продолжительного периода времени отрицательно сказывается на здоровье человека и является причиной неполноценного (несбалансированного по необходимым компонентам пищи) питания и голода. В действительности число видов плохого питания достаточно велико, так как существенны не только выход за допустимые пределы содержания в рационе какого-либо незаменимого нутриента, но и нарушение соотношений нескольких из них.

По мнению известного отечественного нутрициолога В. Б. Толстогузова, существуют два вида плохого питания, а именно — недостаточное и избыточное по одному или нескольким незаменимым нутриентам. При этом немаловажно отметить, что избыточное несбалансированное потребление пищи в большей мере повышает фактор риска для здоровья человека, чем недостаточное питание при сбалансированных рационах.

Еще один важный момент заключается в том, что практически все реальные пищевые продукты не являются «идеальными» для здоровья человека, т. е. не содержат незаменимые нутриенты в необходимых количествах и соотношениях, и различаются по соста-

ву. Следовательно, разнообразие питания является необходимым условием адекватности рациона, важным фактором здоровья.

Наряду с количественным недостатком белка все большую отрицательную роль играет качественная неполноценность рационов питания, наиболее дорогостоящий и дефицитный компонент которых составляют белки. Мясо — ценнейший источник белков — относится к числу наиболее трудновоспроизводимых и дорогостоящих продуктов питания. Это прежде всего связано с тем, что из всех белоксодержащих организмов сельскохозяйственные животные характеризуются наибольшим периодом времени усвоения количества белка в составе их организма и самым низким коэффициентом конверсии пищевых субстратов в животные белки.

Учитывая установившуюся практику получения жизненно необходимых животных белков и эволюционно сложившиеся вкусовые привычки и желания людей разнообразить пищу, интенсификация производства мяса в обозримом будущем останется главным способом обеспечения людей белками с высокой биологической ценностью. Этим и объясняется явная тенденция повышения спроса на мясные продукты питания. Однако, как уже отмечалось, спрос на них растет быстрее, чем само производство. В связи с этим возникает необходимость найти приемлемые реальные пути непосредственного использования в питании человека той части белка, которая до последнего времени составляла пищевой дефицит и в то же время характеризовалась низкой эффективностью утилизации в животноводстве.

В настоящее время обоснованы пути и способы реализации данного направления. Все известное многообразие форм пищевых продуктов можно условно разделить на две группы: 1) продукты, основанные на использовании нативных белков различного происхождения (природные продукты, концентраты, изоляты); 2) продукты, основанные на белках с модифицированной структурой (текстураты, гидролизаты) для улучшения питательной ценности и свойств конечного продукта.

Главной задачей при решении проблем по первому направлению является разработка таких комбинированных продуктов, биологическая ценность которых была бы, по крайней мере, не ниже таковой у идеального белка. Поэтому для определения наиболее рациональных соотношений белков в составе разрабатываемой композиции необходимо прежде всего знание их аминокислотного состава. Таким образом, комбинации, состоящие из белков различного происхождения, можно получить расчетным путем. Практически этого можно достичь несколькими путями, среди которых наибольшее распространение получили замещение белков и моделирование аминокислотного состава. Первый путь основан на принципе замещения белков в мясе, имеющих некоторый запас аминокислот по сравнению с потребностями в них человека, на определенное количество менее ценных, главным образом растительных, а также

некоторых вторичных продуктов переработки животного сырья. При введении таких белковых источников непосредственно в рецептуру пищевых продуктов важно сбалансировать аминокислотный состав путем расчетов аминокислотного скора.

Сотрудники Московского государственного университета прикладной биотехнологии рекомендуют для предотвращения возможности существенного снижения биологической ценности белка мясопродуктов использовать коллагенсодержащее сырье, например разрабатывая рецептуры по аминокислотному составу суммарного белка и включая моделирование аминокислотного состава и оценку его сбалансированности на ЭВМ в соответствии с математической зависимостью

$$A_j = \frac{\sum_{i=l+1}^{m} x_i \sum_{i=1}^{l} x_i P_i a_{ij} + \left(\sum_{i=l+1}^{m} x_i - Y \right) \sum_{i=l+1}^{m} x_i P_i a_{ij} + Y \sum_{i=l+1}^{m} x_i \sum_{i=m+1}^{n} x_i P_i a_{ij}}{\sum_{i=l+1}^{m} x_i \sum_{i=1}^{l} x_i P_i a_{ij} + \left(\sum_{i=l+1}^{m} x_i - Y \right) \sum_{i=l+1}^{m} x_i P_i a_{ij} + Y \sum_{i=l+1}^{m} x_i \sum_{i=m+1}^{n} x_i P_i},$$

где A_j — массовая доля j-й аминокислоты в суммарном белке проектируемого мясопродукта, г/100 г белка; x_i — содержание i-го компонента в продукте, доля единицы; P_i — массовая доля белка в i-м компоненте, %; a_{ij} — массовая доля j-й аминокислоты в i-м компоненте, г/100 г белка; Y — массовая доля в рецептуре основных замененных компонентов, доля единицы.

С помощью расчета легко получить рецептуру, близкую к оптимальной в соответствии с эталоном ФАО/ВОЗ. Например, при использовании в качестве сырья нежилованной ферментированной говяжьей мясной обрези (50 %), говядины I и II сортов (6 и 30 % соответственно), свинины жирной (14 %) установлен следующий аминокислотный состав (%) белка (массовая доля которого составляет 17,01 %): изолейцин — 4,38; лейцин — 8,76; лизин — 7,38; метионин + цистин — 3,69; фенилаланин + тирозин — 7,30; треонин — 4,76; триптофан — 1,00; валин — 5,66; коэффициент утилитарности незаменимых аминокислот $u = 0{,}855$ (см. разд. 4.3); коэффициент рациональности аминокислотного состава $R_c = 0{,}840$ (характеризует степень сходства с «идеальным» белком).

При разработке комбинированных продуктов, основанных на принципе замещения, отмеченном выше, используют подход, в соответствии с которым аминокислотный скор разрабатываемой белковой композиции должен быть не меньше 100. В табл. 58 приведены результаты расчета по максимально возможному замещению белков говядины или свинины, например на изоляты белков растительного и животного происхождения, при условии стопроцентной доступности лизина в конечном продукте. В результате расчетов выяснилось, что в мясных белках может быть произведена достаточно большая их замена белками невысокой биологической ценности, а молочные белки при 50—60%-ной замене белков

58. Замещение белков говядины или свинины изолятами белков животного и растительного происхождения (%)

Доступность лизина, % от общего содержания	Изоляты белков							
	молока	плазмы крови	сои 500Е	сока люцерны	подсолнечника	хлопка	пшеничного глютенина	грибного мицелия
Говядина								
100	40 : 60 Met + $(Cys)_2$-100	89 : 11 Ile-100	77 : 23 Met + $(Cys)_2$-100	82 : 18 Met + $(Cys)_2$-100	79 : 21 Met + $(Cys)_2$-100	67 : 33 Ile-100	85 : 15 Thr-100	85 : 15 Met + $(Cys)_2$-100
90	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же
80	»	»	»	»	»	»	»	»
70	»	»	»	»	»	»	»	»
60	100 : 0 Lys-93	76 : 26 Lys-95	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93
Свинина								
100	40 : 60 Met + $(Cys)_2$-100	89 : 11 Met + $(Cys)_2$-100	77 : 23 Met + $(Cys)_2$-100	82 : 18 Met + $(Cys)_2$-100	85 : 15 Met + $(Cys)_2$-100	72 : 28 Thr-100	73 : 27 Met + $(Cys)_2$-100	90 : 10 Met + $(Cys)_2$-100
90	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же
80	»	»	»	»	»	»	»	»
70	»	»	»	»	86 : 14 Lys-100	81 : 19 Lys-100	88 : 12 Lys-100	»
60	100 : 0 Lys-93	73 : 27 Lys-96	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93	100 : 0 Lys-93

Примечание. Принятые условные обозначения: Met + $(Cys)_2$-100 — метионин плюс цистин со значением химического скора, равным 100; Lys — лизин; Ile — изолейцин; Thr — треонин.

мяса теоретически должны сохранять биологическую ценность белков комбинированного мясного продукта на уровне, обеспечивающем удовлетворение потребностей человека в незаменимых аминокислотах. В то же время квота других изолятов белка должна быть значительно ниже, так как их биологическая неполноценность оказывает существенное влияние на количественную характеристику (аминограмму) белков мяса. В зависимости от степени аминокислотного лимитирования максимально возможный предел замещения белков мяса изолятами белков колеблется от 10 до 33 % (10 % — в случае белков плазмы боенской крови и грибного мицелия). Показано, что в 75 % выбранных для этих расчетов случаев серосодержащие аминокислоты являются ограничивающими использование изолятов белков в изделиях из мяса (в остальных 25 % лимитирующим являются поровну изолейцин и треонин). Это свидетельствует о необходимости привлечения в состав комбинированных продуктов белковых источников, богатых метионином и цистином.

При составлении белковых комбинаций необходимо учитывать, что термическая обработка продуктов, содержащих редуцирующие сахара́ (растительные белковые препараты), приводит к реакции Майяра и образованию недоступных форм некоторых аминокислот, не утилизируемых организмом для синтеза собственных белков, при этом в наибольшей степени снижается уровень лизина, который наиболее активен в этой реакции. Установлено, что вовлечение 20 % лизина в реакцию Майяра не сказывается на качестве белков продукта. При 70%-ной доступности для утилизации организмом лизина снижается степень возможной замены белков говядины на изолят белка из семян подсолнечника и пшеничного глютенина, а белков свинины на изолят белков из семян подсолнечника, хлопка и пшеничного глютенина, так как в последних лизин в отличие от других приведенных источников белка является первой лимитирующей аминокислотой. При 60%-ной доступности лизина замещение практически невозможно, так как при любом уровне введения изолятов в мясные продукты будет иметь место снижение биологической ценности.

Второй путь рационального замещения белков мяса изолированными белками основан на утилизации для этих целей предварительно разработанных композиций, сбалансированность аминокислотного состава которых достигается использованием эффекта взаимного обогащения белков.

Расчет 21 парной композиции (табл. 59) из изолятов белков, полученных из молока, крови убойных животных, сои, пшеничного глютенина, семян подсолнечника и хлопка, сока люцерны, имеющих перспективу для такого использования, показал, что только в девяти случаях имеет место взаимное обогащение белков. И лишь в одной из числа отмеченных девяти комбинаций был обнаружен эффект истинного обогащения (смесь белков молока с

59. Соотношение белков в комбинированных системах, в которых достигается эффект их взаимного обогащения

Изоляты белков	Молоко	Плазма крови	Соя	Сок люцерны	Подсолнечник	Хлопок	Пшеничный глютенин
Молоко	—	—	—	—	—	—	73 : 27
Плазма крови животных [Met+$(Cys)_2$-63, Ile-63]	—	—	—	0	14 : 86 Lys-67	7 : 93 Lys-84	41 : 59 Lys-87
Соя [Met +$(Cys)_2$-71, Tre-90, Val-96]	—	—	—	—	0	14 : 86 Met +$(Cys)_2$-84	70 : 30 Met +$(Cys)_2$-81
Сок люцерны [Met+$(Cys)_2$-63, The-88, Val-92]	—	0	—	—	20 : 80 67	9 : 91 Met +$(Cys)_2$-83	63 : 37 Met +$(Cys)_2$-81
Подсолнечник [Lys-51, Leu-69, The-93]	— Lys-67	86 : 11	0 Lys-67	80 : 20	—	—	—
Хлопок [Lys-78, Met + $(Cys)_2$-86, Leu-84]	— Lys-84	93 : 7 Met + + $(Cys)_2$-84	86 : 14 Met + $(Cys)_2$-93	91 : 9	—	—	—
Пшеничный глютенин [Lys-31, The-60, Val-84]	27 : 73 +	59 : 41 Lys-87	30 : 70 Met + $(Cys)_2$-81	37 : 63 Met + + $(Cys)_2$-77	—	—	—

Примечание. «0» — эффект не наблюдается; «+» — эффект истинного обогащения; «—» — нет данных.

пшеничным глютенином). При этом аминокислотный скор композиции оказался практически равным 100. В остальных восьми белковых смесях, хотя и наблюдается повышение значений химического скора по сравнению с его величинами для исходных компонентов, они не достигают соответствия потребностям человека в определяющих скор незаменимых аминокислотах.

Для расширения перечня сбалансированных по аминокислотному составу белковых композиций необходимо провести расчеты трехкомпонентных или более сложных белковых композиций, в которых теоретически можно ожидать увеличения частоты появления случаев с эффектом истинного обогащения белков. В качестве компонентов таких композиций можно рассматривать как вторичные ресурсы, получаемые при убое скота и не нашедшие до сих пор рационального и полного использования, так и

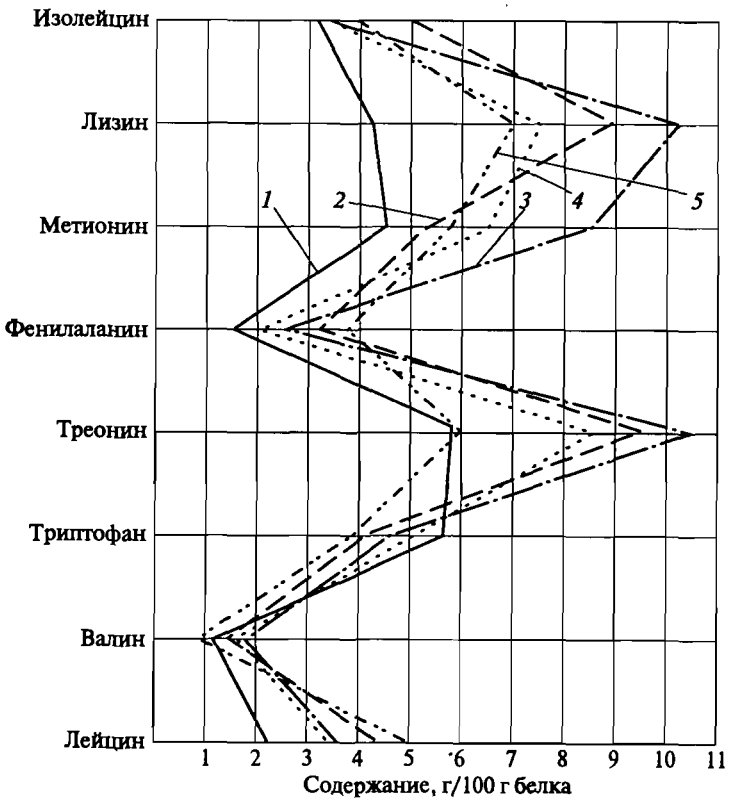


Рис. 69. *Сравнительная характеристика аминокислотного состава:*

1 — чечевица; *2* — плазма крови убойных животных; *3* — сухое обезжиренное молоко; *4* — белковая композиция из *1*, *2*, *3*; *5* — белок по ФАО/ВОЗ

препараты белка растительного и микробного происхождения, рыбы, птицы.

На практике особенно удобно использовать методы математической статистики и моделирования. Например, реализация математической модели и проведенные расчеты позволили определить оптимальное соотношение плазмы крови убойных животных, белкового препарата чечевицы и сухого обезжиренного молока как 2 : 2 : 1. При таком соотношении аминокислотный состав (рис. 69) полученной белковой смеси приближается к идеальному белку, по сбалансированности значительно превосходящему известные источники (табл. 60). По сумме незаменимых аминокислот продукт превосходит мышечную ткань крупного рогатого скота на 27,3 %, баранину на 27,7 и свинину на 28,3 %. Содержание глутаминовой кислоты, играющей существенную роль в образовании вкуса мясопродуктов, больше соответственно на 10,1; 10,8; 10,9 %, а содержание триптофана — на 1,09; 0,311; 0,72 %.

60. Аминокислотный состав белковых продуктов (г/100 г продукта)

Аминокислоты	Говядина I категории	Баранина I категории	Свинина	«Идеальный» белок	Белковая композиция
Незаменимые, всего	7,131	5,778	5,619	36,0	34,488
В том числе:					
валин	1,035	0,820	0,831	5,0	3,368
изолейцин	0,782	0,754	0,708	4,0	3,648
лейцин	1,478	1,116	1,074	7,0	7,540
лизин	1,589	1,235	1,239	5,5	6,332
метионин	0,445	0,356	0,342	3,5	2,100
треонин	0,803	0,688	0,654	4,0	4,954
триптофан	0,210	0,198	0,191	1,0	1,300
фенилаланин	0,796	0,611	0,580	6,0	6,506
Заменимые и полузаменимые, всего	11,292	9,682	8,602	—	48,568
В том числе:					
аланин	1,086	1,021	0,773	—	4,210
аргинин	1,046	0,993	0,879	—	5,542
гистидин	0,410	0,480	0,575	—	2,692
аспарагиновая кислота	1,771	1,442	1,322	—	9,523
глицин	0,937	0,865	0,695	—	2,040
глутаминовая кислота	3,073	2,459	2,221	—	13,193
гидроксипролин	0,290	0,295	0,170	—	1,352
пролин	0,685	0,741	0,650	—	4,310
серин	0,780	0,657	0,611	—	4,832
тирозин	0,658	0,524	0,520	—	2,100
цистин	0,259	0,205	0,183	—	0,142

Использование комбинированных белков в производстве пищевых продуктов во многом зависит от их функционально-технологических свойств, которые ограничивают возможности выравнивания калорийно-белкового баланса в пищевых рационах и продуктах из-за существенного влияния на качественные характеристики и потребительские свойства.

Технологические процессы переработки белка в новые формы пищи имеют многовековую историю. Наиболее широко освоено производство новых форм молочных и мясных продуктов, так как их выпуск позволяет в наибольшей мере реализовать экономические преимущества новой пищевой технологии, тесно связанной с разработкой способов получения текстурированных белков.

Благодаря особенностям состава и технологии аналоги молочных изделий обычно лучше хранятся и часто удобнее в употреблении, чем традиционные. С медико-биологической точки зрения новые формы молочной продукции имеют то преимущество, что их состав обычно варьирует в широких пределах, поэтому его относительно легко установить в соответствии с дифференцированными требованиями рационального питания, включая детское и диетическое. Можно исключить из продуктов лактозу и аллергены и употреблять такие продукты в больших объемах без ограничений. Они отличаются повышенной калорийностью, низким содержанием или полным отсутствием холестерина, солей натрия и т. д. В процессе производства их легко можно обогащать минеральными солями, витаминами, полиненасыщенными жирными кислотами и другими нутриентами, например балластными веществами (пищевыми волокнами). Аналог женского молока (гуманизированное молоко) отличается большей стабильностью, стерильностью и более доступно потребителям. В него дополнительно вводят бифидобактерии, антибактериальные вещества, лизоцим, нуклеотиды и другие вещества, играющие важную роль в формировании иммунной защиты ребенка, а также необходимый набор витаминов, минеральных солей, лактозу и смеси растительных масел. Широкое использование белковых растительных препаратов в производстве широкого спектра молочных продуктов возможно благодаря таким функциональным свойствам белков, как способность образовывать стабильные растворы, суспензии, эмульсии, пены и гели или смешанные сложные дисперсные системы.

Получение жидких напитков из белковых препаратов возможно благодаря их устойчивости в растворе при нагревании и несклонности к образованию термотропных гелей; в производстве мороженого эмульсии и пены должны сохранять стабильность при замораживании; для традиционных продуктов необходим слабовыраженный чистый запах, вкус и белый цвет — все это определяет требования к аналоговым белковым системам.

Точно так же, как к качеству продукта, определенные требования предъявляются и к сырью: производство молочных продуктов

должно основываться на применении изолятов высокой чистоты и на использовании экстрактов белков и липидов.

Наиболее часто для получения аналоговых белковых систем применяют соевое молоко и соевый творог (тофу). Соевое молоко производят в виде аналога или комбинированного продукта, получаемого путем смешивания изолятов растительных белков с коровьим или другими видами молока, а также в сухом виде. При добавлении метионина, сахара, витаминов и минеральных солей соевое молоко по биологической ценности становится эквивалентным коровьему молоку.

Соевый творог получают из соевого молока, предварительно разбавленного до массовой доли сухих веществ 5—6 %; после фильтрования белки осаждают при 70—90 °С добавлением солей кальция и магния (0,035 %). Чаще всего в качестве солей используют сульфаты, а также концентрат морской соли или лимонный сок. Модификации технологической обработки соевого молока позволяют получить легкий соевый творог (сыворотка при этом не отделяется, не теряются растворимые и диспергированные белки, растворимые сахара и витамины группы В), кори-тофу (замороженный соевый творог) и другие продукты. При жарении тофу получают спектр продуктов пористой и эластичной консистенции, например абураге. Его получают путем двухстадийного жарения (при 120 и 180—200 °С). Продукт имитирует консистенцию мяса дикого гуся.

Соевое молоко содержит 3—3,5 % белка и около 5 % жира. Его стоимость — около 80 % стоимости натурального коровьего молока.

Весьма важным направлением является замена молока или обезжиренного молока на изоляты, концентраты, обезжиренную муку бобов сои или же их смеси с белками молочной сыворотки при получении теста, что позволяет улучшить его функциональные свойства, повысить качество и биологическую ценность выпеченных изделий.

Во многих странах освоена технология получения заменителей цельного молока (ЗЦМ). Белками растений преимущественно в виде концентратов и изолятов заменяют более чем на 25 % молочный белок.

Сложность использования текстуратов в производстве аналогов мясопродуктов связана с подбором связующих компонентов для белковых волокон. Они должны содержать вкусовые, ароматические, пищевые вещества и красители. Эта многокомпонентная жидкая система должна быть достаточно стабильной, легко дозироваться, формоваться, склеивать белковые волокна и образовывать термотропные гели необходимой концентрации, устойчивые при нагревании, замораживании и сушке. Связующие компоненты обеспечивают сохранение формы, целостности и консистенции продукта при жарении, копчении, варке, резке в холодном и горячем виде. Это требование выдерживает лишь крайне ограни-

ченное число гелеобразователей. К ним относятся яичный альбумин, пшеничный глютенин и миофибриллярные белки. При изготовлении мясных комбинированных продуктов, аналогов рубленых мясопродуктов или мелконарезанного мяса (мелконарезанные полуфабрикаты) ароматические и вкусовые вещества можно не использовать, что упрощает и удешевляет технологию.

В технологии мясопродуктов текстурированные белковые препараты вырабатывают окрашенными или неокрашенными. Для того чтобы придать им цвет вареного мяса, их окрашивают с использованием жженого сахара или синтетических красителей. В зависимости от назначения вырабатывают текстурированные продукты различной степени грануляции: крупнозернистые, среднезернистые, мелкозернистые. Крупнозернистые текстураты, окрашенные жженым сахаром, используют в производстве консервов, для имитации кусковых полуфабрикатов, например изолята; среднезернистые — при производстве рулетов, паштетов и других кулинарных изделий, а также колбас из средне- и мелкоизмельченного сырья.

4.4.8. ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ

Роль белков и белковых веществ в питании весьма велика. Они применяются не только в качестве незаменимых компонентов в рационах, но и как функциональные пищевые добавки.

Для повышения биологической ценности пищевых продуктов в производственной практике добавляют отдельные кристаллические аминокислоты. Наиболее важными и чувствительными добавками такого действия являются лизин, триптофан, метионин, цистин и некоторые другие.

Некоторые аминокислоты и пептиды используют как вкусообразователи. Например, глутаминовая и аспарагиновая кислоты, фенилаланин, тирозин при нагревании формируют специфический свойственный мясным продуктам вкус и аромат. Во вкусообразовании участвует также находящийся в мясе гликопротеин, углеводной частью которого является глюкоза. Вкус различных мясопродуктов можно получить искусственно, нагревая моносахарид пентозу или гексозу с цистеином в избытке воды. Более полноценный аромат получают, используя наряду с цистеином одну или несколько аминокислот, например, глицин, глутаминовую кислоту, β-аланин, треонин, гистидин, лизин, лейцин, изолейцин, серин, валин. Однако в практике отечественной промышленности для усиления вкуса мясных продуктов (главным образом вареных колбас, сосисок, сарделек) применяют глутаминат натрия, улучшающий вкус, который вносят в фарш на первой стадии куттерования при обработке мяса.

Чрезвычайный интерес представляют заменители пищевого сахара (сахарозы) на основе белков и белковых веществ. Одним из

детально исследованных и рекомендованных к промышленному использованию у нас в стране и за рубежом является аспартам (рис. 70) — метиловый эфир дипептида аспартил-фенилаланина. Этот заменитель обладает низкой калорийностью по сравнению с сахарозой, не вызывает кариеса, приемлем в питании больным диабетом.

В последнее время появились сведения о способности некоторых плодов африканских деревьев синтезировать особые белки, обладающие высокой сладостью. Например, заменитель сахара люмелин слаще сахарозы в 2000 раз на единицу массы. Этот белок с молекулярной массой 11 000 обнаружен в плодах-сюрпризах. Белковое подслащивающее вещество тауматин получено из плодов катемфе, растущего в Судане и Уганде. Тауматин в 2000—3000 раз слаще сахарозы и издавна используется африканцами для подслащивания хлеба и чая. Ряд зарубежных фирм приступили к выпуску тауматина для пищевых продуктов. Однако белковые заменители сахарозы лабильны к воздействию температуры и другим факторам. При нарушении структуры белковых заменителей сахарозы подслащивающий эффект снижается или исчезает совсем.

С развитием тенденции производства комбинированных продуктов на основе немясных белков снижается доля естественных цветообразователей, что приводит к снижению органолептических показателей по цветности. Отечественными и зарубежными фирмами предложен ряд добавок, полученных в основном искусственным путем. Однако нередко цвет готовых изделий отличается от традиционного. Природные белки-пигменты служат основой для разработки подкрашивающих добавок.

Положительный опыт маскирования цвета комбинированных продуктов получен при использовании цельной крови или форменных элементов (гемолизированных эритроцитов) в составе рецептур консервов, колбас, паштетов. Благодаря наличию гемоглобина — природного пигмента крови животных организмов, близкого по свойствам миоглобину, возможно достижение желаемого результата. При этом в качестве традиционных добавок используют кровь или форменные элементы, а также их эмульсии. При этом возможна замена основного сырья, улучшение биологичес-

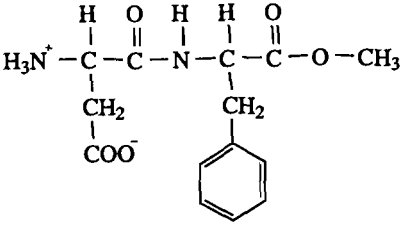


Рис. 70. Структура низкокалорийного заменителя сахара — аспартама

кой ценности при полном маскировании цвета мясных продуктов без применения нитритов или при снижении их доли по рецептуре на $^2/_3$. Отлично зарекомендовали себя пищевые добавки на основе белковых изолятов из растений, крови или форменных элементов с добавлением субпродуктов II категории или белков молока.

В различных областях пищевой промышленности нашли широкое применение различные стабилизаторы (диспергаторы, эмульгаторы, пенообразователи). Их использование приводит в большинстве случаев к экономии дорогостоящих компонентов пищевых продуктов и к повышению их различных качественных показателей. Такие функциональные добавки включают соединения, которые, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, изменяют условия их взаимодействия со средой, стабилизируя при этом дисперсные системы. Стабилизация дисперсных систем — придание дисперсным системам агрегатной устойчивости путем снижения склонности частиц дисперсной фазы к коагуляции. К стабилизаторам относятся две группы веществ: неорганические электролиты и органические поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Применение белков и белковых веществ в качестве второй группы стабилизаторов известно достаточно давно. При этом адсорбционные слои этого вида ПАВ, снижая поверхностное натяжение на границе раздела частица—среда, связывают часть дисперсионной среды и образуют вокруг частицы защитную сольватную оболочку (в водной среде — гидратную). В этом случае стабилизация дисперсных систем достигается в результате лиофилизации поверхности частиц. В концентрированных системах (водных и неводных) — эмульсиях, суспензиях, пенах — стабилизация может быть достигнута только с помощью стабилизаторов второго типа.

Майонез, например, является по своему составу высококонцентрированной эмульсией типа «масло в воде». Для получения прочных эмульсий в систему такого типа вводятся специальные стабилизирующие вещества — эмульгаторы, которые, ориентируясь на границе раздела фаза—среда, накапливаются в оболочке капелек дисперсной фазы и делают ее механически более прочной. Основными эмульгаторами, входящими в состав майонеза, являются яичный порошок и сухое молоко. Но яичный порошок — очень дорогой и дефицитный продукт — также содержит холестерин, ограничивающий потребительский спрос продукта. В настоящее время разработаны и рекомендуются в качестве стабилизаторов различные белки: соевые, гидролизованные животные (кератиновые, коллагеновые и т. д.). В качестве пенообразователей используют яичный, соевый и молочный белки и желатин.

Проблема разработки эффективных стабилизаторов на основе белков тесно связана с задачей их удешевления, а поэтому требует более широкого привлечения нетрадиционных источников бел-

ков, изучения свойств и разработки способов их применения. Задача особенно актуальна ввиду развертывания практической деятельности в области технологии комбинированных и искусственных продуктов питания.

К пищевым волокнам (растительные, грубые, сырые волокна, балластные вещества) относят комплекс биополимеров, включающих полисахариды, а также лигнин и связанные с ним белковые вещества, формирующие клеточные стенки растений. Их особенность — плохая переваримость в пищеварительном тракте человека. Пищевые волокна (ПВ) — обязательная составная часть продуктов переработки зерна, овощей, фруктов, винограда — ежедневной пищи человека. В то же время это основные биополимеры трав, стеблей, злаков и древесины.

В результате прогресса в технологии пищевые продукты в значительной степени рафинируются, из-за чего пищевые рационы обедняются пищевыми волокнами. В связи с этим возникли «болезни XX века» в ряде прогрессивных стран (колиты, запоры, дивертикулез, диабет, атеросклероз, рак прямой кишки и т. д.). Создавшаяся ситуация явилась толчком к разработке теории и практики производства и использования ПВ в процессе получения пищи, особенно искусственной.

Наряду с огромной ролью известных полисахаридов (целлюлоза, пектин, лигнин и их модификации) в производстве ПВ в последнее время доказана возможность применения животных белков: коллагена, эластина, ретикулина, т. е. комплекса соединительнотканных белков. На базе теоретических предпосылок реализовано множество пищевых добавок — аналогов ПВ в виде очищенных коллагеновых субстанций, субпродуктов II категории и других, мало используемых в традиционных технологиях коллагенсодержащих ресурсов мясоперерабатывающей промышленности. В отечественной и зарубежной промышленности успешно реализованы технологии колбас, консервов, паштетов, продуктов детского питания с введением до 30 % коллагенсодержащего сырья. При этом получены следующие результаты: биологическая ценность не снизилась, наблюдалась улучшенная работа перистальтики кишечника, которая обеспечивала выведение из организма химических токсикантов.

Пищевая промышленность испытывает острую потребность в высокоэффективных, безвредных для человека пищевых ароматизаторах.

На основе белков и белковых веществ созданы искусственные вкусо- и ароматообразующие функциональные добавки, состоящие из специфического набора пептидов, аминокислот, витаминов, углеводов и продуктов их деградации. На базе 600 ныне известных соединений, участвующих в образовании вкуса и аромата мяса и мясных продуктов, найдены необходимые для получения качественных мясных ароматизаторов состав и соотношение предшественников и ус-

ловия проведения реакции. Разработано 11 вариантов ароматизаторов: смесь аминокислот автолизата пекарских дрожжей; кислотный и ферментативный гидролизаты соевого сырья; частичный гидролизат субпродуктов птицы; плазма и сыворотка крови убойных животных; гидролизат желатина; молочные белки (казеинат натрия, казеин, копреципитат); жиро-бульонная смесь.

Разработан способ получения пищевой добавки, придающей вкус и запах жареного мяса, на основе смеси аминокислот из кератинсодержащего сырья с добавлением глюкозы. При этом если цистеин реагирует только с глутаминовой кислотой и глюкозой, пищевая добавка имеет вкус мяса, а при реакции с гексозой или пентозой в присутствии смеси аминокислот создается более насыщенный вкус мясопродукта.

Разработка и реализация средств и способов, снижающих всасывание в желудочно-кишечном тракте и повышающих выведение радионуклидов из организма, является важной мерой, уменьшающей внутреннее облучение человека. Для снижения усвоения радиоизотопов цезия и стронция испытано большое количество веществ так называемого радиопротекторного действия: близкие аналоги (катионы), препараты элеутерококка, женьшеня, лимонника китайского, витамины, флавоноиды, витаминно-аминокислотные комплексы, некоторые микроэлементы, биостимуляторы, коферменты и другие вещества, а также их смеси.

Появились сведения о том, что некоторые белки мясопродуктов обладают способностью снижать при облучении накопление в организме радионуклидов цезия и стронция. К ним относятся соединительнотканные белки и кровесодержащие продукты.

Медико-биологические и биологические исследования на животных и на людях в зоне жесткого радиационного контроля показали, что включение этих продуктов в рационы питания снижает накопление радионуклидов цезия-137 (в 5—6 раз) и стронция-90 (в 2—3 раза). О применимости соединительнотканных белков было сказано выше. В то же время из анализа традиций отрасли известно, что кровь убойных животных целесообразно применять в технологии кровяных колбас, зельцев, гематогена, а также специальных функциональных добавок и продуктов. Гематоген и близкие по свойствам продукты содержат высокую массовую долю полноценных белков, макро- и микроэлементы; хорошая усвояемость делает гематоген и подобные ему продукты очень ценными для питания детей и особенно в зоне жесткого радиационного контроля. Весьма эффективными оказались добавки радиопротекторного действия на основе очищенного гемоглобина крови убойных животных. Например, известна технология добавки, состоящей из предварительно выделенного и очищенного гемоглобина и вина Каберне, богатого физиологически полезными веществами, в соотношении 10 : 1 с добавлением витаминов (тиамина, рибофлавина, ниацина, антианемического витамина B_{12}). Апробация до-

бавки в технологии колбасных изделий доказала не только положительную биологическую роль, но и функционально-технологическую, поскольку улучшала цвет и вкус изделий.

Таким образом, функциональность белков и белковых веществ в производстве новых продуктов и добавок многогранна. Часто они совмещают несколько функций: балансируют аминокислотный состав, увеличивают содержание белков, стабильность системы, придают цветность или вкус одновременно и поэтому могут быть отнесены к полифункциональным. Значение этих добавок особенно велико в производстве детских, диетических, лечебно-профилактических и геронтологических продуктов питания, что делает исследование различных белковых источников в аспекте функционально-технологических свойств чрезвычайно актуальной задачей.

4.5. ФУНКЦИОНАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

4.5.1. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ БЕЛКА В ТЕХНОЛОГИИ НОВЫХ БЕЛКОВЫХ ПРОДУКТОВ

Под *функциональными свойствами* белка принято понимать физико-химические характеристики, определяющие его поведение при переработке в пищевые продукты, а также обеспечивающие желаемые структуру, технологические и потребительские свойства пищевых продуктов. Эта область научных исследований имеет центральное, ключевое значение для развития технологии переработки белка в новые формы пищи. К наиболее важным функциональным свойствам белка относят растворимость и набухание в воде, солевых, щелочных и кислых средах; совместимость с другими компонентами пищевого сырья и продуктов; способность образовывать и стабилизировать дисперсные системы (пены, эмульсии и суспензии), а также гели (студни); адгезионные и реологические свойства белковых систем и др.

Поведение белка в пищевой системе нельзя предсказать на основе сведений о системе и структуре или молекулярных характеристиках белка, получаемых при исследовании его разбавленных растворов. В силу этого функционально-технологические свойства изучают на модельных системах, максимально приближенных к реальному составу сырья. Иначе говоря, функциональные свойства есть комплекс физико-химических характеристик белоксодержащей системы, по составу и условиям исследования моделирующей реальные технологические процессы в переработке сырья для получения продуктов питания. Такой подход позволяет получить практические рекомендации относительно выбора рецептуры перерабатываемых пищевых систем, приемов и режимов переработки данного вида белкового сырья.

Перерабатываемые пищевые системы практически всегда многокомпонентны и подвергаются разнообразным режимам переработки. Большое значение имеет изучение структуры и физико-химических свойств смесей белков с другими белками и полисахаридами. Смешение водных растворов белков, а также белков и полисахаридов приводит к получению различных результатов: получение эмульсий с содержанием макромолекул преимущественно в разных фазах, в одной концентрированной фазе, а также гомогенных стабильных растворов.

В моделировании пищевых систем и готовых продуктов важное значение имеет изучение условий гелеобразования и физико-химических свойств белковых гелей, белков, полисахаридов и их смесей.

Требования к функциональным свойствам белка различаются не только количественно, но и качественно в зависимости от характера процесса переработки белка в те или иные пищевые продукты, что позволяет выбрать процесс и оптимизировать технологию переработки сырья.

Согласно предложенной классификации В. Б. Толстогузова (1987 г.) переработка белка применительно к *технологии новых белковых* продуктов может быть реализована по трем основным направлениям: 1) пищевые продукты (аналоги молока и молочных продуктов, белковые напитки, взбивные изделия); 2) структурные элементы пищевого продукта (волокнистые и пористые текстураты), применяемые при получении аналогов мяса и комбинированных продуктов с высокой долей замены мясного сырья; 3) белковые наполнители гелеобразующей системы (например, аналоги зернистой икры, круп, макарон, в том числе как разбавители). В первом случае белок перерабатывают непосредственно в конечный продукт. При этом структурные функции белка проявляются во всем объеме пищевой системы и функциональные свойства белка определяют физико-химические и потребительские качества готового продукта. Так получают продукты, относительно несложные по составу и структуре, обычно не содержащие значительных количеств небелковых макромолекул. При получении таких продуктов большое значение имеет растворимость в средах заданного состава; способность стабилизировать пены, эмульсии и суспензии; образовывать суспензии, гели, а также реологические свойства.

Во втором случае получают полупродукты — структурные компоненты конечного продукта. Чаще всего это текстураты белка в виде гелей, пен, тиксотропных эмульсий и т. д. Обычно белковые текстураты смешивают со связующим компонентом и переводят смесь в гелеобразное состояние. Так получают аналоги и комбинированные мясные продукты. При этом дополнительно вводят окрашивающие, вкусовые и ароматические вещества в текстурат и связующий компонент. Таким образом, функциональные свойства белковых структурных элементов и связующего должны обеспечить получение пищевого продукта с необходимыми потребительскими качествами.

В третьем случае переработка белка в пищевые системы предполагает использование его в качестве геля, образованного пищевой гелеобразующей системой. К ним относятся мясные фарши, тестовые массы и новые гелеобразующие системы. Так, при получении аналогов зернистой икры используют гели желатина, наполненные казеином или другими белками. Требования к функциональным свойствам белка для этих продуктов сводятся к условию, чтобы белок-наполнитель в минимальной степени воздействовал на механические и другие физико-химические свойства геля. Важнейшим условием, определяющим возможность использования гелей, является обеспечение структурной совместимости наполнителя и гелеобразователя. Под структурной совместимостью понимают возможность размещения макромолекул или дисперсных частиц белка-наполнителя в сетке геля без ее заметного изменения. Для решения вопроса о применимости тех или иных белков в получении различных пищевых продуктов необходимо знать профиль изменения функционально-технологических свойств в зависимости от ряда физико-химических факторов: природы и концентрации белков в системе, температуры, pH, присутствия и концентрации сопутствующих биополимеров и низкомолекулярных веществ.

Зависимости растворимости белка от его состава, структуры, pH, количества и природы солей изучены еще недостаточно, тем более что растворимость белков зависит от способа и режимов их выделения, сушки, хранения. Эти свойства более, чем другие физико-химические характеристики, чувствительны к изменению фракционного состава белка, степени его денатурации, деструкции и модификации. Растворимость определяют прежде других функциональных свойств и широко используют как первичный показатель качества пищевого белка. Она обусловливает реологические и другие физико-химические показатели пищевых систем. Так, повышение растворимости белка благотворно влияет на устойчивость эмульсий и пен, но неблагоприятно для тестообразования.

Для оценки растворимости белка исследуют экстракцию (извлечение с помощью растворителя) или осаждение. В табл. 61 представлены данные по растворимости некоторых пищевых белков.

61. Растворимость растительных белков (% к сумме всего извлеченного азота)

Продукт	Вода	Растворы солей	Щелочи
Чечевичная мука:			
шелушеная	49,2	42,5	8,3
нешелушеная	48,0	43,5	8,5
Соевые продукты	72—94	3—23	3—22

Для рационального использования вторичных ресурсов мясной промышленности, т. е. для получения белка побочных продуктов

переработки скота и птицы и его использования на пищевые цели, представляют интерес данные о способности белковых фракций к растворению (табл. 62).

62. Растворимость фракций белков побочных продуктов переработки скота и птицы (% к массе сырья)

Побочный продукт	Общая	Вода	Растворы солей	Щелочи
Смесь жилок и сухожилий	10,90	0,00	0,00	10,90
Отходы кишечного производства	11,76	0,00	0,06	11,70
Смесь отходов при обработке шкур КРС	10,25	0,00	0,38	9,87
От переработки птицы:				
желудок	21,03	7,40	9,56	4,07
шкурка	18,30	3,10	4,65	10,59
голова	15,43	4,18	3,37	8,12
ноги	17,90	2,16	5,02	10,79
гребень	19,77	2,56	4,93	14,44
сережки	19,44	2,98	3,37	12,79
кишки	13,70	3,10	5,08	5,13
перо	24,60	3,98	4,37	16,89

Как отмечалось выше, функциональные свойства, такие, как растворимость, способность к образованию гелей, эмульсий, пены и др., являются отражением их физико-химических свойств. Всякое изменение среды вокруг белковых молекул, вызывающее изменение их конформации (pH, μ, T), может повлечь за собой модификацию функциональных свойств белков.

Наиболее известно и изучено влияние температуры на белки. Многие виды температурной обработки предусматривают воздействие теплотой — сушку, стерилизацию, кулинарную обработку (варку, обжаривание), вызывающее денатурацию белков, что неотвратимо ведет к резкому изменению функционально-технологических свойств.

4.5.2. БЕЛКИ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Многообразие и уникальность свойств животных белков исторически создали предпосылки для разработки широкого ассортимента ценных продуктов с высокими потребительскими свойствами. Значительную роль в получении пищевых продуктов нового поколения играет *коллаген.*

Уникальность структуры коллагена — одного из наиболее распространенных белков животных тканей — и его свойства набухать и образовывать гели, свариваться с образованием желатина используется в практике изготовления мясных продуктов. Влияние температуры, кислотности среды и других физико-химичес-

ких факторов на свойства коллагена, имеющие функционально-технологическое значение, отражено в соответствующих подразделах гл. 2 настоящего учебника. Оно тесно связано со структурными превращениями белка. Известные функциональные свойства и расширение научной информации о физиологическом действии и биологической ценности коллагена позволили значительно расширить ассортимент мясных продуктов за счет комбинирования коллагена с мышечными белками.

Использование богатых коллагеном вторичных продуктов мясной отрасли для изготовления ливерных колбас, зельцев, мясных студней, суповых наборов, начинок для кулинарных изделий следует признать исторически традиционным. Номенклатура используемого в этих целях коллагенсодержащего сырья включает в основном субпродукты II категории, а также жилки, шкурку, хрящи.

Физико-химическая сущность изменений коллагена в процессе изготовления ливерных колбас состоит в сваривании и гидротермическом распаде с образованием желеобразной структуры. Явление сваривания наблюдается при нагревании коллагена во влажном состоянии до 58—62 °С. Режим сваривания коллагена имеет важное значение в обеспечении кулинарной готовности мяса и повышении пищевой ценности и усвояемости продукта в целом.

В результате сваривания длина коллагеновых волокон уменьшается примерно до 60 % от первоначальной, но их толщина возрастает, поэтому объем волокон в целом увеличивается, их структура разрыхляется. Водосвязывающая способность коллагена при сваривании повышается. Сваривание коллагена влечет за собой изменение и ослабление структуры соединительнотканных образований, в состав которых входит коллаген. Но температура, при которой происходят эти изменения, и сам характер изменений зависят от особенностей строения этих образований, а также от массовой доли в них эластических волокон. При нагревании соединительнотканных образований изменения, вызываемые сариванием, происходят в температурном интервале, верхняя граница которого тем выше, чем сложнее их структура.

Простейшие структуры с параллельным расположением волокон укорачиваются и утолщаются, подобно коллагеновым волокнам и пучкам. Ткани с более сложным строением, характерным переплетением коллагеновых пучков, не только укорачиваются и утолщаются, но и изгибаются и выпучиваются (коробятся) и тем больше, чем сложнее структура коллагеновых образований. Так, при нагревании до 70 °С в течение 1 ч кусок поясничной мышцы укорачивается примерно в 2 раза, однако без заметных изгибов, а кусок полусухожильной мышцы уменьшается всего на 38 %, но при этом значительно деформируется. Степень этих изменений (размеры, величина деформации, прочность) прямо пропорциональна температуре обработки.

Другим направлением использования коллагенсодержащего сырья, основанном на функциональности белка коллагена, является приготовление белкового стабилизатора.

Белковый стабилизатор — продукт, применяемый в производстве вареных и ливерных колбас в количестве 10 % от массы основного сырья с целью повышения влагоудерживающей способности и выхода продукции. В основе использования лежит способность коллагена и продуктов его гидротермического распада к набуханию, что в известной мере компенсирует резкое уменьшение влагоудерживающей способности белков мышечной ткани, входящих в состав саркоплазмы и миофибрилл, в связи с денатурацией при тепловой обработке.

В настоящее время рецептуры ливерных колбас, зельцев, студней значительно расширены в связи с возросшим уровнем знаний в области гистохимии мясных тканей, созданием научно обоснованной теории адекватного питания, объективной необходимостью ресурсосбережения. Основным сырьем служат обработанные субпродукты всех видов скота (межсосковая часть шкур свиней, шквара от вытопки жира, говяжьи и свиные ноги и путовые суставы, рубец, книжки, сычуги, свиные желудки, губы и уши говяжьи, легкие и вымя, селезенка, трахеи, калтык, голова, мясо пищевода и т. д.). Разработан достаточно большой перечень новых рецептур зельцев, студней и холодцов.

В последнее время коллагенсодержащее сырье получило распространение и при производстве вареных и полукопченых колбас. При этом в процессе тепловой обработки мясопродуктов изменения коллагена, вызываемые нагревом в определенных границах, играют положительную роль.

Сваривание повышает усвояемость коллагена и уменьшает прочность соединительной ткани, а следовательно, приводит к снижению жесткости. Вследствие этого улучшается усвояемость в целом. Последующее за свариванием образование глютина способствует этому еще в большей степени, благодаря чему мясо доводится до кулинарной готовности. Глютин, переходя в водный раствор вместе с другими растворимыми компонентами мяса, образует питательный бульон. Вместе с тем разрушение соединительной ткани, вызываемое превращением коллагена, приводит в конечном счете к большему или меньшему разрушению структуры мяса в целом. Если степень ее разрушения слишком велика, мясо разволокняется вследствие нарушения связи между пучками мышечных волокон, объединяемых соединительнотканными прослойками. По данным Института питания Академии медицинских наук, состояние кулинарной готовности достигается, когда распадается 20—45 % коллагена соединительной ткани.

С открытием роли коллагена как аналога пищевого волокна в отечественной промышленности накоплен и оправдан опыт рационального использования сырья, когда до 25—30 % коллагенсо-

ержащих тканей вводят в рецептуру при целенаправленной тер-ической обработке без снижения качественных показателей и с величением биологической ценности продукта.

Известны и используются рецептуры колбас, мясных хлебов, ачинок, ветчинных изделий, паштетов, паст, в том числе для дет-кого питания, на основе субпродуктов II категории и продуктов ереработки птицы.

Однако следует подчеркнуть, что возможности коллагенсодержа-щего сырья в получении мясных продуктов кулинарной готовности не исчерпаны. Они могут быть расширены за счет: 1) привлечения вторичных продуктов переработки птицы; 2) более глубокой предва-рительной обработки сырья вплоть до выделения чистых ингредиен-тов; 3) конверсии белков упроченной структуры; 4) модификации химического состава.

Применительно к технологии традиционных мясных продук-тов, основанной на свойствах высокоценных белков, следует от-метить, что мясной фарш — сложная гетерогенная система, функ-циональные свойства которой зависят от соотношения используе-мых тканей, содержания в них специфических белков, жиров, воды, морфологических компонентов.

Как отмечено в гл. 2, *мышечная ткань* состоит из комплекса белков, имеющих структурные отличия. Функциональные свой-ства совокупности мышечных белков определяют эффективность образования мясных эмульсий при получении мясопродуктов. От количественного содержания белка в системе, его качественного состава и условий среды зависят степень стабильности получае-мых мясных систем, уровень водосвязывающей, жиропоглощаю-щей и эмульгирующей способности, структурно-механические и органолептические характеристики.

Со свойствами белков связаны: гелеобразование (взаимодей-ствие белок—белок); набухание, водосвязывающая способность, растворимость (взаимодействие белок—вода); жиропоглощающая и жироудерживающая способность (белок—липиды), а также по-верхностно-активные свойства (образование и стабилизация пен и эмульсий).

При выработке мясных изделий на основе мышечной ткани большое значение имеет гелеобразование. Перевод пищевых сис-тем в гелеобразное состояние осуществляют, как правило, с помо-щью нагрева или охлаждения (термотропные гели), изменения ионного состава либо путем концентрирования жидких растворов. Наибольшее распространение получило нагревание, так как с его помощью можно достигнуть кулинарной готовности.

На характер взаимодействия белок—вода оказывают влияние растворимость белковых систем, концентрация, вид, состав белка, степень нарушения нативной конформации, глубина денатурацион-ных превращений, наличие и концентрация солей в системе. Знание и направленное применение особенностей связывания

влаги различным белоксодержащим сырьем позволяет прогнозировать и регулировать выход продукта, уровень потерь влаги при термообработке.

Наличие большого количества гидрофильных и гидрофобных групп в белках обусловливает ориентацию полярных групп к воде, а неполярных — к маслу (жиру), в результате чего образуется межфазный адсорбционный слой. Эластические и механические свойства этого слоя определяют стабильность мясных эмульсий и, как следствие, качество мясных изделий.

Белки мышечной ткани обладают способностью взаимодействовать между собой и с другими компонентами ткани, связывать влагу, эмульгировать жиры. Введение поваренной соли и низкомолекулярных фосфатов оказывает положительное влияние на проявление функционально-технологических свойств белков.

В мясной эмульсии, возникающей в результате интенсивного механического измельчения тканей, образуемая дисперсная система состоит из дисперсной фазы — мицелл и жировых частиц различных размеров и из дисперсионной среды — раствора белков и низкомолекулярных веществ.

В классическом определении под *эмульсией* понимают коллоидные дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой.

В мясной эмульсии белок и вода образуют матрицу, которая окружает жир, т. е., иначе говоря, сырой колбасный фарш — это эмульсия жира в воде, при этом солерастворимые белки служат стабилизаторами эмульсии (рис. 71).

Подобного рода мясные эмульсии относят к коагуляционным структурам, частицы которых связаны силами межмолекулярного взаимодействия в единую пространственную сетку (каркас).

При последующем термическом воздействии в результате взаимодействия денатурирующих при нагреве белков в процессе денатурации возникает пространственный каркас — термотропный гель, прочность которого зависит от количества и степени взаимодействия миофибриллярных белков. Основная роль в процессе

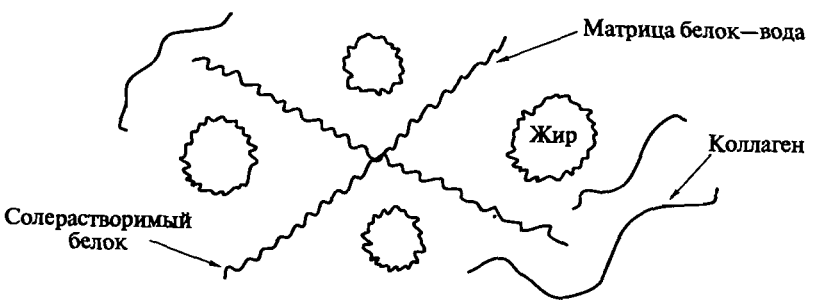


Рис. 71. Схематическое изображение мясной эмульсии

формирования сетки и геля принадлежит миозину, однако актин и другие белки также могут образовывать гель как индивидуально, так и в присутствии других белков.

Роль саркоплазматических белков в образовании геля миозина несущественна; напротив, содержащиеся в этой фракции ферменты (протеазы и фосфатазы), инактивируемые при температурах более 60 °С, способствуют деградации структурообразующих белков и снижению прочности геля.

Способность мясного сырья поглощать и удерживать влагу определяется гидрофильными свойствами белков мышечного волокна, в частности миозином, актином и в некоторой степени тропомиозином, на поверхности молекул которых имеются полярные группы, способные взаимодействовать с диполями воды. Количество присоединенной воды или величина водосвязывающей способности в тонкоизмельченном мясном сырье в основном обусловлено числом гидрофильных центров у белков, что, в свою очередь, зависит от формы белка (глобулярные либо фибриллярные), его состояния и количества, pH среды, степени развития посмертных превращений белков (образование актомиозинового комплекса, сопровождающееся блокированием полярных групп, и резкое снижение водосвязывающей и эмульгирующей способности), наличия нейтральных солей, влияния температуры среды и степени изменения мышечной ткани.

Функционально-технологические свойства (ФТС) белков можно улучшить с помощью пищевых добавок: натриевых солей фосфорных кислот; веществ, не влияющих на степень гидратации мышечных белков, но хорошо связывающих воду (как правило, после термообработки), к которым относятся крахмал, пшеничная мука, желатин, белковый стабилизатор из свиной шкурки; веществ белкового происхождения (соевый изолят, казеинат натрия, сухое молоко, кровь и ее фракции), обеспечивающих повышение как концентрации растворимых белков в системе, так и пищевой ценности готовых мясных изделий.

Эмульгирующие свойства мышечных белков уменьшаются в ряду миозин—актомиозин—саркоплазматические белки—актин.

Максимальная эмульгирующая емкость саркоплазматических белков проявляется при pH 5,2, миозина и актомиозина — при pH 6—8, т. е. в интервале, характерном для большинства мясопродуктов. Увеличение ионной силы за счет введения поваренной соли способствует росту эмульгирующей емкости саркоплазматических белков при указанном pH, миофибриллярных — в интервале pH 5—6.

Свойства получаемых мясных эмульсий зависят не только от ФТС индивидуальных белков, но и от соотношения в системе солерастворимых белков и жира. Эмульгирующая способность белка ограничена, поэтому наиболее рациональным соотношением жир : белок в гомогенизированных фаршах является диапазон от

0,6 : 1 до 0,8 : 1. В отечественной практике принято считать оптимумом соотношение белок : жир : вода, равное 1 : 0,8 : (3—5).

Принимая во внимание специфичность свойств нативного коллагена, его низкую набухаемость в воде, плохую растворимость и эмульгируемость, в практике колбасного производства данные виды коллагенсодержащего сырья, как правило, применяют при выработке низкосортных мясопродуктов, причем сырье подвергают предварительной термообработке, что обеспечивает как улучшение его функционально-технологических свойств, так и санитарного состояния. При этом уровень водосвязывающей способности коллагена соединительной ткани в большинстве видов субпродуктов возрастает параллельно увеличению продолжительности и температуры влажного нагрева (за исключением паренхимы легких и селезенки), тогда как степень жиропоглощаемости сырья обусловлена в основном связыванием жира системой микропор и капилляров.

Вследствие ограниченного содержания солерастворимых мышечных белков (мясо говяжьих и свиных голов, калтык, мясо пищевода) эмульгирующая способность большинства видов сырых субпродуктов II категории является низкой и приготовление эмульсий на их основе возможно лишь при условии дополнительного введения в фарш либо белоксодержащих компонентов (соевый изолят, казеинат натрия, сухое молоко, яичный белок и т. д.), либо мясного сырья с повышенной эмульгирующей способностью (мышечная ткань, печень).

Как уже отмечалось в гл. 2, по биологической ценности одно из первых мест среди белоксодержащих биообъектов принадлежит протеинам крови. Протеины крови неравноценны по аминокислотному составу: плазма крови благодаря присутствию в ней фибриногена, являющегося полноценным белком, отличается от гемоглобина более высоким содержанием таких незаменимых аминокислот, как триптофан, метионин, и наличием изолейцина, который отсутствует в составе гемоглобина.

Цельную кровь применяют как основное сырье для производства колбас, зельцев, консервов и других продуктов питания, а также в качестве аддитива, придающего традиционный цвет изделиям при использовании в них белковых препаратов (0,6—1,0 %); с этой же целью применяют препарат гемоглобина или смесь форменных элементов после гидратации в воде (1 : 1).

По сравнению с другими видами белоксодержащего сырья цельная кровь используется недостаточно широко вследствие наличия специфических цвета и вкуса, модифицирующих органолептические характеристики готовых изделий. В настоящее время ведутся исследования по осветлению крови, однако по ряду причин предложенные способы не нашли практического применения в промышленности.

Функционально-технологические свойства крови и ее фракций (плазмы, сыворотки) в первую очередь зависят от их белкового со-

става. Цельная кровь содержит около 150 протеинов с различными физико-химическими свойствами, преобладающими из которых являются белки форменных элементов, альбумины, глобулины и фибриноген.

В связи с этим на базе цельной крови целесообразно готовить эмульсии, предназначенные для введения в рецептуры мясопродуктов и обеспечивающие повышение стабильности мясных систем, пищевой ценности и выхода, улучшение органолептических показателей и структурно-механических свойств. В качестве белкового препарата наиболее целесообразно применять соевый изолят либо казеинат натрия. Уровень введения эмульсий, приготовленных на основе цельной крови, в мясные системы может составлять до 30—40 % массы основного сырья.

Белки *плазмы крови* обладают уникальным комплексом ФТС. Альбумины легко взаимодействуют с другими белками, могут быть связаны с липидами и углеводами, имеют высокую водосвязывающую и пенообразующую способность.

Глобулины — хорошие эмульгаторы.

Фибриноген имеет выраженную гелеобразующую способность: он переходит в фибрин под воздействием ряда факторов (сдвиг pH к изоточке, введение ионов Ca^{2+} в плазму) и образует пространственный каркас.

Эти свойства фибриногена можно использовать при получении многокомпонентных белоксодержащих смесей, включающих плазму крови (ПК), гелеподобных текстуратов, а также в процессе вторичного структурообразования мясных эмульсий при производстве вареных колбасных изделий.

Все белки плазмы характеризуются хорошей растворимостью и, как следствие, высокой водосвязывающей и эмульгирующей способностью: при нагревании они образуют гели. Введение поваренной соли оказывает отрицательное влияние на стабильность эмульсий на базе плазмы крови при pH 7,0. Важнейшим свойством плазмы является ее способность к образованию гелей при тепловой обработке, причем прочность гелей и их водосвязывающая способность зависят от концентрации белков в системе, величины pH, присутствия солей, температуры и продолжительности нагревания.

Введение в плазму неплазменных белков (яичный альбумин, соевый изолят, казеинат натрия) существенно увеличивает как прочность гелей, так и их водо- и жиропоглощающую способность после термообработки.

В зависимости от состояния плазмы крови и условий первичной обработки состав и ее функционально-технологические свойства и соответственно область использования могут изменяться.

Систематизация имеющихся в настоящее время данных по переработке плазмы крови позволяет оценить как перспективные основные современные подходы к реализации биологического и

функционально-технологического потенциала белкового компонента плазмы крови при производстве пищевых продуктов.

Одним из путей технологического использования плазмы крови является ее применение в жидком стабилизированном виде (а также после охлаждения и замораживания) с относительно невысоким содержанием белка и сохраненными нативными функционально-технологическими свойствами.

В этом случае белки плазмы крови характеризуются высоким уровнем водосвязывающей способности (ВСС) и эмульгирования, что обусловлено наличием в ней водорастворимых белков, способных образовывать гели при нагреве. Совокупность этих свойств позволяет широко использовать плазму не только как компонент, балансирующий общий химический состав готовых изделий, но и как функциональную добавку при производстве эмульгированных мясопродуктов с высоким конечным влагосодержанием — вареных колбас, сосисок, сарделек, рубленых полуфабрикатов, фаршевых консервов, ветчинных изделий.

Незаменима плазма крови при изготовлении белково-жировых эмульсий, многокомпонентных белковых систем с заданным составом и функционально-технологическими свойствами, структурированных белковых препаратов.

Концентрирование плазмы крови методами сушки, ультрафильтрации и криогенным способом позволяет существенно повысить содержание белка, приводит к некоторой модификации ФТС препарата.

Структурирование плазмы крови путем рекальцинирования существенно расширяет возможности ее технологического использования. Перевод плазмы крови и многокомпонентных систем на ее основе в гель-форму позволяет получать структурные матрицы, имитирующие природные биообъекты по внешнему виду, составу и свойствам, создает предпосылки для регулирования ФТС, обеспечивает вовлечение в процесс производства низкосортного сырья, дает возможность с новых позиций подойти к решению вопроса разработки новых видов пищевых продуктов. Особенно эффективно комплексное использование плазмы крови и белковых препаратов (соевые изоляты, казеинат натрия и т. д.).

Структурированные формы плазмы крови применяют при производстве вареных колбас, рубленых полуфабрикатов, ветчины в оболочке, полукопченых и ливерных колбас, паштетов, фаршевых консервов, текстурированных наполнителей и аналогов мясопродуктов.

Яйцо и яйцепродукты (меланж, желток и белок яйца, яичный порошок) используют в колбасно-консервном производстве в основном с целью улучшения функционально-технологических свойств мясных систем и в меньшей степени — для повышения пищевой и биологической ценности изделий.

Белок яйца обладает высокой растворимостью, пено- и гелеобразующими свойствами, имеет хорошие адгезионные характеристики, повышает стабильность и вязкость эмульсий. Протеины яичного белка способны связывать катионы и взаимодействовать с детергентами, что повышает их термостабильность; взаимодействию белков с ионами способствуют низкие концентрации поваренной соли.

Основной белок яйца — овоальбумин — образует гели и эмульсии как самостоятельно, так и с альбуминами сыворотки крови, липопротеином и лизоцимом.

Белки яичного желтка также обладают высокой эмульгирующей и гелеобразующей способностью; при этом повышение температуры (75—100 °С) и времени выдержки (10—15 мин), увеличение уровня pH (с 5 до 9) и концентрации поваренной соли способствуют повышению прочности гелей. Несмотря на то что использование яйцепродуктов в рецептурах мясных изделий способствует улучшению функционально-технологических свойств последних, количественные пределы введения цельного яйца (меланжа) ограничены 1—4 % не только из-за модифицирующего действия на органолептические характеристики (цвет, консистенция) готовых изделий, но и из-за высокой стоимости яичного белка.

Молоко — сложная полидисперсная система, фазы которой находятся в ионно-молекулярном состоянии (фаза истинного раствора), в виде коллоидных (коллоидная фаза) и грубодисперсных частиц различной величины (фаза эмульсии). Однако провести строгую границу между дисперсными фазами и дисперсионной средой молока нельзя, так как водные растворы одних веществ являются дисперсионной средой для других.

В виде раствора (истинного или ионно- либо молекулярно-дисперсного) в молоке (молочной сыворотке) содержатся соли кальция, натрия, калия, магния, молочный сахар, а также водорастворимые витамины, небелковые азотистые соединения, органические кислоты, альдегиды и др.

В коллоидном и дисперсном состоянии в молоке находятся сывороточные белки, казеин и бóльшая часть фосфатов кальция. Казеин в молоке содержится в виде мономеров (растворимый казеин) и в форме полимеров (субмицеллярный и мицеллярный казеин). Мицеллы казеина обладают свойствами гидрофильного золя, который при определенных условиях (изменение pH, нагревание, присутствие солей) может перейти в гель.

Коллоидный фосфат кальция малорастворим в воде и в молоке образует типичную малоустойчивую коллоидную систему с гидрофобной дисперсной фазой. Его растворимость связана с наличием казеина, который вместе с ним входит в структуру мицелл. Таким образом, мицеллы казеина представляют собой коллоидную фазу смешанного состава, обладающую свойствами гидрофильного и гидрофобного золя.

В свежем молоке мицеллы казеина обладают относительной устойчивостью и не коагулируют при механической обработке и нагревании до высоких температур. Снижение их устойчивости и коагуляция возникают лишь при понижении pH, повышении концентрации ионов кальция, внесении сычужного фермента и влиянии других факторов.

Факторы устойчивости и коагуляции казеина представляют большой практический интерес, так как связаны с получением продуктов требуемых потребительских свойств.

Механизм коагуляции казеина под действием кислотности и сычужного фермента, используемых в практике переработки молока и получения различных продуктов (кефира, сыра, творога и т. д.) для придания нужной структуры, представлен в гл. 2.

Главную роль в агрегировании казеиновых мицелл при нагревании играет кальций, т. е. при нагревании происходит кальций-индуцированное осаждение казеина. Предполагается, что в процессе нагревания кальций осаждается на поверхности мицелл в форме ионов Ca^{2+} или образующегося коллоидного фосфата кальция, которые участвуют в образовании связей с соседними мицеллами, что приводит к агрегированию и осаждению казеина. Дополнительное агрегирующее действие на казеин могут оказывать взаимодействующие с ним денатурированные сывороточные белки и продукты взаимодействия аминокислот (пептидов) с восстанавливающими сахарами (реакция Майяра), при этом содержащийся в молоке коллоидный фосфат кальция особого значения не имеет.

Высокотемпературная коагуляция (термокальциевая и термокислотная) белков молока получила широкое распространение при производстве копреципитатов, представляющих собой концентраты молочных белков.

Изменения структуры и функциональных свойств белков молока зависят от способов его обработки. Например, при сгущении и сушке продолжаются изменения структуры белков, начавшиеся при предварительной тепловой обработке. При этом дестабилизирующее и агрегирующее действие сравнительно высоких температур на белки молока при постоянно возрастающей концентрации белковой фазы явно прогрессирует. В процессе сгущения и сушки молока увеличивается молекулярная масса и средний диаметр казеиновых частиц, т. е. снижается дисперсность казеина, что приводит впоследствии к образованию структурированной системы. Агрегированию казеиновых мицелл способствуют и сывороточные белки, степень денатурации которых в процессе сгущения увеличивается; при этом молекулы белка меняют форму и соединяются в нитевидные агрегаты. Предупреждение коагуляции казеина во время сгущения молока и последующей его пастеризации сводится к выделению или снижению в молочной смеси избыточного количества ионизированного кальция. Процессы структурирова-

ния казеиновых мицелл в значительной степени действуют на скорость сычужного свертывания и формирования сгустков в технологии сыров. При сгущении некоторые продукты реакции Майяра могут образовывать перекрестные связи между полипептидными цепями белка и вызывать его полимеризацию, а затем загустевание сгущенного молока и стерилизованных консервов.

В процессе гомогенизации также могут меняться форма и структура казеиновых мицелл. Последние приобретают неровные края, их поверхность как бы разрыхляется, обнаруживаются гидрофобные участки, при этом происходит как диспергирование, так и агрегирование частиц, что ограничивает функциональность белковых систем в целом. Аналогичные эффекты возникают при концентрировании молочных белков методами ультрафильтрации.

Молочные продукты используют как в свежем виде (цельное молоко, обезжиренное молоко, сливки, молочная сыворотка), так и в концентрированном (сухое цельное и обезжиренное молоко, концентраты сывороточных белков, альбумин молочный пищевой, пищевой казеин, казеинат натрия). Большинство из них содержат водорастворимые белки, имеют высокую водосвязывающую, эмульгирующую, пенообразующую способность.

В перерабатывающих отраслях наибольшее распространение получили сухое цельное молоко (СЦМ) и сухое обезжиренное молоко (СОМ), сухой белковый концентрат из подсырной сыворотки (СБК) и казеинат натрия. Первые три препарата близки по составу, обладают выраженной эмульгирующей способностью, при нагревании образуют гели, прочность которых возрастает в присутствии поваренной соли. Казеинат натрия отличается повышенным содержанием белка, высокой водосвязывающей и эмульгирующей способностью, хорошо растворяется при pH 7,0, устойчив при хранении, прост в применении. Он не способен образовывать гели. Натуральные (жидкие) молочно-белковые компоненты применяют в процессе изготовления, например, мясных эмульсий, а сухие компоненты и концентраты вводят с водой при их гидратации и после набухания используют в виде суспензий, дисперсий, подготовленных эмульсий, гелеобразных форм.

Следует заметить, что роль белков и белковых веществ в технологии пищевых продуктов не ограничивается структурообразованием, многие из них участвуют в формировании вкуса, аромата и цвета, что особенно проявляется при хранении, термообработке и созревании сырья и связано с исходными свойствами белковых систем.

Естественная окраска мяса, например, обусловлена наличием в мышечной ткани миоглобина (Mb) и гемоглобина (Hb) — природных пигментов, свойства которых описаны в гл. 2. Благодаря высокой реакционной способности в окислительно-восстановительных процессах эти белки придают окраску (от ярко-красной до

коричневой) свежему мясу и мясным продуктам: цветность мясопродуктов зависит от их содержания и степени окисления. Пигменты мяса на 90 % представлены миоглобином и на 10 % гемоглобином.

При посоле мяса в присутствии нитратов и нитритов миоглобин мышечной ткани приобретает розово-красную окраску, обусловленную образованием нитрозомиоглобина (NO-Mb).

Нитрит натрия как соль слабой кислоты и сильного основания гидролизуется водой, затем неустойчивая азотистая кислота распадается, при этом монооксид азота NO взаимодействует с Mb:

$$NaNO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + Na^+ + OH^-$$

$$2HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$$

$$Mb + NO \rightarrow MbNO$$

Механизм образования цвета соленого мяса весьма сложен. На практике при переработке мяса и получении мясопродуктов получают смесь пигментов, состоящих примерно в равных массовых долях из Mb-NO и Met-Mb по схеме

$$2HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$$

$$NO + NO_2 + H_2O + 4\text{Met-Mb} \rightleftarrows 2\text{NO-Mb} + 2\text{Met-Mb}$$

Присутствие кислорода, света, низкие значения pH среды (ниже 5,6) вызывают в соленом и термообработанном мясе окисление Mb-NO с образованием Met-Mb, который, подвергаясь дальнейшему окислению, вызывает обесцвечивание с появлением зеленоватых или желтоватых пятен. Особенно это характерно для вареных мясопродуктов и связано с рядом причин: образование Met-Mb, разрушение порфиринового кольца, образование перекиси водорода, азотистой кислоты, которые вызывают окислительные разрушения гемовых пигментов до зеленых биливердиновых пигментов и других производных, характеристика которых приведена в настоящей главе. В целом цветообразование в мясных продуктах зависит от ряда факторов: количества и соотношения форм миоглобина; содержания нитрита и равномерности его распределения; физико-химических факторов (температуры среды, наличия ускорителей посола, кислорода, света, pH, денитрифицирующей микрофлоры, скорости нагрева при технологической обработке и т. д.).

Реакция Майяра — одна из наиболее характерных для пищевых систем, подвергнутых тепловой обработке при высоких температурах. Она заключается во взаимодействии аминокислот с восстанавливающими сахарами.

Однако следует отметить, что реакция Майяра является причиной некоторого снижения биологической ценности пищевых продуктов из-за того, что образовавшиеся продукты слабо перевари-

ваются и усваиваются организмом, а также из-за опасности снижения доли незаменимых аминокислот.

Участие белковых веществ в образовании вкуса и аромата наиболее отчетливо проявляется при созревании пищевых систем, когда под действием автолитических процессов происходит их гидролиз с накоплением специфических продуктов — пептидов и аминокислот, обладающих сладостью или горечью. Однако отчетливо вкус проявляется при тепловой обработке. Скорость формирования вкуса мясных продуктов, например, зависит от температуры и сопряжена со скоростью деградации высокомолекулярных веществ мышечной ткани, особенно белков. В первый период созревания, когда развиваются агрегационные взаимодействия и наступает окоченение, вкус и аромат минимальны. С нарастанием протеолитической активности катепсинов внутри клетки и в связи с деструкцией белков во втором периоде созревания нарастают низкомолекулярные продукты гидролиза — аминокислоты и пептиды. Накопление продуктов распада белков достаточно отчетливо отмечается после 48 ч и достигает максимума на 5—7-е сутки. Именно в это время интенсифицируется образование вкуса и аромата, которое достигает максимума на 10—14-е сутки при низких положительных температурах хранения.

Основными компонентами при формировании вкуса и аромата являются аминокислоты и амиды: гистидин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты, глутамин, глицин, треонин, фенилаланин, лейцин и др. Эти вещества образуются и накапливаются в процессе автолиза при распаде белков, а также пептидов, относящихся к экстрактивным веществам мышечной ткани (глутатион, карнозин, ансерин), и придают вкус мясному бульону.

Аминокислоты и пептиды оказывают выраженное влияние на вкус и аромат молочных продуктов (сыра, творога, кисломолочных продуктов). Так, например, сладкий вкус проявляют аланин, глицин, пролин; горьковатый — лейцин, фенилаланин. Установлено, что некоторые фракции низкомолекулярных пептидов придают продукту горьковатый вкус. В формировании вкуса и аромата пищевых продуктов принимают участие и другие органические вещества: углеводы и их производные, нуклеотиды и продукты их распада, продукты превращения жиров, фосфорорганических соединений.

При разработке и применении растительных белковых препаратов в технологии биологически полноценных продуктов особый интерес представляют результаты научных исследований функционально-технологических свойств белков различных растений, сведения о которых, к сожалению, весьма ограниченны.

Влияние температуры хорошо изучено на примере белков сои. Было установлено, что обработка паром вызывает сильное снижение растворимости белков после нескольких минут прогревания (рис. 72).

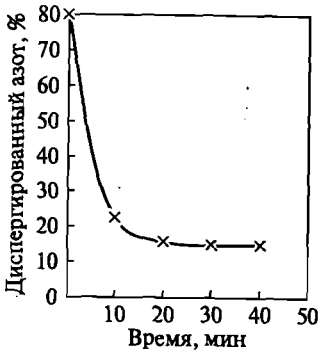


Рис. 72. Диспергируемость азота соевого шрота в воде в зависимости от продолжительности нагревания при 100 °С

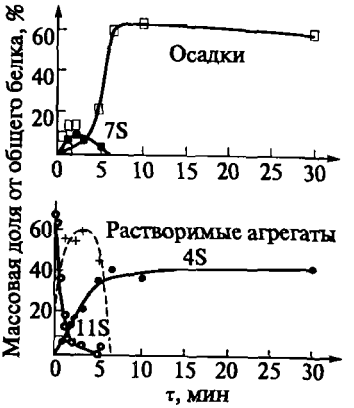


Рис. 73. Изменение состояния ассоциации 11S-белка в зависимости от продолжительности нагревания при 100 °С

При исследовании глицинина установлено, что 11S-глобулин сои, начиная с температуры 55 °С теряет растворимость; этот процесс ускоряется при нагреве выше 70 °С, интенсивное выпадение осадка фиксируется при 90 °С. Под воздействием нагрева до 100 °С 11S-глобулин полностью исчезает менее чем за 5 мин — образуются растворимые агрегаты [(80—100)S], которые продолжают укрупняться, становясь нерастворимыми (рис. 73). Соответственно образуется растворимая фракция, состоящая из двух семейств субъединиц с коэффициентами седиментации (3—4)S и 7S.

Предполагаемая схема денатурации представлена на рис. 74.

Температура денатурации двух основных глобулинов сои (11S, 7S) зависит от pH. Отмечено, что температура максимальной денатурации достигается при pH 5 в дистиллированной воде. Внесение соли (0,2 моль/дм^3) уменьшает разницу между значениями температуры денатурации при крайних показателях pH. В солевой среде денатурация имеет тенденцию к повышению.

7S-Глобулин сои, еще растворимый после прогрева при 100 °С в течение 30 мин, осаждается на 50 % после этой же обработки, если она происходит в присутствии фракции 11S.

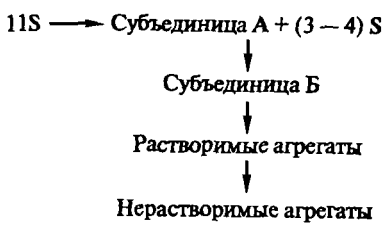


Рис. 74. Схема денатурации белков сои

Адсорбция (удержание) воды в пищевых продуктах — сложное явление. Можно считать, что понятие адсорбции относится к связыванию первых слоев молекул воды на уровне гидрофильных групп белков. Под *адсорбцией* понимают наличие воды вокруг макромолекул, подвергающихся действию силового поля в непосредственной близости от них. *Адсорбция воды* — результат эффекта связывания посредством водородной связи последовательных слоев молекул воды с первым слоем, адсорбированным преимущественно на гидрофильных участках белка.

Схема постадийного связывания воды (по П. М. Шу и Ц. В. Морру) показана на рис. 75. Эта схема показывает последовательность гидратации белков за счет адсорбции. Сначала формируется молекулярный (мономолекулярный) слой воды, а затем адсорбция последовательных слоев молекул воды дает многослойную гидратную оболочку. В результате такой «конденсации» воды, а также удерживания воды в текстуре за счет капиллярности наблюдается разбухание белков, приводящее к увеличению объема их частиц.

Водоудерживающая способность (ВУС), как и растворимость, зависит от степени взаимодействия как белков с водой, так и белка с белком и в связи с этим от конформации (специфической пространственной структуры) и степени денатурации белка. Поэтому тепловая обработка оказывает сильное воздействие на водоудерживающую способность белков. Теоретически этот вопрос изучен еще недостаточно. Показано, что характеристики адсорбции воды тесно коррелируют с растворимостью. ВУС достигает максимума при показателе растворимости азота, равном 70 %.

Степень гидратации белков в момент термического воздействия является важным параметром. Показано, что температура денатурации белков снижается при уменьшении активности воды. Установлено, что сухая обработка изолята обыкновенной фасоли слабо изменяет его изотерму сорбции, а во влажном состоянии, когда активность воды выше 0,8, повышается сорбционная способность, что особенно важно для сушки продуктов. Изоляты —

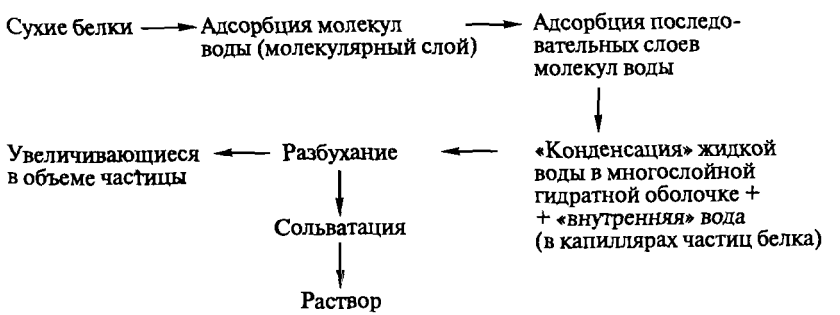


Рис. 75. Схема последовательного связывания воды растительными белками

выделенные из продукта белки, высушенные на обогреваемом вальце, имеют более высокую водоудерживающую способность (ВУС), чем тонкоизмельченные продукты. То же характерно и для сои. Концентраты бобовых имеют ВУС, равную 0, при температуре 85 °С на выходе из распылителя-измельчителя, при температуре 140 °С этот показатель составляет 428 %. Такое повышение ВУС объясняется увеличением количества воды, удерживаемой совокупностью капилляров в сетке, образующейся белками, потерявшими растворимость вследствие тепловой обработки. Сушка оказывает сильное влияние на ВУС, особенно в изолятах. Регулируя режимы сушки, можно достичь точно заданной степени денатурации белков, а следовательно, и гидратации белков.

Растительные белки способны загустевать и образовывать гели по схеме, приведенной на рис. 76. Под воздействием тепловой обработки (80 °С, 30 мин) белки сои в диспергированной форме с массовой долей 10 % образуют прогель, который характеризуется повышенной вязкостью и при охлаждении до 40 °С в течение 1 ч превращается в гель. Прогель переходит в метазоль при чрезмерном нагреве или перегреве (125 °С) с эффектом химической деградации белков.

На примере белков сои (11S и 7S) показано, что тепловая обработка, начиная с 70 °С, вызывает образование гидрофобных связей, которым благоприятствует повышение температуры. Это инициирует образование трехмерной белковой сетки, которая в процессе охлаждения стабилизируется водородными и ионными связями, активизируемыми понижением температуры. Повышение вязкости в процессе охлаждения свидетельствует о значительной роли этих связей в структуре геля. В то же время обратимость преобразования прогель $\rightleftarrows$ гель указывает на то, что эти связи преобладают над ковалентными связями, хотя все же образование дисульфидных связей путем SH/S-S-обмена вносит вклад в механизм гелеобразования.

Механизм влияния тепловых обработок на растворимость белков сои представлена на схеме, учитывающей поведение гелеобразующих и коагулирующих белков (рис. 77).

В соответствии с этим механизмом при прогреве белкового раствора он становится либо непрозрачным (мутным), либо прозрачным.

Если раствор непрозрачный, то в нем образуются агрегаты или коагулят, и соответственно тогда речь идет о растворе со слабой концентрацией белков с низкой молекулярной массой или с боль-



Рис. 76. Стадии образования гелей растительнымн белками



Рис. 77. Влияние тепловой обработки на образование гелей

шой концентрацией высокомолекулярных белков. И наоборот, когда белковый раствор становится прозрачным, он остается или затем превращается в гель.

Можно выделить три типа геля применительно к изолятам соевого белка: мягкий (температура прогрева ниже 50 °С), твердый, прочный (температура 60—110 °С), непрочный, слабый (температура 110 °С). Прочные гели обладают пористой структурой с порами размером 10—20 мкм, стенки которых образованы тонкими и компактными пленками.

У мягких гелей (40 °С) пористая структура оформлена не полностью, у слабых (110 °С) она частично разрушена. На характер гелей оказывают влияние pH и ионная сила μ. Наибольшая вязкость отмечается при нейтральном или слегка щелочном pH, а также в присутствии некоторых анионов (SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, SCN^-).

Изучено также влияние температуры на вязкость и упругость. Растяжимость клейковины, например, увеличивается при увеличении продолжительности тепловой обработки и повышении температуры применительно и к мягким, и к твердым сортам пшеницы.

В случае мягкой и твердой пшеницы сжимаемость клейковины уменьшается с увеличением продолжительности прогрева при 100 °С, а упругость достигает максимума.

Установлено, что термическая денатурация, которая всегда сопровождается повышением гидрофобности поверхности макромолекул, как правило, не улучшает эмульгирующие свойства. Для каждого белка необходимо подбирать оптимальные параметры тепловой обработки (продолжительность, температура, pH, μ) с целью достижения технологического эффекта. Показано, что при pH 5 эмульгирующая способность минимальна при температуре около 40 °С и увеличивается по мере повышения температуры до 90 °С. Напротив, при pH 7 она равномерно падает с повышением температуры. Способность 11S- и 7S-глобулинов сои образовы-

вать эмульсии мало изменяется под действием тепловой обработки в течение 5 мин, если температура ниже 80 °С. При повышении температуры более 80 °С эта способность быстро снижается.

Пенообразующая способность белков изучена недостаточно. Тепловая обработка диспергированной системы с массовой долей белков сои 1 % позволяет одновременно увеличивать объем пены и повышать ее стабильность. Можно полагать, что при повышении гидрофобности поверхности белков тепловой обработкой можно улучшить пенообразующие свойства за счет снижения растворимости белков и повышения их вязкости. Однако физическая сущность этого явления подробно не изучена.

В производстве традиционных мясных продуктов функционально-технологические свойства белков также определяют структуру и органолептические показатели готовых продуктов.

4.6. БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВЫХ БЕЛКОВ

Развитие науки о питании невозможно без опережающего развития фундаментальных исследований по биохимии и физиологии питания, лежащих в основе разработки норм физиологических потребностей в пищевых веществах и энергии, а также токсикологических исследований, включающих расшифровку путей метаболизма, биотрансформации и механизмов действия наиболее опасных и распространенных примесей в пище.

Одним из важных показателей качества пищевых продуктов является их безвредность для организма человека. В современных сложных экологических условиях особое внимание уделяют контролю за содержанием в пищевых продуктах таких вредных веществ, как пестициды, нитраты, токсические минеральные элементы, радионуклиды и др., внедренному в систему сертификации на территории РФ. Кроме перечисленных выше веществ в пищевых продуктах контролируют уровень содержания тяжелых металлов, к которым относятся свинец, кадмий, ртуть, медь, цинк, железо, олово. Пищевые продукты могут загрязняться остатками различных лекарственных средств, применяемых для лечения и профилактики заболеваний животных, ускорения их роста, улучшения качества и сохранности кормов. Особенно нежелательно загрязнение пищевых продуктов такими сильнодействующими препаратами, как антибиотики, гормоны, сульфаниламиды и нитрофураны. Рекомендуется строго нормировать применение различных добавок.

Определенную опасность представляют микробы. Применительно к белковым продуктам следует прежде всего отметить их высокий питательный статус. Как было отмечено ранее (гл. 1, 2, 4), недостаточность белкового питания вызывает ряд заболеваний и представляет смертельную опасность. Проблему безопасности питания не ассоциируют с избыточным приемом естественных ис-

точников белка, кроме случаев повышенной чувствительности или аллергических реакций. Также и избыточный прием отдельных аминокислот редко связан с последующими отрицательными последствиями. Вместе с тем разнообразие белковых продуктов может легко привести к потреблению белков в количествах, значительно превышающих суточную потребность. Обычно симптомы интоксикации при этом не обнаруживаются, однако исследования на животных выявили гипертрофию печени и почек при избыточном приеме белка и цистина, а у человека отмечено повышенное выделение кальция. В целом при избыточном белковом питании увеличивается нагрузка на почки и другие органы, связанные с белковым обменом.

Следует также отметить, что некоторые токсичные белки и пептиды, обнаруженные в ряде растений и бактерий, не оказывают существенного влияния на здоровье человека благодаря механизмам детоксикации, и прежде всего, в пищеварительной системе.

Пища может быть источником и носителем большого числа потенциально опасных для здоровья человека химических и биологических веществ. Загрязняющие примеси (контаминанты) попадают и накапливаются в продуктах (рис. 78) на всех этапах пищевой цепи, включая сельскохозяйственное и промышленное производство продовольственного сырья и пищевых продуктов, а также их упаковку, маркировку и хранение. В связи с этим обеспечение безопасности и качества продовольственного сырья и пищевых продуктов является одним из факторов, определяющих здоровье населения и сохранение его генофонда.

Следует, однако, отметить, что понятия «вредность» и «безвредность» довольно относительны. Порой обычные и даже незаменимые компоненты пищи в определенных условиях могут быть небезразличны для организма, и наоборот, многие токсичные,

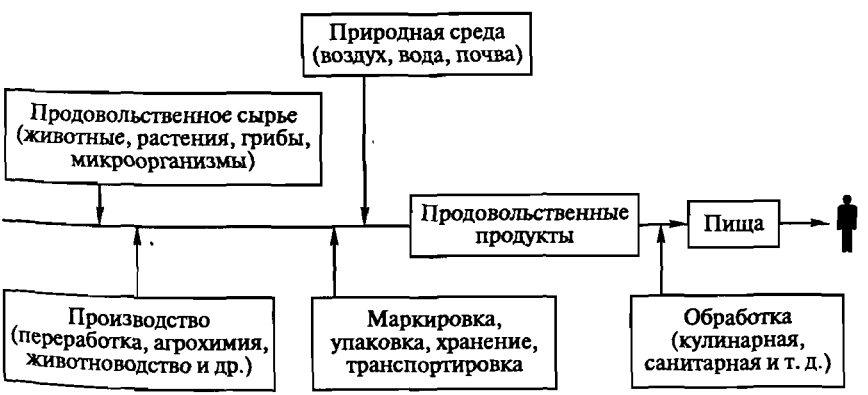


Рис. 78. Пути загрязнения пищевых продуктов вредными примесями

ядовитые вещества могут использоваться, например, в технологических целях. Поэтому далее речь пойдет о веществах, представляющих потенциальную угрозу для здоровья человека.

Как было отмечено выше, веществ, вредных для здоровья, достаточно много, степень их вредного воздействия зависит от их химической природы и концентрации. На рис. 79 представлена классификация вредных и регламентируемых веществ применительно к мясу и мясным продуктам. Зная перечень пищевых добавок и специфику переработки сырья, эту схему можно модернизировать для пищевых продуктов различного ассортимента и номенклатуры.

К токсичным веществам относят свинец, кадмий, медь, цинк, мышьяк и ртуть, микотоксины, нитрозамины, антибиотики, гормональные препараты, пестициды и радионуклиды.

Тяжелые металлы играют особую роль в биосфере, характерная черта их распределения в природных сферах — весьма значительные колебания концентраций. Находясь преимущественно в рассеянном состоянии, металлы могут образовывать локальные аккумуляции, где их концентрация во многие сотни раз превышает среднепланетарные уровни. Металлы — один из главных факторов современного производства. Извлечение металлов из земных недр и использование в промышленности, сельском хозяйстве и быту возрастает, что сопровождается их искусственным рассеянием в окружающей среде. Усиливающееся загрязнение тяжелыми металлами создает в ряде мест серьезную опасность для здоровья населения.

Соединения *кадмия* довольно широко распространены в окружающей среде. Наибольшие количества их встречаются в почве (в среднем 0,1 мг/т). В более высокой концентрации кадмий имеется в минеральных удобрениях (особенно в фосфорсодержащих) и некоторых фунгицидах (до 4,5 %). Значительным источником загрязнения являются кадмированная арматура, окрашенные кадмиевыми соединениями пластмассы, используемые в пищевой промышленности для машин и оборудования. Токсичность кадмия проявляется весьма сильно, в связи с чем этот металл рассматривается в числе приоритетных загрязнителей. Имеются данные об эмбриотропном и канцерогенном действии кадмия. Этот металл способен замещать цинк в энзиматических системах, необходимых для формирования костных тканей, что сопровождается тяжелыми заболеваниями. Кадмий обладает высоким коэффициентом биологической кумуляции (период биологической полужизни 19—40 лет), в связи с чем возникает реальная угроза неблагоприятного воздействия на население даже при низких дозах.

В настоящее время установлено этиологическое значение этого элемента в возникновении итай-итай заболевания, впервые зарегистрированного в Японии. Особенность заболевания итай-итай — хроническое прогрессирующее течение с деформацией скелета и потерей трудоспособности на поздних стадиях. Достиг-

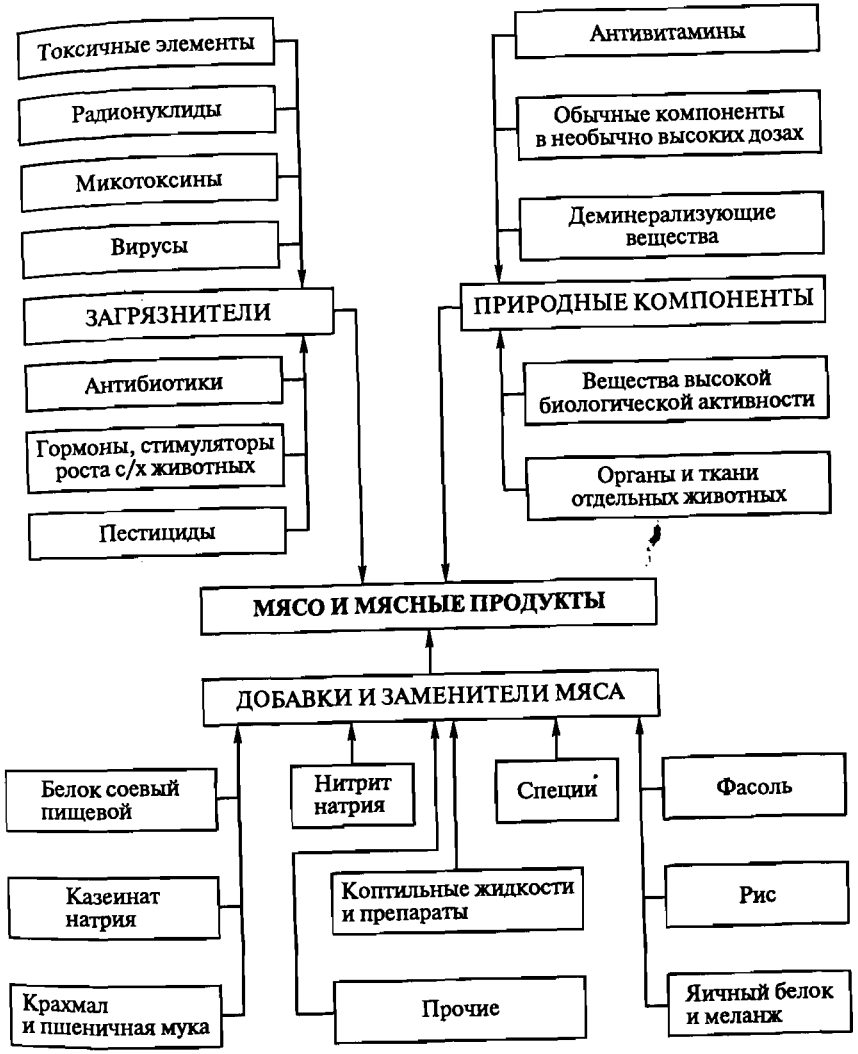


Рис. 79. Классификация вредных и регламентируемых веществ при производстве мяса и мясных продуктов

нув определенной стадии, заболевание прогрессирует и после прекращения контакта с кадмием.

Повышенное содержание *свинца* в окружающей среде связано главным образом с техногенным загрязнением воздуха, почвы и воды. Источниками загрязнения являются энергетические установки, работающие на угле, жидком топливе, двигатели внутрен-

него сгорания, в которых используется топливо с добавлением антидетонатора — тетраэтилсвинца.

Отмечается увеличенная загрязненность свинцом в промышленных районах и городах. Выбросы функционирующих производств, выхлопные газы автомобильного транспорта попадают в почву, и концентрация свинца в растениях из зон, прилегающих к автотрассам, может увеличиваться в десятки раз. Скармливание травоядным животным травы или сена из придорожных и пригородных зон приводит к накоплению свинца в организме животных. Часть свинца может выводиться из организма с молоком, и в этом случае молоко становится опасным для употребления в пищу, а другая часть может накапливаться в органах и тканях животного. Свинец не относится к жизненно необходимым элементам и представляет для организма животных и человека токсическое вещество с кумулятивными свойствами. В организм человека и животных свинец попадает с воздухом и пищей; при поступлении в большом количестве может быть острое отравление, при незначительных дозах, но частом потреблении — хроническое (у человека при ежедневном поступлении 2 мг отравление развивается через несколько недель). В результате повреждается мозг, что может привести к развитию раковых образований.

Соединения *мышьяка* обладают высокой степенью аккумуляции. Его соединения (мышьяковистый ангидрид, арсениты, арсенаты) чрезвычайно опасны и токсичны. В чистом виде мышьяк ядовит только в больших количествах. Основную опасность представляет техногенное загрязнение окружающей среды соединениями мышьяка вокруг металлоплавильных заводов, предприятий, перерабатывающих цветные металлы, сжигающих бурые угли. В зоне действия таких предприятий создается высокая концентрация мышьяковистого ангидрида и других соединений мышьяка в воздухе, происходит их накопление в воде, почве, растениях с последующим перераспределением в организм животных, потребляющих загрязненные корм, воду, и далее в молоко и мясо, получаемые от этих животных.

Вторым источником загрязнения продуктов животноводства мышьяком являются лечебные мышьяковистые препараты (осарсол, новарсенол, миарсенол, атоксил и др.), акарициды (арсенит натрия, кальция и др.), противоглистные средства (арсенат олова, марганца, калия и др.). Применение указанных веществ в животноводстве длительное время или в высоких дозах может привести к их накоплению в получаемых от животных мясе, молоке, а при противочесоточных обработках — в шерсти. Человек принимает ежедневно с пищей около 1,2—2,0 мг мышьяка, что близко к максимально допустимому количеству. При потреблении продуктов, содержащих повышенную концентрацию мышьяка, создается опасность интоксикации и других отрицательных последствий. Соединения мышьяка обладают высокой степенью кумуляции,

поэтому их поступление с пищей в повышенных количествах может привести к острой или хронической интоксикации, развитию злокачественных новообразований; известны массовые случаи рака кожи у людей, возникшего в результате использования одежды, изготовленной из шерсти, содержащей соединения мышьяка после противочесоточной обработки овец мышьяковистыми препаратами. Карциномы, индуцированные мышьяком, возникают главным образом в коже, а также в легких, печени.

Ртутные соединения относятся к наиболее опасным глобальным загрязнителям биосферы. Они содержатся в большом количестве в стоках химических заводов (главным образом предприятий, производящих едкий натр, ацетальдегид), бумажных и целлюлозных производств. Их много в продуктах сжигания каменного угля. Ежегодно в результате сжигания каменного угля в атмосферу планеты выбрасывается около 3000 т ртути. Соединения ртути являются действующей основой многих пестицидов, используемых для протравливания семян растений, некоторых лекарственных препаратов (каломель, сулема, ртутные мази).

В почве ртутные соединения находятся преимущественно в виде менее токсичной сернистой ртути или могут вноситься в нее с протравленными семенами в виде очень ядовитых ртутьорганических соединений, используемых в растениеводстве как фунгициды (гранозан, агрозан, агронал, мекургексан, мекурбензол и др.). В воде соединения ртути подвергаются биотрансформации бактериями, затем они постепенно накапливаются в зоопланктоне и превращаются в итоге в организме рыб и морских животных в метилртуть, представляющую собой чрезвычайно токсичное органическое соединение ртути, действующее на центральную нервную систему, почки, печень и другие органы.

В природе функционирует цепочка передачи ртутных соединений: промышленные выбросы, смывы с полей → водоемы → зоопланктон, ракообразные, моллюски, рыбы, морские животные (кормовая мука из рыб, морских животных) → домашние животные → человек. В продуктах повышенное содержание ртути может быть в результате скармливания животным рыбы, рыбной муки, мяса животных, кормившихся рыбной мукой и другими кормами, содержащими ртутные соединения, а также после употребления в корм зерна, обработанного ртутными препаратами. Скармливание животным зерна, обработанного ртутными пестицидами (гранозан, меркургексан и др.), сопровождается длительным (до 60 дней) выделением ртути с молоком, а также может вызвать ее накопление в большом количестве в органах и тканях животных, употребляемых в пищу. Органические соединения ртути — стойкие вещества, очень медленно разрушающиеся и выводящиеся из организма. Они способны накапливаться в организме человека в опасных концентрациях. В организме человека период полураспада соединений ртути равен примерно 70 дням. Особую опасность пред-

ставляют метилртуть и алкильные соединения, обладающие высокой токсичностью (с преимущественным действием на центральную нервную систему, почки, печень), эмбриотоксическим (мертворождаемость) и мутагенным (эмбриональные уродства) действием.

Цинк входит в состав разнообразных биокатализаторов. Он избирательно поглощается растениями и животными, концентрируется в органах размножения, участвует в биогеохимических процессах белкового, углеводного и жирового обмена веществ. В то же время цинк вместе с другими металлами поступает в окружающую среду с технологическими и бытовыми отходами. Суммарная масса выбросов цинка превысила производство этого металла перед второй мировой войной. Валовое содержание цинка в гумусовом горизонте почв СНГ колеблется от 20 до 80 мкг/г. Влияние высоких концентраций цинка проявляется преимущественно в синергическом действии, усиливая эффект других загрязнителей. Заболевания, связанные с загрязнением цинком, недостаточно изучены, хотя есть данные о поражении органов дыхания, печени и почек.

Загрязнение продуктов животноводства *нитратами*, *нитритами* связано главным образом с процессом интенсификации растениеводства, с применением минеральных и органических удобрений, содержащих азот. Отмечается, что необоснованное использование высоких доз азотных минеральных удобрений ведет не только к резкому увеличению содержания нитритов в растительных продуктах, но и к повышению их содержания в грунтовых водах, открытых водоемах, загрязнению атмосферы окислами азота. Высокий уровень нитратов устанавливают в свекле, картофеле, некоторых травах, сене, воде, используемых в животноводстве. Растения в районах промышленного загрязнения тяжелыми металлами наряду с повышенным содержанием этих элементов (Cd, Cu, Pb, Zn) аккумулируют и много нитратов. Это связано со способностью меди активировать восстановление нитратов и влиять не только на отдельные ферменты, но и на целые ферментные системы.

Нитраты — естественный составной элемент биосферы, существовавший много миллионов лет до появления человека. Лишь в последние десятилетия взрывной рост применения азотных удобрений, а также все увеличивающееся поступление в среду нитратов из других источников привели к возникновению новой медико-биологической проблемы, связанной с резко возросшей нитратной нагрузкой на человека. Долгое время опасность поступления нитратов в организм человека считалась возможной причиной возникновения метгемоглобинемии и образования канцерогенных нитрозосоединений. В последние годы была установлена способность нитратов оказывать иммунодепрессивное действие, а также снижать устойчивость организма к действию канцерогенных и мутагенных агентов.

Клинические симптомы острой и подострой токсичности нитратов, вызывающей гипоксию, проявляются при содержании метгемоглобина 20—50 %. В этом случае изменяется активность ряда ферментов, происходит нарушение центральной нервной системы и газообмена в тканях, в результате чего появляются слабость, одышка, головные боли, тахикардия и потеря сознания.

В растениеводстве и животноводстве *хлорорганические пестициды* (ХОП) применяются как акарициды, инсектициды, фунгициды. Особенностью этих пестицидов является стойкость к воздействию факторов окружающей среды. Они длительное время (до нескольких месяцев) сохраняются в обработанных растениях, чрезвычайно медленно разрушаются в почве. При вымывании из почвы атмосферными осадками или подпочвенной водой попадают в водоемы и долгое время сохраняются в них. Подсчитано, что за более чем 20-летнее использование ХОП в Мировом океане накопилось около 450 тыс. т ДДТ (примерно $^2/_3$ от использованного количества) — одного из наиболее широко применявшихся пестицидов.

Накопление в озерах, морях, океанах ХОП сопровождается их миграцией по кормовой цепи: планктон, водоросли → ракообразные, рыбы → морские животные, водоплавающие птицы, с увеличением концентрации в организме животных, стоящих на вершине этой цепи. В связи с этим наблюдается частое обнаружение ДДТ, ГХЦГ (гексахлорциклогексан) в организме речных, озерных, морских рыб, а также в токсических концентрациях у морских животных, питающихся рыбой.

Загрязнение продуктов животноводства, главным образом молока и мяса, связано с потреблением животными кормов, воды, содержащих ХОП, а также в результате противоакарицидно-инсектицидных обработок животных. Основная масса большинства ХОП в организме животных превращается в другие соединения с образованием более токсичных метаболитов.

Большинство хлорорганических соединений являются сильнодействующими ядовитыми веществами, некоторые с гонадотоксическим, мутагенным, канцерогенным действием (ДДТ).

Определенную опасность представляет мясо животных, обработанных ХОП, поэтому использование ХОП для животных в качестве акаридоинсектицидов должно осуществляться в соответствии с инструкциями по их применению, с соблюдением соответствующих периодов выдержки животных перед убоем.

Фосфорорганические соединения (ФОС) — очень токсичные высоколипидотропные вещества. Применение ФОС в растениеводстве сопровождается загрязнением ими трав и растительных кормов для животных, воды, почвы, что в конечном результате завершается накоплением их в продуктах животноводства. Наиболее важным источником загрязнения продуктов животноводства являются ФОС, применяемые в ветеринарии для борьбы с насекомыми (мухи, вши, пухопероеды, кровососущие насекомые, подкожный овод и др.),

клещами (чесоточный, персидский, аксодовые и др.), гельминтами (аскаридоз и др.). Их накожное или пероральное применение приводит к накоплению соединений, иногда очень длительному, в организме животных и соответственно в получаемых от них продуктах животноводства. В организме животных ФОС могут превращаться в более токсичные тиоловые метаболиты (тиофос — в фосфикол, карбофос — в малооксон, фталофос — в имидоксон и т. д.). Токсичность метаболитов может превосходить в несколько раз токсичность исходных препаратов, поэтому загрязняемые ими продукты животноводства нельзя применять в пищу.

Загрязнение продуктов животноводства *антибиотиками* является следствием применения этих препаратов в лечебно-профилактических целях или в качестве кормовых добавок для повышения продуктивности животных. По частоте обнаружения антибиотиков на втором месте после молока стоит мясо домашних животных. Наиболее часто антибиотики обнаруживаются в мясе, поступающем для продажи на рынке.

Антибиотики обладают аллергенностью, токсикогенностью, мутагенностью и тератогенностью, способностью снижать специфическую устойчивость, вызывать образование антибиотикоустойчивых бактерий и др. Опасным и наиболее частым нежелательным эффектом антибиотиков, находящихся в остаточных количествах в продуктах животноводства, является сенсибилизация организма людей, потребляющих эти продукты, к отдельным веществам или группе веществ с последующими аллергическими реакциями. Наиболее сильными аллергенами считаются пенициллин, стрептомицин, олеандомицин. Высокой сенсибилизирующей способностью обладают пенициллин, стрептомицин, тилозин.

Стрептомицин, тетрациклины вызывают аномалии в развитии эмбрионов. Широко используемый в ветеринарии хлорамфеникол (левомицетин) вызывает токсикозы, астматическую анемию, переходящую в лейкозы.

В отдельных случаях для стимулирования мясной и молочной продуктивности, яйценоскости используют гормональные препараты и их аналоги. Наиболее широкое применение получили половые гормоны, их синтетические аналоги и анаболические стероиды — эстрадиол, тестостерон, прогестерон, тренболонацетат, мегестролацетат; антитиреоидные, тормозящие функцию щитовидной железы, — бетазин, белковые гормоны и их индукторы — гормон роста, инсулин, пролактин, анабилин, субстратные индикаторы (биогенные амины, аминокислоты); фитогормоны — фитоэстрогены, гиббереллин, а также комплексы гормональных препаратов.

Имеются сообщения о возможности попадания некоторых стимуляторов роста животных через растительную пищу в организм человека по цепочке: животное → кал (навоз) → почва → растение. Широко используемые как стимуляторы продуктивности животных соли хлорной кислоты (хлорнокислый аммоний, хлорнокис-

лый магний) после выделения из организма с калом могут мигрировать из почвы в растения, длительно сохраняться в них и снова попадать в организм животных и человека с кормом или растительными продуктами.

Остаточные количества гормональных препаратов или других стимуляторов мясной продуктивности животных могут нарушать или изменять гормональные процессы, а в некоторых случаях вызывать тяжелые заболевания на почве гормональных расстройств.

В настоящее время известно более 100 *микотоксинов*, продуцируемых на растительных кормах плесневыми грибами. Практическую опасность в загрязнении продуктов животноводства представляют афлатоксины. Они являются метаболитами плесневых грибов *Aspergillus flavus, Aspergillus paraziticus, Penicillium piberulum.*

Афлатоксины накапливаются в кормах с видимыми и даже незаметными поражениями плесневыми грибами. Значительное количество (до 200—700 мг/кг) афлатоксинов обнаруживается в арахисе, кукурузе, пшенице, подсолнечнике, комбикормах. В результате потребления кормов, содержащих афлатоксин, последний может накапливаться в мясе скота и птиц (до 20—30 мг/кг в мышцах, до 80—130 мг/кг в печени, почках), в молоке (до 20 мг/кг), а также в яйцах птиц. При попадании в организм лактирующих животных афлатоксин B_1 трансформируется в афлатоксин M_1 и выделяется с молоком. Из 13 афлатоксинов более опасными являются B_1 и его метаболит M_1. Афлатоксины обладают канцерогенностью, анти-К-, анти-Е- и анти-D-витаминными свойствами. Интоксикация даже малыми дозами афлатоксина вызывает у людей, потребляющих продукты с микотоксинами, цирроз, карциному печени, а также тератогенные и генетические повреждения, снижают общую и специфическую резистентность. Афлатоксины являются стойкими соединениями к действию многих физических факторов. Они не утрачивают своих свойств при варке мяса, сушке и пастеризации молока.

При потреблении пищевых продуктов, поврежденных микроорганизмами, человек обычно съедает менее пораженные их части, тогда как домашние животные могут получать более загрязненный рацион. Этим объясняется тот факт, что обнаружение некоторых микотоксинов основывается на наблюдениях за домашними животными.

Животные, продукты животноводства постоянно находятся под действием естественных источников *ионизирующих излучений* (первичные и вторичные космические излучения, природные радиоактивные вещества земной коры, воды, атмосферы). Ионизирующее излучение этих источников различно. В некоторых районах (главным образом за счет выхода на поверхность земли радиоактивных руд, пород) доза радиоактивного излучения может превышать среднемировой фон в 100—500 раз. Загрязнителями организма животных и продуктов животноводства могут быть искусствен-

ные источники ионизирующих излучений. Такими источниками являются ядерные и термоядерные взрывы, выбросы из реакторов с термоядерными процессами, отходы атомной промышленности, радиоактивные изотопы, используемые в сельском хозяйстве и других сферах деятельности человека.

Продукты животноводства загрязняются *радиоактивными веществами* (атмосферные осадки, ионизирующее излучение) в результате непосредственного действия этих веществ на животных и продукты животноводства или вследствие включения радиоактивных веществ в абиотические (почва, вода) или биотические (флора, фауна) компоненты биосферы. В последних случаях передача радиоактивных веществ осуществляется по цепочке: почва (вода) → растения → → животные → продукты животноводства (мясо, молоко, яйца и др.) → человек.

Из большого количества радиоактивных продуктов наиболее опасными загрязнителями биологических объектов, в том числе продуктов животноводства, являются ^{90}Sr и ^{137}Cs.

Использование в пищу продуктов животноводства, содержащих радиоактивные вещества в больших дозах, может вызвать у людей нарушение функций эндокринной, кроветворной, сердечно-сосудистой, иммунной, нервной, половой, дыхательной и других систем с развитием тяжелых патологических процессов (лейкемии, злокачественных новообразований, дистрофии, ожирения и др.).

Авария на Чернобыльской АЭС резко обострила воздействие ионизирующей радиации на огромные контингенты людей, проживающих на обширных территориях и отличающихся по возрасту, полу, исходному состоянию здоровья и условиям жизни. Характерными особенностями радиационной ситуации после аварии на ЧАЭС является доминирующая роль заболеваемости в целом за счет потребления загрязненных радионуклидами продуктов питания, а также из-за загрязнения почв и воздуха и в результате воздействия ионизирующей радиации на организм.

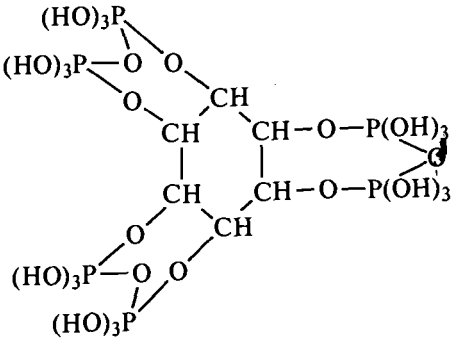
В состав белковых продуктов могут входить *антивитамины* — вещества, способные полностью или частично блокировать биологическое действие витаминов, а также вещества, характеризующиеся *деминерализующими* свойствами, подавляющими усвоение кальция, железа, цинка и ряда других элементов, образуя с ними труднорастворимые соединения. Например, фракция яичного белка обладает антивитаминным действием, она связывает биотин (витамин Н).

Так называемые *антипитательные* вещества содержатся в растительных белках. Они играют большую роль в защите растений от неблагоприятных экологических факторов, включая воздействие насекомых, вирусов, бактерий и др. К антипитательным веществам относят прежде всего *ингибиторы протеолитических ферментов* (*трипсина и химотрипсина*). Они обнаружены в кукурузе, арахисе, картофеле, зерновых, бобовых и масличных культурах. В процессе технологической обработки сырья для получения бел-

ковых препаратов (при воздействии температуры, увлажнении, промывке) их содержание может быть сведено до минимума.

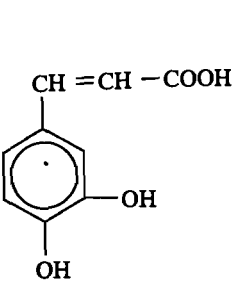
Нежелательным компонентом пищевых белков являются *гемагглютенины*. В растениях они представляют собой белки, содержащиеся в семенах бобовых (сое, бобах и др.) и оказывают токсическое действие, тормозят рост животных и снижают биологическую ценность этих продуктов в том случае, если их не нагревали. Их активность подавляется в более мягких условиях, чем активность ингибиторов трипсина (80 °С).

К нежелательным веществам растений относится *фитиновая кислота*, встречающаяся обычно в виде магниево-кальциевых солей — фитина. Она представляет собой инозитгексафосфорную кислоту и имеет следующее строение:

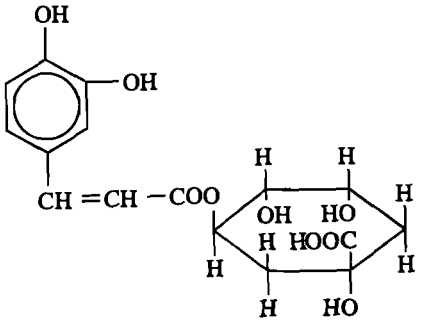


Поступление значительных количеств фитиновой кислоты с растительной пищей может стать причиной развития рахита; изменяя растворимость и снижая величину pH, эта кислота способствует осаждению белков.

Полифенолы растительной пищи также оказывают токсическое действие. Наиболее важное значение имеет отделение от белка хлорогеновой и кофейной кислот:



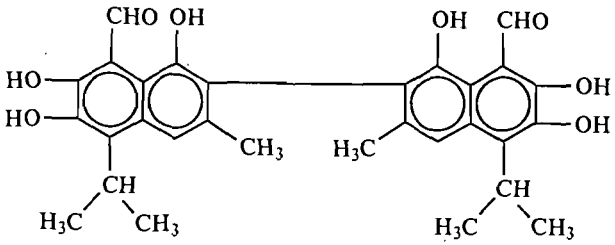
кофейная кислота



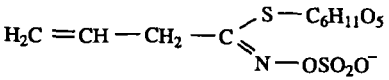
хлорогеновая кислота

Полифенольные соединения содержатся в семенах масличных культур, картофельных клубнях, семенах и зеленых листьях других растений. Их высоким содержанием отличаются семена кофе, какао, листья чая и т. д.

Например, *госсипол* (полифенольное соединение) содержится в семенах хлопчатника и других растениях:



Тиогликозиды, представляющие собой производные D-глюкозы, также могут выполнять роль антипитательных веществ:



Тиогликозиды различного состава содержатся в семенах масличных культур, рапса. Фермент *мирозиназа*, содержащийся в семенах рапса, гидролизует тиогликозиды во влажных семенах до глюкозы, бисульфита и изотиоцианатов, которые токсичны, подавляют рост животных, нарушают функции щитовидной железы и печени. В их присутствии рационы обедняются иодом. Ряд гликозидов при гидролизе образует синильную кислоту.

В растительном сырье и белковых препаратах содержатся трисахарид *раффиноза* и тетрасахарид — *стахиоза* (бобовые и масличные культуры, трава, листья, арахис и т. д.). У многих людей они вызывают метеоризм — образование газов и расстройство желудочно-кишечного тракта.

К антипитательным веществам пищи животного и растительного происхождения, микробных белков относят *нуклеиновые кислоты*. Попадая в организм, они гидролизуются в желудочно-кишечном тракте и всасываются. Конечным продуктом их обмена является *мочевая кислота*. При высоком содержании нуклеиновых кислот в рационе питания образование мочевой кислоты приводит к подагре, отложению камней в почках и мочевом пузыре, различным нарушениям обмена. Избыток *пуринов* может вызывать аллергию.

Следует отметить, что при получении высокоочищенных белков (изолятов) опасность попадания в пищу человека антипитательных веществ сводится до минимума или отсутствует.

В процессе приготовления белковых продуктов, их хранения и реализации показатели безвредности могут меняться. Например,

при потреблении колбасных изделий после их длительного хранения в печени накапливаются гистамин и тирамин. Их содержание может стать опасно высоким, прежде чем продукты станут органолептически непригодными.

В жировых сопутствующих белкам компонентах при нагревании в результате окисления накапливаются гидрокси-, эпокси- и пероксисоединения; некоторые из них, такие, как стероиды (например, холестерин), отличаются токсичностью на клеточном уровне. Проведенные исследования на животных до сих пор не выявили канцерогенного действия этих соединений, но вопрос остается открытым ввиду малой изученности механизмов биологического действия продуктов окисления многих липидов.

Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами представляют интерес из-за их известной и давно установленной канцерогенности. Копчение является основным путем их попадания в рыбные и мясные продукты, их образованию также способствует сильная тепловая обработка. Копченые продукты вызывают активацию метаболизма и повреждают клетки.

Говоря о роли технологической обработки для безопасности продуктов питания, нельзя не коснуться химии жарения. Интерес возник в связи с сообщениями о появлении мутагенов в жареных продуктах. Определено, что некоторые продукты пиролиза аминокислот (например, триптофана) и белков содержат мутагенные вещества.

Накоплен большой фактический материал о содержании различных известных своей канцерогенностью нитрозаминов в мясных продуктах (копченая колбаса, жареный бекон, ветчина, салями).

Для производства экологически чистых белковых продуктов как наиболее ценных необходим тщательный и повсеместный контроль сырья, широкое внедрение технологических мероприятий по снижению уровня токсичности путем специальной обработки сырья, по использованию очищенных ингредиентов и пищевых добавок и других эффективных мер. Очевидно, что развитие данного направления сопряжено с производством приборной техники для анализа веществ.

Контрольные вопросы и задания

1. Каковы основные функции белков в питании человека? 2. Дайте характеристику незаменимых аминокислот и определите их значение в питании человека. 3. В чем состоит суть проектирования продуктов питания заданного состава и свойств? 4. В чем заключается сущность белкового обмена в живом организме? 5. Перечислите основные пути метаболизма аминокислот в печени. 6. Что такое биологическая ценность белков? 7. В чем заключается сущность теории рационального питания? 8. Перечислите основные источники и формы пищевых белков. 9. В чем заключается особенность использования в питании человека коллагена? 10. Дайте характеристику белков мяса птицы. 11. В чем заключаются особенности аминокислотного состава мяса птицы? 12. Каковы биологическая ценность и функционально-технологические показатели яйца? 13. Дайте характеристику

белков скорлупы яйца. 14. Охарактеризуйте биологическую ценность белков мяса рыбы. 15. Какова роль белков молока и молочных продуктов в питании человека? 16. Дайте краткую характеристику основных составных частей молока. 17. В чем заключается высокая биологическая ценность белков молока и молочных продуктов? 18. Какое значение имеют вторичные молочные продукты при производстве ценных продуктов питания? 19. Какова роль белков растительного происхождения в питании человека? 20. Какова роль белков растительного происхождения в производстве комбинированных продуктов питания? 21. Каково промышленное значение сои и продуктов, полученных из нее? 22. Перечислите способы получения микробного белка. 23. Какова роль белков в цветообразовании комбинированных продуктов? 24. Дайте характеристику пищевых волокон. 25. Какова роль пищевых волокон в питании человека? 26. Каковы функционально-технологические свойства белков при получении пищевых продуктов? 27. Дайте характеристику коллагена как аналога пищевого волокна и перечислите основные направления использования коллагена в производстве комбинированных продуктов питания. 28. Какова роль белков мышечной ткани в процессе гелеобразования? 29. Чем обусловлены функционально-технологические свойства крови? 30. Какова роль белков молока в структурообразовании? 31. В чем заключается сущность ферментативного процесса образования цвета при производстве продуктов питания? 32. Под действием каких факторов формируются вкус и запах пищевых продуктов? 33. Что такое водоудерживающая способность и чем она обусловлена? 34. Охарактеризуйте типы гелей, образующихся при использовании изолятов соевого белка. 35. Каковы источники загрязняющих примесей в пищевых продуктах? Каковы их химическая природа и биологическое воздействие на организм человека? 36. Какие элементы относятся к химическим токсикантам? В чем состоит их токсическое действие на организм человека? 37. В чем состоит опасность приема в пищу нитратов и нитритов? 38. Какие вещества относят к вредным хлорорганическим соединениям? Какова их биологическая цепочка? 39. Какие антибиотики наиболее опасны для здоровья человека? Каковы их источники и биологическое действие? 40. Каковы источники микотоксинов? Какое действие они оказывают на организм человека? 41. Охарактеризуйте источники и механизм загрязнения пищевых продуктов ионизирующими излучениями. Какие из них наиболее распространены и опасны? 42. Что относится к антипитательным веществам пищевых продуктов и почему? 43. Почему в процессе приготовления пищи (нагревание, жарение, копчение) и белковых препаратов (концентратов, изолятов) показатели безвредности меняются?

Глава 5
ФЕРМЕНТЫ И ГОРМОНЫ

●

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРМЕНТОВ

5.1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ ФЕРМЕНТОВ

Первые систематические исследования специфических ферментов проведены Эмилем Фишером в начале XX в. К тому времени уже было известно, что ферменты (энзимы) — наиболее специализированные белки, обладающие каталитической активностью. По эффективности и мощности они намного превосходят синтетические катализаторы. Ферменты высокоспецифичны по отношению к своим субстратам и ускоряют строго определенные химические реакции без образования побочных продуктов; они функционируют в разбавленных водных растворах при физиологических значениях температуры и pH.

Ферменты — функциональные единицы клеточного метаболизма. Действуя в строго определенной последовательности, они катализируют сотни многостадийных реакций, в ходе которых расщепляются молекулы питательных веществ, запасается и преобразуется химическая энергия и из простых молекул-предшественников строятся макромолекулы, входящие в состав клетки. С помощью ферментов обеспечивается гармоническое равновесие между различными метаболическими процессами, необходимыми для поддержания жизнеспособности отдельных клеток и организма в целом.

В настоящее время известно и изучено почти 2000 различных ферментов, многие из которых успешно применяются в медицине, пищевой технологии, перерабатывающей промышленности, бытовой химии и других отраслях народного хозяйства.

Основное внимание в ранний период развития энзимологии было сосредоточено на исследовании ферментов пищеварения (пепсин, трипсин, химотрипсин) и брожения, поэтому именно они наиболее изучены. Сейчас осознана важная роль внутриклеточных ферментов. Современный уровень развития энзимологии характеризуется открытием их новых представителей, которое позволило понять механизм многих фундаментальных жизненных процессов. Знания о закономерностях развития автолитических процессов, например при промышленной переработке животного сырья, значительно пополнились благодаря выделению и изуче-

нию свойств внутриклеточных протеиназ (катепсинов) и ферментов, ответственных за двигательную функцию клетки.

Насущной проблемой энзимологии является расшифровка механизма действия ферментов на основе изучения их химического строения, которое обеспечивает исключительно высокую и специфическую каталитическую активность.

По химическому составу различают однокомпонентные ферменты — простые белки, сходные с глобулинами, которые при гидролизе дают только аминокислоты, и двухкомпонентные, представляющие собой сложные белки, в которых в качестве небелковых компонентов выступают нуклеотиды, витамины, металлы и т. д.

Именно благодаря ферментам клеток живого организма осуществляются различные химические превращения, обеспечивающие все акты жизнедеятельности.

Свое название ферменты получили от латинского слова «fermentum», что означает «закваска», «перебродивший сахар». Это соответствует первым представлениям о ферментах, которые были получены при изучении брожения. Синоним термина «ферменты» — энзимы — происходит от греческого слова, означающего «закваска», «дрожжи», с помощью которых начали изучать спиртовое брожение.

Важная информация о природе участвующих в катализе химических групп молекулы фермента была получена при исследовании уникальной специфичности ферментов, которая не свойственна другим катализаторам, и при изучении действия ингибиторов и реагентов, атакующих определенные химические группы.

Возможность получения ферментов в чистом виде привела к успешному развитию структурной энзимологии. Исследование чистых ферментов с помощью специальных химических методов позволило определить полные последовательности аминокислот в полипептидных цепях многих ферментов, а применение методов рентгеноструктурного анализа — установить детальную трехмерную структуру молекул некоторых ферментов, полученных в кристаллическом состоянии. Были определены конформация пептидных цепей, расположение различных групп, образующих субстратсвязывающий участок, и характер взаимодействия последнего с молекулой субстрата.

Структура ферментов. На основе фундаментальных исследований установлено, что все ферменты обнаруживают свойства белков, причем их каталитическая активность зависит от степени сохранности нативной структуры белка. Имея большую молекулярную массу и являясь полимерами, молекулы ферментов обладают компактной структурой, отличающейся от структуры обычных линейных полимеров. Молекулы ферментов небольшие, плотно «уложены», содержат всего лишь 20—30 % воды, их растворы имеют во много раз меньшую вязкость, чем растворы линейных полимеров.

Первичная структура ферментов, как известно, представлена последовательностью аминокислот, соединенных в цепь пептидными связями. Первичная структура расшифрована для таких протеолитических ферментов, как трипсиноген, химотрипсиноген, папаин, и некоторых микробных протеиназ.

Первичная структура известных ферментов представляет собой совокупность аминокислот, соединенных пептидными связями, по природе ковалентными и составляющими энергетический остов молекулы. Они характеризуются наибольшей электронной плотностью и связывают атомы, находящиеся на близком (0,1—0,2 нм) расстоянии.

Вторичная структура молекул ферментов регулирует конформацию ее главной цепи. Она возникает в результате образования упорядоченной структуры в виде спирали посредством водородных связей между группами —CO— и —NH— и встречается в пептидных цепях на отдельных участках.

Наиболее удачной моделью такой структуры признана модель Л. К. Полинга и К. Ф. Кори, названная ими α-спиралью. Последняя не является единственным элементом вторичной структуры, в полипептидных цепях молекулы ферментов могут находиться также изгибы и повороты, нарушающие последовательность спирали. Встречаются также β-складчатые структуры с вытянутыми цепями и межмолекулярными водородными связями.

Вторичный уровень структуры поддерживается водородными (между электроотрицательными атомами через атом водорода) и электростатическими (типа солевых мостиков $COO^- — NH_3^+$) взаимодействиями.

Под третичной структурой фермента понимают специфическую укладку регулярных и аморфных участков полипептидных цепей в глобулу. При этом углеводородные радикалы, направленные наружу по отношению к оси спирали, образуют гидрофобное ядро молекулы фермента.

В создании и стабилизации третичной структуры принимают участие все типы химических связей, включая ковалентные. Имеются сведения, что в формировании третичной структуры нередко важную роль играют катионы металлов, например в α-амилазах — это ионы кальция. Связывание отдельных участков полипептидной цепи металлом может быть довольно прочным, если мостик, образованный между металлом и специфической реагирующей группой, находится в глубинных слоях молекулы и, следовательно, защищен от воздействия молекул воды. Следует отметить особую роль гидрофобных взаимодействий (индуцированных и дисперсионных), прежде всего вандерваальсовых, а также образованных атомами молекулы воды. Поскольку аминокислотный состав ферментов весьма разнообразен, то и типы взаимодействий проявляются по-разному: в одних основной вклад будут вносить электростатические, в других — гидрофобные, в третьих — ковалентные связи,

причем каждый конкретный фермент будет иметь свой особый путь формирования белковой глобулы, который определяет специфические особенности и конформацию, в том числе при воздействии того или иного физико-химического фактора среды.

Для некоторых ферментов установлена четвертичная структура, которая возникает в результате ассоциации двух или более глобулярных субъединиц с образованием составной или комплексной глобулы (например, папаин или α-амилаза *Bacillus subtilis*). При этом диссоциация или ассоциация составных глобул глубоко затрагивает активность ферментов. Следует, однако, заметить, что для большинства ферментов в сохранении каталитической активности решающую роль играет третичная структура.

Ферментативный катализ происходит на расстоянии длины химической связи, поэтому катализ совершается на определенном участке поверхности макромолекулы — на активном центре. В результате экспериментальных исследований установлено, что активный центр представляет собой набор небольшого числа функциональных групп, расположенных близко друг от друга, и имеет вид впадин или выемок на поверхности молекулы фермента. Функциональные группы активного центра могут принадлежать звеньям полипептидной цепи, весьма удаленным друг от друга. Сближение их связано с формированием третичной структуры молекулы фермента.

5.1.2. ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ФЕРМЕНТОВ

Ферменты (энзимы) — это белки, выполняющие роль катализатора в живых организмах. Ферментативный катализ имеет ряд особенностей.

1. Ферменты проявляют при очень малых концентрациях высокую активность, катализируя превращение субстратов. Активность характеризуется количеством молей субстрата (т. е. вещества, на которое действует фермент), превращаемым в продукт реакции одним молем фермента за 1 мин при оптимальных значениях pH и температуры.

2. Для ферментов характерна лабильность (чувствительность) к внешним факторам, к числу которых относятся прежде всего pH и температура. Так, у растений и у холоднокровных животных заметная активность ферментов начинает проявляться лишь при повышении окружающей температуры (весной), при низкой температуре (около 0 °С) ферменты почти не действуют.

Для большинства ферментов наиболее благоприятной температурой является 37—40 °С. При повышении температуры на 10 °С активность ферментов приблизительно удваивается. Однако при увеличении температуры выше 50 °С происходит сниже-

ние активности ферментов, а при 80—100 °С она полностью утрачивается.

Зависимость активности ферментов от pH носит аналогичный характер. Наилучшей или оптимальной средой для действия ферментов является слабокислая или слабощелочная среда. Изменение реакции среды в кислую или щелочную сторону ведет к снижению активности, а впоследствии к полной инактивации.

Каждый фермент проявляет свою активность при оптимальном значении pH.

Одна из причин высокой чувствительности и лабильности активного центра к различным воздействиям заключается в том, что активный центр не имеет автономного существования, нельзя провести какую-либо определенную грань между активным центром фермента и остальной частью белковой молекулы.

3. Ферменты, являясь истинными катализаторами, повышают скорость строго определенных химических реакций, которые без них протекают очень медленно; при этом равновесие ускоряемых реакций не претерпевает изменений. В ходе реакций ферменты не расходуются и не изменяются, из чего следует, что для всех ферментов характерна специфичность их действия, т. е. каждый фермент атакует только вполне определенное вещество или действует на один и тот же тип связи в молекулах. Кроме того, специфичность проявляется в том, что ферменты действуют на один из возможных оптических изомеров. Например, тканевые ферменты человека и животных расщепляют только левовращающие аминокислоты.

Специфичность действия ферментов имеет важное значение в жизнедеятельности клетки и организма. На рис. 80 показана схема действия амилазы на специфический субстрат — крахмал и протеазы — на белок.

4. Одно из свойств ферментативного катализа — это обратимость, т. е. ферменты ускоряют как реакции синтеза, так и распада. Например, липаза катализирует синтез и распад жиров; пищеварительные ферменты при одних условиях расщепляют белки на свободные аминокислоты, а при других — синтезируют белок из них.

Ряд ферментов существует в организме в неактивной форме. Это проферменты (зимогены), которые при определенных условиях переходят в активное состояние. Например, трипсиноген — неактивный профермент поджелудочной железы переходит в активный трипсин в тонком кишечнике под влиянием энтерокиназы (активатора). Профермент пепсиноген активируется соляной кислотой желудка, липазой кишечника и желчными кислотами. Механизм перехода проферментов в активную форму различен. Так, тканевые протеиназы восстанавливаются веществами с SH-группой (цистеин, глутатион) или аскорбиновой кислотой. В других случаях это происходит в результате разрушения связанного с ними ингибитора, отщепления нескольких низкомолекулярных пептидов, перехода в восстановленное состояние и прочее.

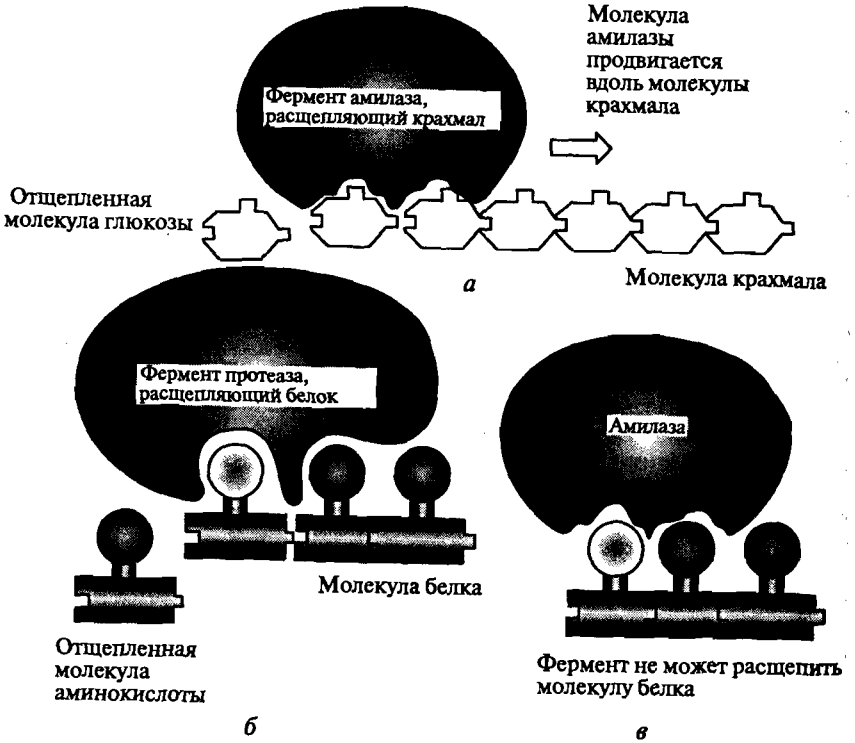


Рис. 80. Схема механизма ферментативного расщепления:

а — крахмала амилазой (отщепление глюкозы); *б* — белка протеазой (отщепление аминокислоты); *в* — амилаза не подходит для расщепления белка

Современная *классификация* ферментов строится с учетом природы катализируемой ими реакции. Различают шесть классов ферментов.

1. Оксидоредуктазы — катализируют окислительно-восстановительные реакции (дегидрогеназы, электроназы, цитохромы).

2. Трансферазы — катализируют перенос отдельных функциональных групп от одной молекулы к другой (фосфотрансферазы, ацетилтрансферазы и т. д.).

3. Гидролазы — катализируют реакции расщепления сложных органических соединений в присутствии воды (амилазы, протеазы, эстеразы).

4. Лиазы — катализируют реакции отщепления от субстратов определенных групп с образованием двойных связей или присоединением отдельных групп по месту двойных связей (например, карбоксилаза).

5. Изомеразы — ферменты изомеризации, превращающие органические соединения в их изомеры (фосфогексаизомеразы и др.).

6. Лигазы — катализируют синтез сложных органических соединений из простых (например, карбоксилаза).

Механизм действия ферментов состоит в снижении энергии активации, необходимой молекуле, чтобы вступить в реакцию. Согласно существующим теориям (промежуточных соединений, адсорбционной, цепных реакций) снижение энергии активации вызывается адсорбцией реагирующих веществ на поверхности фермента с образованием промежуточного нестойкого соединения — фермент-субстратного комплекса, что вызывает глубокую деформацию разрываемой связи. При этом фермент является начальным, или «пусковым», фактором реакции, в дальнейшем катализируемая им реакция идет уже самостоятельно. Это предположение объясняет тот факт, что для реакции достаточна незначительная концентрация фермента.

Таким образом, добавление катализатора позволяет молекулам преодолеть активационный барьер (рис. 81) на более низком энергетическом уровне.

При изучении каталитической активности ферментов необходимо основываться на количественной оценке скоростей катализируемых реакций. Изучение влияния различных факторов на скорость данной реакции позволяет делать выводы о механизме действия ферментов, особенно в случае неочищенных препаратов.

Эти исследования имеют и большое практическое значение, так как позволяют узнать наилучшие условия для эффективного действия ферментов.

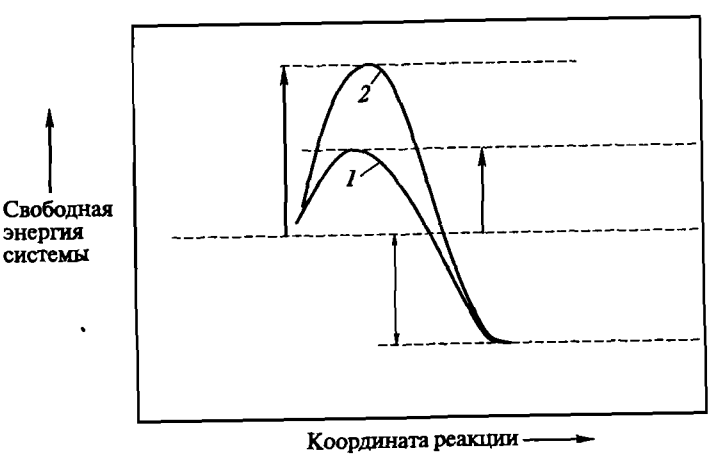


Рис. 81. Характеристика энергетического состояния катализируемой (*1*) и некатализируемой (*2*) реакций

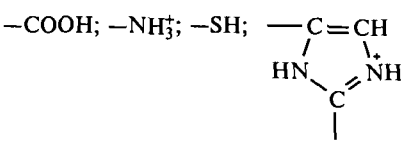
Факторы, определяющие характер течения ферментативных реакций, многочисленны и разнообразны. К числу главных из них следует отнести концентрацию фермента, концентрацию субстрата, pH, температуру, наличие активаторов или ингибиторов.

Несмотря на возросший уровень знаний в области энзимологии, представления о механизме катализа носят гипотетический характер. Ни для одного фермента пока не известно точного механизма, обеспечивающего ускорение той или иной специфической для него реакции.

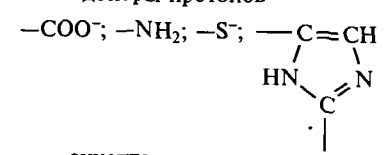
Ферменты повышают скорости катализируемых ими реакций в 10^8—10^{20} раз. Необычайно высокое усиление каталитических свойств в столь мягких условиях объясняется тем, что в акте катализа существенную и определяющую роль в ускорении химических реакций играют четыре основных фактора. Во-первых, фермент способен связывать молекулу субстрата таким образом, что атакуемая ферментом связь оказывается не только расположенной в непосредственной близости от каталитической группы, но и правильно ориентированной по отношению к ней. Благодаря сближению и ориентации резко возрастает вероятность того, что фермент-субстратный комплекс (ES) достигнет переходного состояния.

Во-вторых, присоединение субстрата вызывает конформационные изменения в его молекуле, приводящие в свою очередь к напряжению структуры активного центра, что деформирует связанный субстрат. В результате возникает индуцированное соответствие, которое способствует достижению переходного состояния комплексом ES. При этом небольшие изменения третичной и четвертичной структур относительно крупной молекулы фермента играют роль механического рычага для молекулы субстрата.

В-третьих, установлено, что в активных центрах ферментов находятся специфические аминокислотные остатки, являющиеся хорошими донорами или акцепторами протонов:



доноры протонов



акцепторы протонов

Они выступают мощными катализаторами органических реакций, протекающих в водных системах, а следовательно, имеют особое значение для гидролаз, действующих по схеме

$$RX + H_2O \rightarrow ROH + HX$$

Некоторые ферменты реагируют со своими субстратами, образуя очень нестабильные ковалентно связанные фермент-субстратные комплексы, из которых в ходе последующей реакции образуются продукты.

В-четвертых, катализируемая химическая реакция представляет тот специфический признак, по которому один фермент отличается от другого. Современная классификация ферментов основана именно на этом признаке.

Механизм действия ферментов тесно связан с их структурой и строением самого объекта (субстрата). В частности, ферменты могут быть в общем виде охарактеризованы как белковые вещества, имеющие в своем составе особую структуру — активный центр. В этом аспекте играют роль структура белка, его строение, а именно молекулярная масса, число пептидных цепей и последовательность аминокислот, упаковка и расположение пептидных цепей в молекуле фермента, а также число активных центров в молекуле белка, природа активного центра, химическая природа субстрат-связывающих и активизирующих групп, присутствующих в активном центре. Важную роль играет и простетическая (небелковая) часть, если она имеется.

В настоящее время известно, что значения молекулярных масс ферментов колеблются в широких пределах: от 10 000 до 1 000 000. Мелкие молекулы (предельная масса активных ферментов, обнаруженных в живой природе, не менее 9000) относительно термостабильны.

В природе довольно обычны такие формы ферментов, у которых молекулы состоят из небольшого числа (2—4) одинаковых субъединиц, которые могут спонтанно диссоциировать при разбавлении. Иногда субъединицы удерживаются друг с другом посредством простейших групп, коферментов или субстратов, после удаления которых они распадаются. Сами мономеры могут быть как активными, так и неактивными.

Справедливо утверждение, что молекулы большинства ферментов состоят из одинарной полипептидной цепи (пепсин, трипсин, папаин, карбоксипептидаза), хотя молекулы альдолазы и α-химотрипсина, выделенные из мышц кролика, содержат две пептидные цепи. Ферментативная активность не связана с аминокислотным составом, но зависит от последовательности аминокислот.

Функциональность ферментов предопределена их структурой и весьма эффективна в преобразовании различных субстратов, включая биополимеры — необходимые компоненты пищевых систем. Очевидно, что ферменты играют ключевую роль в пищеварении, а также и в технологии пищевых продуктов.

5.1.3. КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БИОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При изучении каталитической активности ферментов необходимо основываться на количественной оценке скоростей катализируемых реакций. Знание влияния различных факторов на скорость данной реакции позволяет делать выводы о механизме действия ферментов, что особенно важно в случае неочищенных препаратов. Эти исследования имеют и большое практическое значение, так как позволяют узнать наилучшие условия для эффективного действия ферментов.

Факторы, определяющие характер течения ферментативных реакций, многочисленны и разнообразны. К числу главных из них следует отнести концентрацию фермента, концентрацию субстрата, pH, температуру, наличие активаторов или ингибиторов.

При данных условиях две молекулы фермента, действующие в растворе независимо друг от друга, за определенный промежуток времени вызывают превращение в два раза большего количества субстрата, чем одна молекула. Поэтому скорость v реакции прямо пропорциональна концентрации фермента [E]:

$$v = k[\mathrm{E}].$$

В подавляющем большинстве случаев графически это представляется в виде линейных зависимостей, широко используемых в методах определения концентрации ферментов (рис. 82).

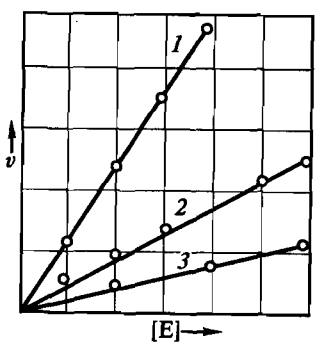


Рис. 82. Примеры графических зависимостей влияния концентрации различных ферментов на скорость реакции при гидролизе коллагена:

1 — коллагеназа тканей; *2* — протосубтилин; *3* — пепсин

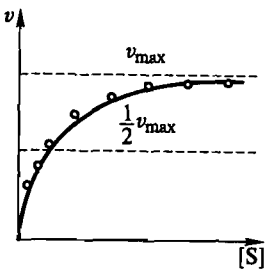


Рис. 83. Типичная кривая зависимости между скоростью реакции и концентрацией субстрата

Иногда линейность графика нарушается, что связано со свойствами самого фермента или несовершенством методов определения активности.

Влияние концентрации субстрата на скорость ферментативной реакции базируется на теории М. Михаэлиса.

В подавляющем большинстве случаев в ферментативных реакциях участвует не один, а большее число субстратов. Гидролазные реакции (в том числе и протеолитические) часто рассматривают как односубстратные

В односубстратных реакциях концентрация субстрата — один из наиболее важных факторов, определяющих скорость. Практически во всех случаях график зависимости между скоростью и концентрацией субстрата представляет собой часть гиперболы (рис. 83).

Фермент (E) вначале образует со своим субстратом (S) комплекс, который затем распадается с освобождением свободного фермента и продуктов реакции:

$$E + S \underset{K_{-1}}{\overset{K_{+1}}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{K_{+2}} E + \text{продукты реакции.}$$

Представление об образовании фермент-субстратного комплекса является центральным для всех современных концепций о механизме действия ферментов, которые объясняют закономерности изменения скорости ферментативной реакции.

При очень низких концентрациях субстрата скорость реакции весьма мала, но постепенно возрастает по мере повышения концентрации субстрата; в условиях возрастающих концентраций субстрата каждый раз приращение скорости становится все меньше и меньше до бесконечно малого ускорения.

Скорость, когда фермент «насыщен» субстратом, принимают за максимальную (v_{max}). В таком состоянии он не может функционировать быстрее.

Эффект насыщения свойствен почти всем ферментам. Однако, сколько бы ни увеличивалась концентрация субстрата, фактически скорость ферментативной реакции приближается к максимальной, но никогда не достигает ее. Благодаря тому, что кривая, представляющая гиперболу (см. рис. 83), имеет одинаковую форму для большинства ферментов, Михаэлис и Ментен (1913 г.) определили константу, обозначаемую в настоящее время через K_m, которой удобно выражать точное соотношение между концентрацией субстрата и скоростью катализируемой ферментом реакции. Величину K_m можно определить как концентрацию специфического субстрата, при которой данный фермент обеспечивает скорость реакции, равную половине ее максимальной скорости. Физический смысл K_m фактически показывает степень сродства фермента и субстрата. Характерная форма кривой насыщения фер-

мента субстратом может быть выражена математически уравнением Михаэлиса — Ментен:

$$v_0 = \frac{v_{max}[S]}{K_m + [S]},$$

где v_0 — начальная скорость при концентрации субстрата [S]; v_{max} — максимальная скорость; K_m — константа Михаэлиса — Ментен для данного фермента, соответствующая определенному субстрату.

Это уравнение было выведено авторами исходя из основного предположения о том, что стадией, лимитирующей скорость ферментативных реакций, является распад комплекса ES на продукты и свободный фермент. Уравнение Михаэлиса—Ментен составляет основу для анализа кинетики всех ферментативных реакций. Если известны величины K_m и v_{max}, то можно рассчитать скорость ферментативной реакции при любой заданной концентрации субстрата. Уравнение позволяет определять количественные характеристики ферментов и проводить анализ их ингибирования.

Для определения v_{max} и K_m по данным ряда измерений скорости при различных концентрациях субстрата график уравнения Михаэлиса—Ментен может быть построен несколькими способами.

Чаще всего применяется метод графического изображения по Лайнуиверу и Берку. Если построить график зависимости $1/v$ от $1/[S]$ (рис. 84) и воспользоваться методом двойных обратных величин, то получится уравнение прямой линии вида

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{v_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}}.$$

Прямая пересекает ось ординат в точке $1/v_{max}$ и имеет наклон, равный K_m/v_{max}.

Имеются и другие способы графического определения K_m и v_{max}. Величина K_m — ключевой пункт уравнения Михаэлиса. Она характеризует поведение данного фермента по отношению к тому или иному субстрату при определенных значениях pH и температуры. При этом следует отметить, что одни ферменты требуют довольно высоких концентраций субстрата для достижения скорости, равной половине максимальной, другим достаточно очень низких концентраций субстрата.

Ферменты, действующие на несколько субстратов с общей структурной особенностью, например химотрипсин, имеют различные величины K_m для каждого из них.

Ферменты активны только в определенном интервале pH; в большинстве случаев для каждого фермента имеется определенный оптимум pH, что объясняется несколькими причинами:

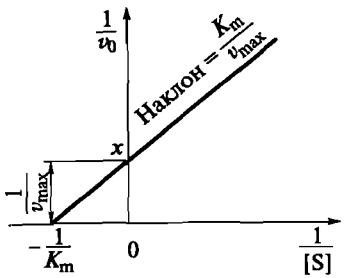


Рис. 84. Графическое определение величин K_m и v_{max} по Лайнуиверу и Берку

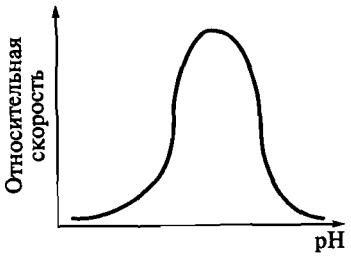


Рис. 85. Общий вид зависимости скорости ферментативной реакции от pH

1) истинное обратимое влияние pH на скорость реакции v (когда фермент насыщен субстратом); 2) влияние pH на сродство фермента к субстрату (в этом случае падение активности по обе стороны от оптимума pH будет следствием понижения насыщения фермента субстратом в силу понижения сродства); 3) влияние pH на стабильность фермента, который может необратимо инактивироваться при pH по одну или обе стороны от оптимума. Перечисленные факторы могут действовать и в комбинации друг с другом. Например, падение активности по одну сторону от оптимума pH может быть результатом уменьшения сродства фермента к субстрату, а по другую — результатом инактивации фермента.

Итак, для всех известных ферментов зависимость скорости реакции от pH графически выражается в виде «колоколообразной» функции (рис. 85). Такие кривые строятся на основе данных, полученных при измерении начальных скоростей реакции, протекающей в буферных растворах с разными значениями pH.

Форма кривых, описывающих зависимость скорости ферментативной реакции от pH, отражает способность важных для данного фермента протонодонорных или протоноакцепторных групп в его каталитическом центре переходить при определенных значениях pH в состояние требуемой степени ионизации.

Методы анализа температурных зависимостей кинетических и равновесных параметров ферментативных реакций основываются на классических принципах термодинамики и кинетики. Ферментативные реакции характеризуются также наличием колоколообразной зависимости скорости реакции от температуры в достаточно широком температурном интервале (рис. 86), что приводит к температурному оптимуму реакции. Эта особенность влияния температуры на кинетику ферментативных реакций объясняется наложением двух эффектов — возрастанием скорости реакции при увеличении температуры и ускорением тепловой денатурации белковой молекулы, приводящей к инактивации фермента при высоких температурах.

Многообразие форм, в которых проявляется влияние температуры на скорость ферментативных реакций, дает основание ожидать, что анализ этого влияния должен представлять большие трудности. В действительности, однако, влияние температуры легко установить экспериментально. Влияние этого фактора на стабильность фермента можно изучить, инкубируя фермент при различных температурах в течение определенного времени, а затем определяя его активность в той температурной зоне, в которой он остается стабильным.

Как отмечалось выше, ферментативная реакция в целом состоит из трех последовательных стадий: 1) образование фермент-субстратного комплекса; 2) превращение этого комплекса в комплекс фермент-продукт и 3) диссоциация промежуточного продукта. Влияние температуры на реакцию в целом является результатом ее влияния на каждую из этих стадий. В идеале следовало бы измерить абсолютные величины каждой из отдельных констант скорости. На практике опираются на известный закон Вант-Гоффа:

$$\frac{d\ln K}{dT}=\frac{\Delta H}{RT},$$

где K — константа скорости реакции; ΔH — энтальпия равновесного процесса; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

График зависимости в координатах ($\ln K$; $1/T$) должен иметь вид прямой с тангенсом угла наклона, равным $-\Delta H/R$. Тогда величину энтропии процесса можно рассчитать из соотношения

$$\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T},$$

где $\Delta G=-RT\ln K$.

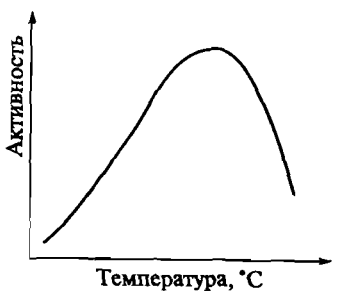


Рис. 86. Влияние температуры на активность ферментов (общий вид)

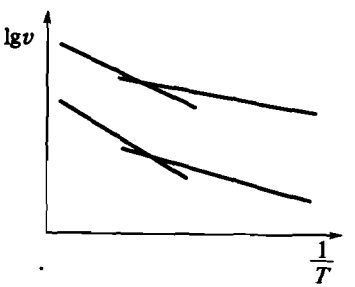


Рис. 87. Общий вид зависимости $\lg v$ от $1/T$ ферментативных реакций для разных ферментов (к определению энергии активации с помощью уравнения Аррениуса)

Таким образом можно анализировать температурные зависимости констант диссоциации ионогенных групп активного центра фермента.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры в простейшем виде определяется полуэмпирическим уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации.

После логарифмирования получаем

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}.$$

Графики в координатах ($\ln k$; $1/T$) или ($\lg v$; $1/T$) для ферментативных процессов зачастую имеют вид линий с изломами (рис. 87). Наличие подобных изломов на аррениусовой зависимости можно объяснить как сменой лимитирующей стадии реакции при изменении температуры, так и переходом активного центра молекулы фермента в узком температурном интервале в другое конформационное состояние, обладающее иной каталитической активностью.

Известно много ферментов, для которых естественные условия их действия не совпадают с оптимальными параметрами pH и температуры. Таким образом, внешние факторы позволяют с достаточным эффектом регулировать интересующие процессы, особенно при технологической обработке биологических объектов, например мяса и мясных продуктов.

Действие большинства ферментов можно также подавить или полностью ингибировать определенными химическими реагентами. Изучение ингибиторов ферментов позволяет получить ценные сведения о субстратной специфичности ферментов, природе функциональных групп активного центра и механизмах каталитической активности ферментов.

Ингибиторы ферментов служат очень полезными инструментами при исследовании метаболических путей в клетках. Очевидно, химические вещества, в широком наборе присутствующие в биологических объектах (пищевом сырье), во многом предопределяют направленность и эффективность суммарных ферментативных превращений, которые формируют в итоге качество и свойства конечного продукта.

Несмотря на возросший уровень знаний в области энзимологии, представления о механизме катализа носят гипотетический характер. Ни для одного фермента пока не известно точного механизма, обеспечивающего ускорение той или иной специфической для него реакции.

5.1.4. ИСТОЧНИКИ И ЗНАЧЕНИЕ ФЕРМЕНТОВ

Большую роль в питании играют протеолитические ферменты пищеварительного тракта, а также катепсины (ферменты класса гидролаз) мышечной ткани. При переработке и хранении сырья и продуктов животного происхождения в последнее время получили широкую популярность биокаталитические процессы под воздействием их экзогенных аналогов различного происхождения, которые применяются для интенсификации процессов биомодификации сырья, улучшения качества продуктов, увеличения их выхода, привлечения нетрадиционных ресурсов для решения проблем экологической безопасности производств. При этом, безусловно, перспективны и другие ферменты, например липазы, амилазы и т. д. В силу ограниченности объема учебника остановимся на подклассе пептид-гидролаз класса гидролаз.

Протеолитические ферменты катализируют гидролитическое расщепление белков и пептидов по схеме

$$RC(O)NHR_1 + H_2O \rightarrow RC(O)OH + H_2NR_1$$

Согласно современной классификации протеолитические ферменты относятся к классу гидролаз и образуют подкласс пептидгидролаз, или протеаз. Протеазы обычно подразделяют на пептидазы и протеиназы. Однако четкого разделения по этому признаку нет, так как установлено, что протеиназы (пепсин, трипсин, папаин и др.) гидролизуют пептидные связи не только в белках, но и в различных полипептидах. Позднее это было доказано для целого ряда протеиназ микробного происхождения.

За последние годы значительно изменились представления о протеолитических ферментах. Сейчас выяснено, что одни ферменты для своего действия нуждаются в присутствии примыкающих концевых карбоксильных или аминных групп, другим, напротив, необходимо присутствие свободных концевых групп.

Ферменты первой группы (эндопептидазы) могут действовать на центральные участки пептидной цепи и расщеплять молекулы белка на более мелкие фрагменты; небольшие пептиды они расщепляют только тогда, когда концевые группы пептида искусственно (химическим путем) блокированы.

Ферменты второй группы (экзопептидазы) не могут гидролизовать пептидные связи, находящиеся в середине цепи, и действуют (либо с карбоксильного, либо с аминного конца цепи), отщепляя последовательно одну за другой концевые аминокислоты.

Эндо- и экзопептидазы действуют при расщеплении белка удивительно согласованно: первые образуют большее число свободных концов, а вторые воздействуют на образовавшиеся фрагменты. Таким образом расщепляются субстраты протеолитических ферментов пищеварительного тракта.

Согласно современной классификации ферментов протеазы (пептидгидролазы) имеют номер 3.4 и образуют подгруппы, при этом учтены особенности действия: отщепление одиночных аминокислот (с N- или С-конца пептидной цепи); специфичность к дипептидным субстратам; отщепление дипептидных фрагментов с N- и С-конца. Это обычный тип классификации, основанный на специфичности. Вместе с тем эндопептидазы (протеиназы) разделены на основании особенностей каталитического механизма и наличия одного из известных структурных признаков в активном центре.

Подкласс пептидгидролаз в настоящее время представлен перечнем групп и подгрупп:

аминопептидазы (α-аминоацилпептидгидролазы), гидролизующие молекулу субстрата при наличии свободной α-аминогруппы;

карбоксипептидазы, расщепляющие находящуюся рядом со свободной карбоксильной группой пептидную связь в полипептидах;

дипептидгидролазы, катализирующие расщепление дипептидов до свободных аминокислот;

пролиназы, расщепляющие только такие пептиды, в образовании которых принимает участие карбоксильная группа пролина;

пролидазы, катализирующие расщепление дипептидов, в которых азот пролина связан кислотно-амидной связью;

сериновые карбоксипептидазы;

металлокарбоксипептидазы;

сериновые протеиназы;

тиоловые протеиназы;

кислые (карбоксильные) протеиназы;

металлопротеиназы;

протеиназы с неизвестным механизмом катализа.

Часто на практике протеолитические ферменты, известные и тем более мало изученные, подразделяют на группы в зависимости от оптимального (для действия на субстраты) значения pH. Как правило, выделяют три группы.

1. Щелочные протеиназы — стабильные и активно действующие в области pH 5—10, хотя максимальная их активность обнаруживается при pH 9,5—10,5. Установлено, что это главным образом сериновые протеиназы (для акта катализа важную роль играют функциональные группы серина); они активно ингибируются диизопропилфторфосфатом (ДФФ).

2. Нейтральные протеиназы — с оптимумом pH для протеолиза около 7,0. В эту группу объединяют большинство металлоферментов, чувствительных к таким аддентам, как ЭДТА и *о*-фенантролин. Они не ингибируются ДФФ и тиоловыми реагентами, устойчивы при pH 6—9.

3. Кислые протеиназы — активные при pH 2—5, нечувствительные к сульфгидрильным реагентам, металлохелатным агентам, тя-

желым металлам и ДФФ. Для акта катализа этой группы ферментов важны остатки карбоксильных групп глутаминовой или аспарагиновой аминокислот.

Животные ферменты. Их получают для различных целей из собираемого на мясокомбинатах сырья, среди которого наибольший интерес представляют поджелудочная железа убойных животных (свиней и крупного рогатого скота), слизистая оболочка желудков и сычугов.

Секрет поджелудочной железы и слизистые оболочки сычугов, желудков, кишечного тракта содержат сложный набор гидролитических ферментов, в том числе протеаз. Практически все животные протеазы синтезируются тканями в виде неактивных предшественников — зимогенов и превращаются в активные ферменты по какому-либо механизму уже в самих секретах.

В настоящее время эти ферменты получены в кристаллическом виде и достаточно изучены. Кристаллический *трипсин* получен Дж. Х. Нортропом и М. Кунитцем в 1931 г. путем насыщения раствора белка коммерческого препарата трипсина солью. Те же ученые предложили полную схему получения кристаллических белков — трипсиногена, трипсина, химотрипсиногена А, α-химотрипсина, ингибитора трипсина и соединения трипсин-ингибитор. Разработка простых методов, позволяющих получать значительные количества очищенных протеолитических ферментов и их предшественников, явилась важным этапом в развитии энзимологии и послужила толчком, обусловившим бурное развитие учения о протеолитических ферментах в последующие годы.

В настоящее время установлено, что трипсины различного происхождения имеют близкие количественный и качественный наборы аминокислот (табл. 63) и форму кристаллов.

63. Количество аминокислотных остатков в составе различных трипсинов

Аминокислота	Трипсин				
	бычий	свиной	овечий	человека	индюка
Аланин	14	15	17	13	11
Аргинин	2	4	4	6	3
Аспарагиновая кислота	22	24	20	21	15
Глутаминовая кислота	14	17	14	21	13
Глицин	25	25	19	20	22
Гистидин	3	4	3	3	3
Изолейцин	15	15	10	12	8
Лейцин	14	16	14	12	14
Лизин	14	10	12	11	7
Метионин	2	2	2	1	2
Фенилаланин	3	4	5	4	2
Пролин	9	10	9	9	9
Серин	33	25	26	24	21

Продолжение

Аминокислота	Трипсин				
	бычий	свиной	овечий	человека	индюка
Треонин	10	10	15	10	10
Триптофан	4	4	—	3	5
Тирозин	10	8	6	7	10
Валин	17	16	17	16	13
Цистин (цистеин)	12	12	12	8	8
Всего остатков	223	221	205	201	176

Молекулы трипсина и трипсиногена имеют глобулярное строение; свиной и бычий трипсины характеризуются выраженными основными свойствами (ИЭТ при pH 10,5). В растворе они имеют высокую степень симметрии и малую степень гидратации, оптимум активности обнаруживается в интервале pH от 7,0 до 9,0 при температуре около 50 °С. Относительная молекулярная масса 23 800 (бычий трипсин). Важным свойством молекул трипсина в растворе является их способность к ассоциации, в которой активный центр не участвует.

Трипсин гидролизует связи (не обязательно пептидные), в которых карбоксильные группы принадлежат основным аминокислотам — лизину или аргинину. Амиды расщепляются быстрее, чем пептиды, а сложные эфиры быстрее, чем амиды.

Химотрипсин был исследован более детально, чем какой-либо другой очищенный фермент. Получены кристаллы химотрипсина А, химотрипсина В.

Относительная молекулярная масса, определенная методом гель-фильтрации, составляет 23 000; pH-оптимум 7,0—9,0; температурный оптимум около 50 °С; ИЭТ белковой молекулы химотрипсина соответствует pH 8,1—8,2.

Химотрипсиноген, представляющий собой полипептидную цепь из 245 аминокислотных остатков и содержащий пять дисульфидных связей, образованных пятью остатками цистина, активируется в тонком кишечнике под действием трипсина, который гидролизует четыре пептидные связи и удаляет из молекулы химотрипсиногена два дипептида. В результате образуется активный химотрипсин, состоящий из трех полипептидных цепей, ковалентно связанных двумя дисульфидными мостиками, один из которых объединяет А- и В-цепи, а второй — В- и С-цепи, как показано на рис. 88

Подобно трипсину, химотрипсин осуществляет гидролиз субстратов типа сложных эфиров, который идет через образование ковалентного промежуточного соединения. Наряду с пептидами фермент гидролизует амиды и эфиры, при этом он предпочтительно расщепляет связи, образованные остатками ароматических аминокислот. Лучшими субстратами являются эфиры, особенно эфиры N-ацилтирозина; медленнее гидролизуются эфиры фенилаланина.

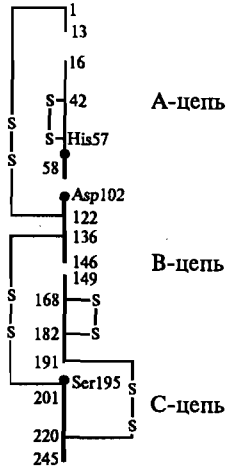


Рис. 88. Схема молекулы активного химотрипсина

Расщепляются также и некоторые эфиры триптофана и метионина. Эфиры аргинина, норлейцина и валина гидролизуются чрезвычайно медленно. Наличие в субстрате свободной α-аминогруппы снижает атакуемость, поэтому N-ацилпроизводные являются более эффективными субстратами, особенно если в ацильной группе содержится ароматическое кольцо.

Пепсин — фермент слизистой оболочки желудков свиней и сычугов, впервые получен в кристаллическом виде Нортропом в 1929—1930 гг.

Препараты кристаллического пепсина не отличаются высокой степенью однородности, что связано с наличием в слизистой желудка нескольких форм пепсиногена, а также с самопереваривaнием фермента.

Пепсин обнаружен в желудочном соке всех позвоночных.

Активация пепсиногена происходит с помощью соляной кислоты желудочного сока.

Ингибитор пепсина, освобождающийся в процессе активации пепсиногена, выделен в кристаллическом виде. Он обладает способностью обратимо соединяться с пепсином при pH 5,6; при смещении pH в более кислую область происходит диссоциация комплекса и переваривание ингибитора свободным пепсином. Ингибитор содержит четыре остатка лизина и один остаток аргинина.

Относительная молекулярная масса пепсина равна 34 163. Молекула пепсина имеет 321 аминокислотный остаток.

На поверхности глобулы пепсина обнаружена впадина, соответствующая месторасположению активного центра.

Исследования дисперсии оптического вращения в дальнем и близком ультрафиолете, дейтерообмена в нативном и денатурированном мочевиной ферменте позволили установить весьма незначительное содержание α-спиралей в третичной структуре пепсина. Высокое содержание гидрофобных аминокислот свидетельствует о важности гидрофобных связей в создании и стабилизации нативной конформации фермента.

Наиболее характерной особенностью аминокислотного состава пепсина является подавляющее преобладание дикарбоновых аминокислот над основными. ИЭТ пепсина лежит около pH 1,0. pH-оптимум находится в области 1,5—2,5, интервал pH-стабильности 1,5—6,0. Все это определяет ярко выраженные кислые свойства белка.

Установлено, что пепсин обладает широкой специфичностью при гидролизе пептидных связей в белках и пептидах, хотя меха-

низм действия до конца еще не выяснен. Пепсин гидролизует белки намного медленнее, чем другие протеиназы. Еще медленнее он действует на пептиды. В противоположность некоторым другим пептидазам пепсин не действует на амидные и сложноэфирные связи, а расщепляет только пептидные. Его специфичность абсолютна в отношении оптической конфигурации аминокислотных остатков по обе стороны от гидролизуемой связи. Пептиды с ароматической аминокислотой на любой из сторон атакуемой связи являются хорошими субстратами, особенно если другая аминокислота также ароматическая или дикарбоновая. Если короткие пептиды имеют свободную концевую аминогруппу, то эффективность гидролиза снижается, поэтому N-ацилированные пептиды — лучшие субстраты по сравнению с неацилированными. Серосодержащая аминокислота вблизи атакуемой пептидной связи, в образовании которой участвует ароматическая аминокислота, повышает гидролизуемость пептида. Очень хорошими субстратами служат карбобензокси-L-тирозил-L-фенилаланин, карбобензокси-L-глутамил-L-тирозин или карбобензокси-L-метионил-L-тирозин.

Ренин (химозин) — специфический фермент желудка молочных телят и ягнят.

Интерес к этому ферменту возник в связи со свойством специфически расщеплять пептидную связь казеина, в результате чего образуется сгусток. Препараты ренина называют молокосвертывающими. Они получили широкое применение в технологии сыров, творогов, молочных коагулянтов.

Согласно работам Фольтмана и Хартли, первичные структуры пепсина и ренина совпадают на 70 %, оба фермента имеют близкие относительные молекулярные массы (33 000—34 000). Ренин умеренно стабилен при pH 2,0, устойчив в интервале pH 5,3—6,3, инактивируется при pH > 6,5. Фермент проявляет неустойчивость при pH ~ 3,5, хотя именно при этом значении pH его протеолитическая активность максимальна. Температурный оптимум лежит в интервале 40—45 °C.

Кристаллический препарат ренина был получен в 1942 г. При выделении кристаллов ренина из различных объектов форма кристаллов была неодинакова: в виде пластин, кубов и игл. По заключению многих исследователей ренин даже в кристаллическом виде неоднороден. Наиболее достоверной следует считать молекулярную массу ренина, равную 30 700. С-концевой аминокислотой в ренине является аспарагин, а N-концевой — глицин. Изоэлектрическая точка фермента — pH 4,6. Блокирование гистидина и дисульфидных связей приводит к инактивации фермента.

Ренин плохо растворим в дистиллированной воде, его растворимость возрастает с увеличением ионной силы раствора. В препаратах ренина сильнее проявляется молокосвертывающая активность и гораздо слабее — протеолитическая активность по сравне-

нию, например, с пепсином. При электрофорезе ренина получаются 3—4 фракции.

Коллагеназа — фермент, секретируемый в растущих или подвергающихся метаморфозу тканях земноводных и млекопитающих.

Впервые коллагенолитическая активность была выявлена в хвостовом плавнике головастиков в период метаморфоза, когда в течение нескольких дней происходит резорбция больших количеств коллагена в ткани.

Для определения коллагенолитической активности маленькие кусочки хвостового плавника, подвергающегося метаморфозу, культивировали на слое коллагеновых волокон. Спустя несколько часов на непрозрачном фоне фиксировали прозрачные зоны, что указывало на высокую активность коллагеназы.

Коллагеназа головастика обладает весьма высокой специфичностью. Этот фермент расщепляет тропоколлаген, как бы делая срез через все три цепи в единственном месте — вблизи аминокислотного остатка 750 в последовательности из 1000 остатков. Два фрагмента, составляющие соответственно $^1/_4$ и $^3/_4$ исходной цепи, при температуре тела спонтанно развертываются и становятся доступными действию других протеолитических ферментов.

Истинной коллагеназой считается фермент, гидролизующий последовательность Gly-Pro-Pro.

Кроме того, коллагеназа выделена из поджелудочной железы млекопитающих; она имеет специфичность к гидролизу коллагена, степень гидролиза коллагена достигает 75,0—87,5 %. Для коллагеназы, как и для коллагена, характерны высокие массовые доли гидроксипролина (1 %) и пролина (7,5 %).

Коллагеназно-эластазный комплекс получают на мясокомбинатах из экстрактов поджелудочной железы, но из-за ограниченности источников препарат выпускается лишь для медицинских целей. На практике для обработки различных белковых субстратов, в том числе с высокой массовой долей соединительнотканных компонентов, применяют ферменты пепсин, трипсин, химотрипсин или комплекс ферментов поджелудочной железы — панкреатин. Свойства этих ферментов достаточно изучены (В. В. Мосолов, 1971 г.). Ферменты поджелудочной железы убойного скота могут действовать на коллаген и эластин внутримышечной соединительной ткани.

Катепсины — тканевые ферменты, локализованные в лизосомах мышечного волокна. При посоле и созревании мяса они незаменимы, но при обработке мясного сырья не используются, так как источник катепсинов — ценнейший пищевой продукт. Однако закономерности их воздействия на белки мышечной ткани имеют большое практическое значение и должны учитываться при дополнительном внесении ферментов той или иной специфичности. При разработке новых препаратов для ускорения про-

цессов созревания свойства катепсинов принимаются за образец для сравнения.

Свойства катепсинов достаточно изучены при традиционном характере автолиза. В последнее время сведения значительно расширены в результате развития теории и практики созревания и посола мяса.

Катепсины B_1, D, H, L и G гидролизуют концевые участки полипептидных цепей. Внутренние участки полипептидов активно расщепляются катепсинами A, B_2 и C. Очевидно, гетерогенность ферментных комплексов и их специфичность играют решающую роль в характере и глубине изменений мышечных белков при посоле и созревании мяса.

Растительные ферменты. Растительные протеазы сначала разрушают мукополисахариды основного вещества ткани, затем превращают его волокна в аморфную массу. Как наиболее известные здесь следует отметить папаин из дынного дерева, фицин из инжира, бромелаин из ананасов; менее известны асклепаин из ваточника, мацин из маклюры оранжевой, мадар и раджи из латекса индийских растений *Calotrofis gigantea* и *Elensine coracana*, используемые для выработки мясных продуктов из баранины, мяса буйволов, птицы с нежной консистенцией и одновременно для улучшения вкуса и аромата.

Папаин представляет собой гетерогенную систему протеиназ, отличающихся молекулярной массой и изоэлектрической точкой, имеет оптимум активности при pH 5—7 и температуре 60—70 °С, подвергается инактивации при 80—85 °С. Наибольшую активность папаин проявляет в отношении актомиозина. При температуре 60 °С хорошо гидролизует не только белки мышечной ткани, но и коллаген и эластин, но на нативный коллаген практически не действует.

Кристаллы папаина получают из жидкого или сухого латекса дынного дерева. Несколько раз перекристаллизованный папаин ведет себя при электрофорезе как однородное вещество основного характера с изоэлектрической точкой около pH 9. Относительная молекулярная масса равна 20 700.

Папаин обладает широкой специфичностью, осуществляя глубокий протеолиз белков и синтетических субстратов.

Фицин — протеолитический фермент, выделенный из плодов, стеблей и листьев тропических растений рода *Ficus*. Эта протеиназа типа папаина проявляет активность в широких пределах pH, температурный оптимум активности находится в пределах 60—65 °С (рис. 89), инактивируется при 80 °С, оказывает заметное воздействие на мышечную и соединительную ткани. Есть сведения, что фицин способен гидролизовать нативный коллаген, хотя активность его в отношении этого субстрата заметно слабее и хорошо проявляется при pH 3,0, резко возрастая при температуре выше 60 °С. Обладает активностью по отношению к мукополиса-

харидному комплексу внутримышечной соединительной ткани и растворимым белкам мяса. С повышением температуры фицин проявляет более выраженную эластазную активность.

Кристаллы фицина отличаются по форме от кристаллов папаина. Подобно папаину, в акте катализа важную роль играет цистеин. Кроме того, структура молекулы фицина имеет некоторую аналогию с папаином. Относительная молекулярная масса фицина равна 25 000 — 26 000.

Фицин также имеет довольно широкую субстратную специфичность. По характеру гидролизуемых связей фицин значительно отличается от папаина. Наилучшим из числа известных синтетических субстратов фицина является амид карбобензоксиметионина. Установлено, что фицин расщепляет связи четырех из пяти содержащихся в В-цепи инсулина остатков ароматических аминокислот. Предполагается, что фермент предпочтительно расщепляет связь Arg-Lys.

Фицин — единственный представитель группы растительных протеиназ, способный гидролизовать нативный коллаген. Вместе с тем он обладает высокой активностью по отношению к мукополисахаридному комплексу внутримышечной соединительной ткани. В наибольшей степени на активность фицина по отношению к коллагену и эластину влияют pH и температура.

Бромелаин выделен из плодов ананаса и по своему отношению к ингибиторам и активаторам, а также по ряду других свойств бли-

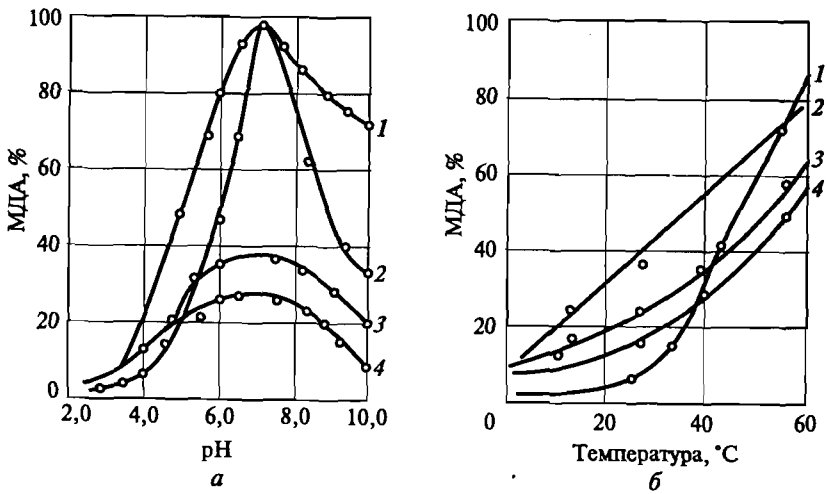


Рис. 89. Влияние pH (*а*) и температуры (*б*) на активность фицина по отношению к белкам мяса:

1 — коллаген; *2* — эластин; *3* — общий небелковый азот; *4* — солерастворимая фракция белков; МДА — массовая доля азота в продуктах протеолиза

зок к папаину. Относительная молекулярная масса — около 33 000. Молекула бромелаина содержит 285 аминокислотных остатков и представляет собой одну полипептидную цепь, стабилизированную пятью дисульфидными связями и несущую одну свободную сульфгидрильную группу. Полипептидная последовательность характеризуется высокой долей основных аминокислот, что придает соответствующие свойства белку-ферменту (ИЭТ при pH 9,55).

Бромелаин — сложный белок, содержит в качестве небелковой части прочно связанный углеводный компонент. Его активность повышается в присутствии цистеина, цианида, меркаптоэтанола; угнетается веществами, специфически реагирующими с SH-группами.

Кроме белков бромелаин активно гидролизует и некоторые синтетические пептиды. Из всех исследованных низкомолекулярных субстратов лучше других им гидролизуются производные аргинина. В отличие от папаина бромелаин гидролизует эфир бензоил-L-аргинин, что предполагает, несмотря на большое сходство с папаином, различия в строении активных центров.

По способности гидролизовать белки мяса бромелаин оценивается примерно так же, как папаин.

Бромелаин проявляет активность в широком диапазоне pH (от 4,5 до 8,5). Растворимые белки мяса в наибольшей степени расщепляются им в интервале pH от 2,0 до 10,0 с максимумом при pH 7,0. Он, как и другие растительные ферменты, не способен гидролизовать нативные коллаген и эластин, однако проявляет высокую коллагеназную и эластазную активность при температурах 60 °С и выше. В связи с этим его применение в ряде зарубежных стран связано с мягчением жесткого мяса, а также с производством мясных паст, эмульсий и т. д.

Однако следует подчеркнуть, что протеиназы растительного происхождения, как и протеиназы животных, не могут полностью удовлетворять потребностям перерабатывающих отраслей промышленности в протеолитических ферментах. В связи с этим будущее принадлежит протеиназам микробного происхождения.

В настоящее время в номенклатуру и классификацию ферментов внесено большое количество протеолитических ферментов микробного происхождения, которые относятся к различным подклассам. Необходимо отметить, что многие из них получены в кристаллическом виде (например, субтилизин — КФ 3.4.21.14, сериновая эндопептидаза *Alternaria* — КФ 3.4.21.16, сериновая протеиназа *Arthrobacter* — КФ 3.4.21.14, стрептококковая протеиназа — КФ 3.4.22.10, кислая протеиназа *Aspergillus oryzae* — КФ 3.4.23.6, кислая протеиназа *Penicillium janthinellum* — КФ 3.4.26.6, кератиназа *Streptomyces* — КФ 3.4.29.11 и др.). Часто под одним номером находится очень много ферментов, получаемых из различных источников, но имеющих сходные свойства.

Однако в промышленности чаще всего получают комплекс протеолитических ферментов, достоинства которого определяют-

ся с учетом возможности последующего его применения. Общая протеолитическая активность препаратов определяется на стандартных субстратах (казеине, гемоглобине, казеинате натрия) в соответствии с известными методами и используется для сравнения эффективности их действия на специфические субстраты (коллаген, эластин, кератин, желатин и т. д.).

Следует отметить, что у нас в стране проведены определенные исследования и обобщения по эффективности микробных протеиназ при расщеплении белков животных тканей. Но физико-химические свойства, идентификация функциональных групп каталитического центра, кинетика гидролиза субстратов, субстратная специфичность и расшифровка первичной структуры определены лишь для немногих.

Опубликованные данные позволяют судить о том, что интерес к их разработке возрос, повысился уровень изученности, есть результаты положительного действия ряда препаратов на белки мяса, включая коллаген и эластин

Сведения о некоторых ферментах, способных к гидролизу различных форм коллагена, приведены в табл. 64.

Традиционно при обработке пищевого сырья используют эндо- и экзогенные биокаталитические процессы. При этом эндогенные процессы протекают в сырье естественным путем, медленно, в основном за счет тканевых ферментов, а экзогенные — за счет использования ферментов, предварительно выделенных из различных источников, и разработанных на их основе препаратов, отвечающих требованиям по специфичности и условиям биокаталитической реакции.

Процессы, протекающие под действием собственных ферментов, называют *созреванием*. Это ключевой этап пищевой технологии, который часто определяет инфраструктуру отрасли в целом. Механизм действия эндоферментных систем при переработке пищевого сырья контролируется режимом и условиями, обеспечивающими целенаправленный распад биополимерных систем с образованием химических предшественников вкуса и аромата, формированием необходимых реологических и функционально-технологических свойств пищевых систем и в итоге — достижением желаемых органолептических показателей, высокого уровня качества, пищевой и биологической ценности готовых продуктов.

Развитие технологий пищевых продуктов, расширение ассортимента во многом стало возможно благодаря углубленному изучению механизма действия ферментных систем и химии пищи.

Процесс созревания традиционно используется при обработке сырья и продуктов животного происхождения для получения колбас, копченостей, деликатесов, кисломолочных продуктов и разнообразных сыров, соленой, копченой рыбы и других рыбопродуктов.

64. Важнейшие коллагенолитические ферменты и их свойства

Фермент	Источник получения	Относительная молекулярная масса	Оптимальный интервал pH	Результат действия	Направленность действия	Оптимальная температура, °С
Коллагеназа (клостридио-пептидаза)	Бактерии	109000	6,0—9,0	Расщепление тропоколлагеновых частиц на пептиды	Pro-Pro-R-Gly-Pro	35—37
Пепсин	Желудочный сок	24000	1,5—2,5	Расщепление сопутствующих компонентов соединительной ткани, после денатурации коллагена (особенно в кислой среде) разрушение его молекулы на пептиды, отщепление телопептидов	R-R-Phe или Tyr-R	37—40
Трипсин	Поджелудочная железа	24000	7,8—8,5	Расщепление сопутствующих коллагену веществ, после тепловой или химической денатурации разрушение коллагена на полипептиды и аминокислоты с гидролизом пептидных, амидных и сложноэфирных связей	R-Lys или Arg-R-R	37—40
Химотрипсин	То же	25000	8,0	Расщепление денатурированного коллагена, особенно после действия пепсина и совместно с трипсином вплоть до пептидов и аминокислот	R-Tyr- или Phe-R-R	37—40
Катепсин	Животные ткани	—	4,0—5,0	Главным образом катализирует автолитические процессы, образование протеаз и пептонов	Расщепляет пептиды с N-конца	30—37

Продолжение

Фермент	Источник получения	Относительная молекулярная масса	Оптимальный интервал pH	Результат действия	Направленность действия	Оптимальная температура, °C
Папаин	Плоды и латекс дынного дерева	27000	5,0—7,2	Расщепление денатурированного коллагена, а также его связей с углеводами	Гидролиз пептидных, амидных и сложноэфирных связей, в которых участвуют Lys, Leu, Gly	37—40
Фицин	Смоковница	—	8,0	Расщепление денатурированного коллагена на пептиды, гидролиз связей с сопутствующими компонентами соединительной ткани	Частично концевые пептиды, связи с углеводными комплексами	37—40
Бромелаин	Ананас	—	8,0	Такой же, как в случае папаина и фицина	Аналогично папаину и фицину	37—40
Коллагенмукопротеиназа	Поджелудочная железа	—	—	Отщепление мукополисахаридных комплексов	Разрушение кислых мукополисахаридов	—
Кислая протеиназа	*Aspergillus saitoi*	34900	2,5—3,0	Молокосвертывающий фермент	Аналогично пепсину	50
	Muicir pussillus	29800—30600	3,0—3,5	То же	То же	55
	Rhizopus chineusis	35000	2,9—3,3	»	»	60
	Mucor michei	38200	3,5—4,0	»	»	38,2
	Aspergillus oryzae	—	3,0—3,5	»	»	60
	Aspergillus tumaricus	—	3,0—3,5	»	»	50
	Bacillus megaterium	—	6,8—8,0	»	»	40

Многие аналоги животных ферментов, получаемые из растений и микроорганизмов, успешно применяются в реальном производстве.

Под созреванием сыра, например, понимают изменение составных частей свежеприготовленной (безвкусной и резинистой) сырной массы под действием ферментов, в основном протеиназ, в результате чего она приобретает свойственные данному сыру консистенцию, внешний вид, вкус и аромат.

Однако без целенаправленного применения экзогенной системы ферментов — препарата сычужного фермента (ренина) и клеток бактерий и грибов, продуцирующих протеолитические ферменты, процесс протекает длительно, а качество продукта нестабильное.

Аналогично в результате эндогенных ферментативных процессов происходит разрешение мышечного окоченения и накопление химических предшественников вкуса и аромата в мясе, а также формирование вкусоароматических свойств в готовых к употреблению мясных продуктах.

Известно, что в послеубойный период свойства всех тканей животного организма значительно изменяются, особенно мышечной ткани. Наступает автолиз. Состояние автолиза тканей легко определить визуально по внешним признакам.

Мышечная ткань в состоянии окоченения технологически малопригодна: плохо удерживает воду, непрозрачна, имеет высокие прочностные характеристики и т. д. Эти свойства отражаются на качестве мясных систем, предназначенных для получения продуктов широкого ассортимента. Восстановление и поддержание технологической функциональности мяса — сложная инженерная задача. Ее решение связано с определением условий и параметров сложных биокаталитических процессов.

Разрешение мышечной ткани связывают с ферментативным ослаблением поперечных связей между актином и миозином с последующей диссоциацией комплекса. Полной диссоциации, как показывают результаты исследований, не происходит, однако частичного распада комплекса миозин—актин достаточно, чтобы волокна растянулись.

В технологии получения мясопродуктов нет установленных показателей полной зрелости мяса, а следовательно, и точных сроков созревания. Это объясняется прежде всего тем, что вышеперечисленные свойства мясного сырья формируются одновременно. Развивается окоченение, распадаются белковые, углеводные, липидные системы, нуклеозиды и т. д.

В целом же следует отметить, что процесс созревания — одно из узких мест в промышленной переработке мясного сырья. Это вызвано значительной длительностью процесса, необходимостью использования больших производственных площадей, недостаточной эффективностью развивающихся биохимических реакций.

Для интенсификации процессов созревания, улучшения и сбалансированности показателей сырья разработаны физические, химические и биохимические методы. Наиболее распространенным и перспективным приемом является использование протеолитических ферментных препаратов, отвечающих следующим требованиям: высокий температурный оптимум действия; кислая и нейтральная области pH эффективного гидролиза; специфичность к гидролизу миозина и особенно белков внутримышечной соединительной ткани — коллагена и эластина (т. е. сходство действия с катепсинами, коллагеназой и эластазой); безвредность для здоровья человека.

Опыт показывает, что искусственно внесенные в сырье препараты протеаз обеспечивают аналогичный автолитическому эффект образования белковых структур, однако процессы созревания мяса под их влиянием протекают в 3—5 раз интенсивнее и заканчиваются в более короткий срок. Ферментные препараты отличаются специфичностью действия на такие белки мяса, как миозин, коллаген и эластин, конечные результаты этих процессов имеют много общего. При этом интенсивность и глубина превращений белковых структур зависят от дозировки препаратов, физико-химических условий, продолжительности обработки. Действие ферментов в итоге вызывает существенные изменения белков мяса и системы экстрактивных веществ, что соответственно придает сырью нужную консистенцию (нежность), вкус и аромат.

Ферментные системы катепсинов мышечной ткани оказывают аналогичное влияние на свойства сырья и продуктов, что учитывается при организации технологических процессов и разработке ассортимента продукции. Например, показано, что степень развития ферментативных процессов в мясе рыб после их улова не только формирует желаемые органолептические свойства, но и улучшает переваримость продуктов под действием пищеварительных ферментов, т. е. улучшает их биологическую ценность.

В связи с дефицитом в рационах питания людей основных пищевых веществ, особенно белка, для максимального вовлечения вторичных ресурсов перерабатывающих отраслей аграрно-промышленного комплекса в производство продуктов питания на базе управляемого биокатализа разрабатываются новые инженерные решения. Малоотходность подразумевает включение в технологический процесс такого нетрадиционного сырья, как субпродукты II категории и отходы с высоким содержанием коллагена. Наибольшие перспективы открываются в создании добавок и эмульсий функционального назначения, получении биополимеров, композитов, пищевых ингредиентов и покрытий. В связи с тем что пищевая и биологическая ценность продуктов ограничивается наличием неперевариимых соединительнотканных белков, отрицательно влияющих на функционально-технологические и структурно-механические свойства, наибольшие перспективы имеют протеолитические ферменты с коллагеназным эффектом.

Показано, что применение специфических протеаз или комплексов позволяет существенно (в 2—4 раза) сократить продолжительность технологических процессов, снизить их трудо- и энергоемкость, максимально вовлечь в получение высококачественных продуктов ранее неиспользуемое или малоиспользуемое белоксодержащее сырье.

Положительные результаты получены при разработке технических решений рационального использования крови убойных животных на пищевые и специальные цели. Гидролиз оболочек форменных элементов крови под действием ферментных препаратов позволяет получить ее морфологически однородную структуру без изменения концентрации сухих веществ, а гидролиз гемоглобина—обесцветить кровь. Ферменты целесообразно применять для гидролиза белков плазмы крови с целью повышения ее стабильности и использования в качестве основы для производства напитков общеукрепляющего и функционального питания.

Установлено, что ферментная обработка свиной шкурки дает возможность заменить ее варку при получении белково-жировых эмульсий «холодным» способом и интенсифицировать процесс в 4 раза.

Предварительная обработка говядины II сорта ферментами позволяет использовать это сырье для выработки оригинальных цельномышечных продуктов, а ферментативная обработка мясной обрези дает возможность включить ее в рецептуру сортовых колбас.

В последнее время все больше появляется сведений о возможности получения растворимых форм кератинов пера, рогов, копыт, шерсти при действии на них специально подобранных ферментов. В результате получают эффективные добавки (для косметических средств), заменители яичного белка (для кондитерской промышленности), серосодержащие пищевые добавки и т. д. Целенаправленное действие ферментных препаратов обеспечивает полное использование технологического брака для получения специального питания, выработки соусов, паштетов, заправок и т. д.

В технологии переработки рыбы с целью получения гидролизатов в качестве основы для супов, заправок, подливок из нестандартной (мелкой) рыбы успешно применяют биокаталитические процессы. Инженерная энзимология используется при получении ферментов (пепсина, химотрипсина, карбокси- и аминопептидаз, катепсинов и т. д.) и их композиций из сырья животного происхождения.

В молочной промышленности продолжаются исследования по получению и применению заменителей сычужного фермента, пепсинов. Ферментативный гидролиз белков используется при осветлении мелассы и молочного концентрата в технологии молочного сахара (лактозы) с целью повышения биологической ценности напитков и других жидких продуктов из сыворотки.

Горизонты и перспективы управляемого биокатализа в решении инженерных задач в пищевой промышленности поистине

неограниченны. В ближайшем будущем применение ферментов в пищевых отраслях связывают с открытием новых ферментов и повышением эффективности их действия путем иммобилизации.

5.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ФУНКЦИИ ГОРМОНОВ

Гормоны — это биологически активные органические вещества, вырабатывающиеся эндокринными железами и оказывающие регулирующее влияние на процессы обмена веществ и функционирование органов и тканей (например, на рост клеток и тканей, ритм сердца, кровяное давление, работу почек, перистальтику кишечника, выделение пищеварительных ферментов, лактацию и работу репродуктивной системы). Они влияют на различные процессы — от транспорта ионов через плазматическую мембрану клетки до транскрипции генома.

Термин *гормон* происходит от корня греческого слова, имеющего смысл «возбуждать», «приводить в движение». Гормоны функционируют как химические посредники. При этом, соединяясь с высокоспецифическими рецепторами, гормоны передают соответствующий сигнал, в результате чего инициируется определенная последовательность реакций. Природа же развивающихся при этом процессов определяется как химическим строением гормона, так и типом клетки, которой принадлежит рецептор.

От места образования в эндокринной железе до органа-«мишени», где происходит изменение скорости клеточных процессов под их влиянием, гормоны в основном транспортируются кровотоком. Однако некоторые из них могут проявлять свое действие в том же органе, в котором они синтезируются. При этом гормоны могут не только ускорять процессы, но и передавать информацию, приводящую к торможению этих процессов, и таким образом уменьшать параметры ответной реакции клеток.

Нестимулированный уровень гормонов очень низок (концентрации в пределах микромолярных и ниже). В силу этого их трудно выделить, идентифицировать и количественно определить. Время жизни гормонов в крови очень невелико, часто оно не превышает нескольких минут. В настоящее время известно много гормонов и постоянно возникают новые открытия в этой области, однако биохимический механизм их действия, по существу, не известен.

Гормоны млекопитающих по химической природе можно разделить на три большие группы: белки и полипептиды; стероиды; амины, образующиеся в ходе метаболизма из аминокислот. Некоторые полипептидные гормоны, в том числе инсулин и глюкагон, синтезируются в клетках эндокринных желез сначала в виде неактивных предшественников, или прогормонов. Так, инсулин превращается в активный инсулин путем ферментативного от-

щепления части полипептидной цепи. Источники представителей каждой из групп гормонов представлены в табл. 65.

65. Химическая классификация гормонов млекопитающих

Наименование	Место секреции
Пептидные гормоны:	
тиролиберин	Гипоталамус
кортикотропин	Передняя доля гипофиза
вазопрессин	Задняя доля гипофиза
инсулин	Поджелудочная железа
глюкагон	Поджелудочная железа
Амины:	
адреналин	Мозговой слой надпочечников
тироксин	Щитовидная железа
Стероидные гормоны:	
кортизол	Кора надпочечников
β-эстрадиол	Яичники
тестостерон	Семенники
прогестерон	Желтое тело

При промышленной переработке продукции животноводства для получения гормональных препаратов используют щитовидную и паращитовидные железы, поджелудочную железу, надпочечники, половые железы, гипофиз и др.

Щитовидная железа. Используется для получения *тиреоидина* путем предварительного высушивания и обезжиривания желез убойных животных. Препарат тиреоидина содержит *тироксин* (тетраиодтиронин), *трииодтиронин* и др.

Биосинтез тиреоидных гормонов осуществляется в щитовидной железе при посредстве особого белка — тиреоглобулина — путем конденсации двух молекул дииодтирозина в молекулы тетраиодтиронина. Связываясь со специфическими глобулинами крови, иодтиронины доставляются клеткам организма, где и проявляют свое действие.

Механизм действия иодтиронинов изучен недостаточно. Считается, что эти гормоны влияют на скорость метаболизма и потребление кислорода тканями. В итоге усиления окислительных процессов повышается интенсивность расщепления углеводов, жиров и белков в процессе обмена веществ с освобождением большого количества энергии. При расстройствах метаболизма, связанных с избытком иодтиронинов, обнаруживается разобщение фосфорилирования и окисления в процессе окислительного фосфорилирования, что приводит к повышенному потреблению кислорода без существенной аккумуляции энергии в виде макроэнергетических связей АТФ. При избытке этих гормонов резко усиливается обмен веществ, учащается пульс, повышается раздражи-

тельность, уменьшается масса тела, развивается пучеглазие. Этот комплекс нарушений получил название *базедовой болезни.*

При гипофункции щитовидной железы у взрослых организмов развивается микседема (гипотиреоз) — замедляется обмен веществ, развиваются ожирение, отечность, задержка воды в тканях. В случае недостаточности функции щитовидной железы у детей развивается кретинизм, который выражается в задержке роста и умственного развития. Препараты гормонов, полученные из эндокринного сырья животных, широко используются в лечении гипофункции щитовидной железы.

Паращитовидные железы. Используются как сырье для получения препарата гормона этих желез — *паратгормона* (паратиреоидина, Parathyreocrinum). Препарат представляет собой водный раствор гормональных веществ, полученных при гидролизе паращитовидных желез крупного рогатого скота, очищенный путем осаждения активной фракции в изоэлектрической точке. Паратиреоидный гормон представляет собой белок массой 9500, состоящий из 84 аминокислотных остатков. Находится в паращитовидной железе в виде прогормона, в структуре которого на N-конце имеется дополнительный гексапептид.

Паратгормон регулирует содержание кальция и анионов фосфорной и лимонной кислот в крови. При длительном дефиците в пище или нарушении всасывания солей кальция в кишечнике их содержание в крови понижается. Это приводит к повышенному синтезу и секреции гормона, который мобилизует соли кальция (в виде цитратов и фосфатов) из костной ткани. Резкое снижение содержания кальция в крови и повышение в ней фосфатов в результате ослабления или выпадения гормональной деятельности паращитовидных желез ведет к нервно-мышечной возбудимости, появлению судорог (тетания) и гибели организма.

Поджелудочная железа. При выделении гормонов из поджелудочной железы ее предварительно измельчают и проводят экстрагирование. Выход и содержание гормонов при переработке сельскохозяйственных животных зависят от вида и возраста животного, а также времени года. Гормоны, синтезируемые поджелудочной железой, регулируют обмен глюкозы и других основных питательных веществ. Эту функцию осуществляет эндокринная ткань, представляющая собой скопление специализированных клеток, называемых *островками Лангерганса.* Островки содержат близкие друг другу по происхождению клетки нескольких типов, причем клетки каждого типа продуцируют какой-то один гормон поджелудочной железы. Среди гормонов, синтезируемых поджелудочной железой, наиболее важное значение имеют инсулин и глюкагон. По химической природе все гормоны поджелудочной железы являются пептидами.

Инсулин (секретируется β-клетками островков Лангерганса поджелудочной железы) представляет собой небольшой глобуляр-

ный белок с молекулярной массой 5700, состоящий из двух полипептидных цепей (А и В), которые соединены между собой дисульфидными мостиками. В теоретических исследованиях инсулин — первый белок, для которого была установлена аминокислотная последовательность. Показано, что этот гормон содержит относительно большое число остатков гидрофобных аминокислот, в растворе он легко ассоциирует, образуя димеры, а в определенных условиях и олигомеры.

Синтезируется инсулин в виде неактивного предшественника — одноцепочечного полипептида, содержащего в зависимости от вида животного от 76 до 86 аминокислотных остатков. Проинсулин из поджелудочной железы крупного рогатого скота — основного источника промышленного инсулина — состоит из 81 остатка и имеет три межцепочечных дисульфидных мостика. Он накапливается в гранулах внутри β-клеток островковой ткани поджелудочной железы и сохраняется в них до тех пор, пока клетки не получат сигнал о необходимости его выделения.

Одновременно проинсулин превращается в активный инсулин под действием специфических пептидаз, которые расщепляют две двойные связи в цепи проинсулина, вырезая из нее средний фрагмент. Далее в результате действия пептидазы с обоих концов этого фрагмента отщепляются по два аминокислотных остатка и образуется пептид. Два концевых фрагмента исходной цепи проинсулина становятся соответственно А- и В-цепями инсулина, которые удерживаются вместе посредством дисульфидных мостиков.

Исторически влияние инсулина на метаболизм углеводов привлекало наибольшее внимание. Однако установлено действие инсулина также на скорость других процессов, не связанных с утилизацией глюкозы. Главными «мишенями» инсулина являются клетки мышц, печени и жировой ткани, фибробласты и лимфоциты, а также синергично с другими гормонами он может оказывать влияние на ткань молочной железы. При этом рецепторы инсулина локализованы на поверхности клеток-мишеней. Таким образом гормон проявляет свое действие, не проникая в клетку. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о том, что конформация молекулы инсулина имеет решающее значение для осуществления своей функции через образование инсулин-рецепторного комплекса. Как полагают, связывание с рецептором осуществляется в результате гидрофобных взаимодействий и образования специфических водородных связей.

При дефиците инсулина, который обнаруживается либо при гипофункции клеток островков Лангерганса, либо с нарушением его действия в периферийных тканях, развивается сахарный диабет. Сахарный диабет характеризуется повышенным содержанием глюкозы в крови и появлением ее в моче. Одновременно развиваются вторичные явления: понижение содержания гликогена в мышцах; замедление биосинтеза пептидов, белков и липидов; нарушение минерального обмена. Введение инсулина вызывает противопо-

ложный эффект. Инсулин оказывает свое влияние на все виды обмена веществ, воздействуя на соответствующие ферменты: активирует глюкокиназу, гликоген-синтетазу, а также ферменты биосинтеза жира и белков, но подавляет активность ферментов глюконеогенеза. Несмотря на продолжительные и плодотворные исследования инсулина, механизм его функции в деталях пока неясен.

Инсулин — первый белок, полученный искусственным путем. Это имеет большое практическое значение. В настоящее время в мировой и отечественной науке разработаны способы получения инсулина методами генетической инженерии путем трансплантации генов, ответственных за синтез инсулина в животных организмах, в микробную клетку. Налаживается промышленное производство такого инсулина.

Глюкагон секретируется α-клетками островков Лангерганса поджелудочной железы, а также родственными по происхождению клетками желудочно-кишечного тракта и слюнными железами. Это одноцепочечный полипептид, содержащий 29 аминокислотных остатков и имеющий молекулярную массу 3500. У глюкагона есть два неактивных предшественника — проглюкагон и препроглюкагон, последний из которых содержит на N-конце сигнальную полипептидную последовательность, которая отщепляется в два этапа, что ведет к образованию проглюкагона.

Подобно инсулину, глюкагон связывается в клетках-мишенях специфическими рецепторами, но при этом оказывает противоположное действие — вызывает повышение концентрации глюкозы в крови.

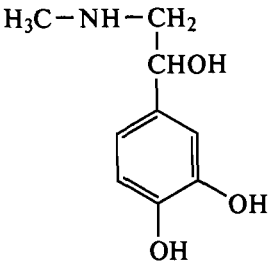
Гипергликемический эффект глюкагона достигается двумя путями. Первый из них состоит в том, что глюкагон способствует распаду гликогена в печени с образованием глюкозы, поступающей в кровь. Причем механизм этого действия подобен действию адреналина и состоит в активации фермента фосфорилазы печени. Второй путь связан с тем, что в отличие от адреналина глюкагон ингибирует гликолитический распад глюкозы до лактата.

Надпочечники. В них различают два слоя: наружный — кора надпочечников (составляет около $^2/_3$ общей массы надпочечников) желтого цвета и внутренний — мозговой слой, окрашенный в более темный цвет. Эти слои построены из разных тканей и выполняют различные внутрисекреторные функции. Мозговой слой вырабатывает гормоны адреналин и норадреналин, а корковый слой продуцирует большое количество гормонов, объединенных общим названием кортикальных (кортикоиды). По своей химической природе эти гормоны являются основными жирорастворимыми стероидами и аминами.

При получении *адреналина* проводят экстракцию из измельченных тканей железы подкисленным спиртом с последующей очисткой от примесей. Адреналин легко окисляется при pH выше 5,0, особенно под влиянием солнечных лучей, поэтому при изъятии,

очистке и хранении надпочечников необходимо избегать действия ферментов, порезов и других нарушений целостности органа.

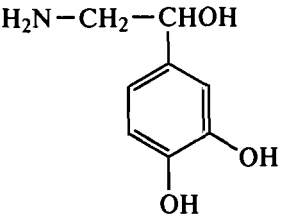
По химической структуре адреналин является [1-(3,4-дигидроксифенил)-2-метиламиноэтанолом]:



адреналин

Это бесцветный кристаллический порошок, существует в виде двух оптических изомеров. Левовращающий адреналин, синтезируемый в надпочечниках, в 15—20 раз активнее правовращающего. При введении адреналина отмечается усиление гликогенолиза в мышцах и печени, освобождение из жировой ткани свободных жирных кислот как результат липолиза, увеличивается потребление кислорода тканями, повышается кровяное давление, учащаются сердечные сокращения и т. д. Препараты адреналина применяются при пониженном давлении, кровотечениях и других заболеваниях.

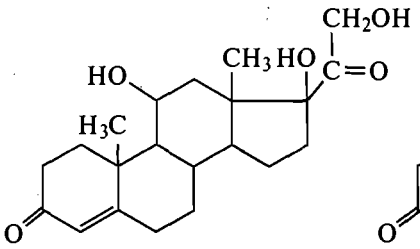
Норадреналин представляет собой деметилированный адреналин. Он оказывает сильное физиологическое действие на сердце и сосудистую систему, которое, однако, несколько отличается от действия адреналина. Норадреналин сильно влияет на обмен углеводов. Особое значение норадреналин имеет для функции некоторых отделов нервной системы, в которых он играет роль синаптического медиатора.



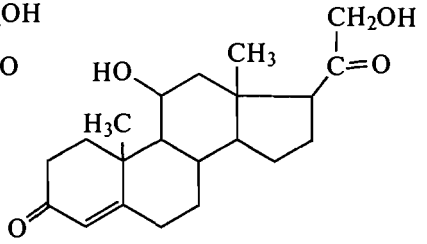
норадреналин

Кортикоиды по химической структуре являются стероидами, недостаточность функции которых связывают с возникновением болезни Аддисона. Из экстрактов надпочечников было выделено

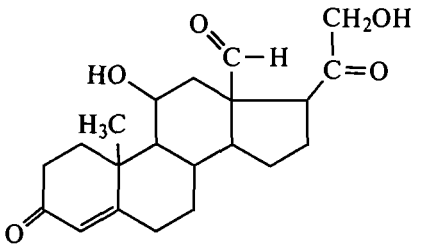
около 30 стероидов, содержащих 19 и 21 углеродный атом. Из числа стероидов, выделенных из надпочечников, три секретируются корковым слоем в нормальных условиях. Это кортизол, кортикостерон и альдостерон:



кортизол (гидрокортизон)



кортикостерон



альдостерон

Секреция этих гормонов регулируется гипоталамусом и тесно связана с функцией гипофиза.

Группа глюкокортикоидов, представителем которой является *кортизол*, по ряду эффектов противоположна действию инсулина. В течение суток синтезируется от 4,9 до 27,9 мг кортизола. Кортизол стимулирует глюконеогенез из аминокислот, способствует накоплению гликогена в печени, повышает уровень глюкозы в крови и снижает использование глюкозы в периферических тканях. Гормон улучшает утилизацию жирных кислот и стимулирует образование кетоновых тел. Глюкокортикоиды оказывают выраженное противовоспалительное и антиаллергическое действие. При гиперфункции кортизола происходит ожирение туловища, мышцы атрофируются, скелет становится хрупким, а конечности — худыми (возникает синдром болезни Кушинга).

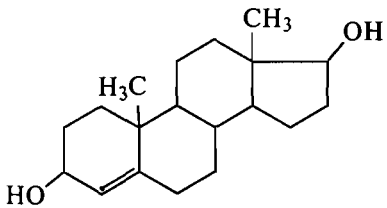
Альдостерон является основным гормоном второй группы стероидов коры надпочечников — *минералокортикоидов*. Их функция состоит в том, что они способствуют задержке ионов Na^+ и выведению ионов K^+ почками. Таким образом они поддерживают водно-солевой баланс в организме. За сутки в надпочечниках образу-

ется 0,15—0,4 мг альдостерона. На его долю приходится 1—2 % от суммы всех кортикостероидов, тогда как на долю кортизола и кортикостерона — 75 %. Недостаток секреции альдостерона ведет к повышению уровня натрия в плазме крови, гипертонии и мышечной слабости.

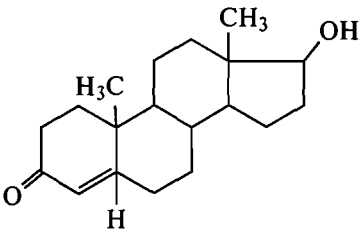
Кортикостероиды третьей группы занимают промежуточное положение между глюко- и минералокортикоидами. Основной гормон этой группы — *кортикостерон*, который в норме синтезируется ежесуточно в количестве 0,40—0,84 мг. При недостаточности поступления кортикостерона наблюдаются нарушения в обмене углеводов, белков, липидов и минеральных элементов. Это приводит к сердечной недостаточности, развитию отеков, мышечной слабости, пигментации. При избытке кортикостерона резко усиливаются анаболические процессы, что приводит также к возникновению ряда патологических изменений.

Половые железы. Используются для выработки препаратов для лечения при заболеваниях, связанных с недостаточной функцией яичников и семенников. Препараты мужских половых гормонов *андрогенов* получают из семенников половозрелого крупного и мелкого рогатого скота. Выделение женских половых гормонов — *эстрогенов* из тканей желез затруднено. Поскольку эстрогены обнаруживаются не только в женских половых железах, но и в некоторых других тканях, особенно жидкостях (моче, крови, желчи), эти гормональные препараты получают из мочи беременных кобыл. Некоторые андрогены и эстрогены получают искусственным путем.

По химической природе гормоны половых желез являются стероидами. Они образуются из общего предшественника — холестерола, который синтезируется из ацетилкофермента А. Главными андрогенами — гормонами, секретируемыми мужскими половыми железами, являются тестостерон и дигидротестостерон:



тестостерон



дигидротестостерон

Тестостерон синтезируется клетками Лейдига в семенниках средним количеством 5—7 мг в сутки. Андрогены, в том числе тестостерон, транспортируются гликопротеином плазмы крови (белок с молекулярной массой 94 000) к клеткам-мишеням и оказы-

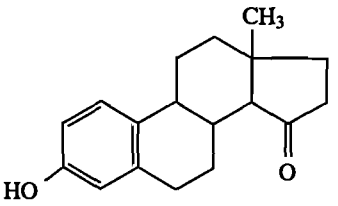
вают выраженное анаболическое действие на обмен азота и кальция, ускоряя рост тканей у молодых животных. Это проявляется в значительном повышении синтеза ядерных ДНК и РНК в тканях, ускорении транслокации ядерной РНК в цитоплазму и стимулировании синтеза специфических цитоплазматических рибосомальных белков.

Они также участвуют в ускорении синтеза фосфоглицеринов в различных мембранах (плазматических мембранах) и в эндоплазматическом ретикулуме. Однако синтез белков в клетках, по-видимому, является главным процессом, на который влияют андрогены.

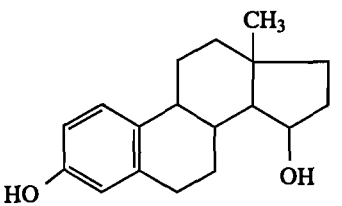
Фундаментальное значение андрогенов для роста и развития организма обнаруживается при кастрации. У мужчин кастрация перед наступлением половой зрелости задерживает нормальный рост половых органов и окостенение эпифизов длинных трубчатых костей, что приводит к увеличению роста. Нижние конечности становятся непропорционально длинными, увеличивается отложение жировой ткани, распределение ее оказывается характерным для женского организма. Гортань не выступает, голос остается по тону высоким, половое влечение не развивается. Мышечная сила может быть значительно снижена.

Препараты андрогенов применяются при пониженной половой функции у мужчин. Поскольку андрогены стимулируют рост скелетных мышц, их принимают штангисты, футболисты и борцы, а также женщины-атлеты с целью увеличения мышечной массы и силы.

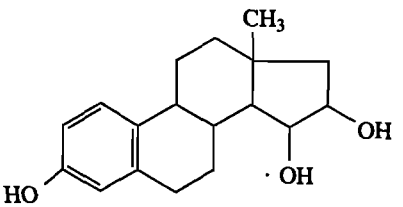
Основными эстрогенами являются: β-*эстрадиол*, *эстрон* (*фолликулин*) и *эстриол*:



эстрон



β-эстрадиол



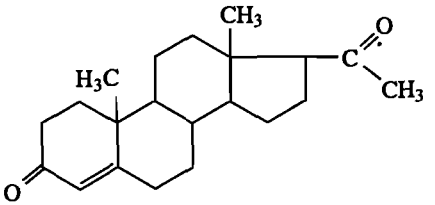
эстриол

Установлено, что непосредственным предшественником женских половых гормонов может служить мужской половой гормон тестостерон.

Эстрогены в известной мере влияют на функционирование почти всех тканей в организмах позвоночных. Основное их действие — это стимуляция роста и созревания органов размножения самок и поддержание их способности к воспроизведению. Женские половые гормоны оказывают ярко выраженное действие на матку, вызывая пролиферацию ее тканей, при этом происходит увеличение всех видов метаболической активности и ускорение деления клеток, обогащение органа водой. Например, при недостаточности эстрадиола у взрослых (в норме его синтезируется 1 мг в сутки) нарушаются половые циклы, происходят самопроизвольные выкидыши, развивается ожирение. Он оказывает влияние на обмен углеводов, белков и нуклеиновых кислот, активирует ряд ферментов лимоннокислого цикла.

К эстрогенам относится и *прогестерон*, синтезируемый желтым телом, которое и является основным сырьем для получения соответствующего препарата при промышленной переработке животных. Прогестерон синтезируется из холестерина и уксусной кислоты в особенно больших количествах во время беременности. Прогестерон образуется также плацентой и надпочечниками. По химической природе он является типичным стероидом.

Прогестерон необходим для подготовки слизистой матки для закрепления в ней оплодотворенного яйца, для развития эмбриона в первой половине беременности, а также обеспечивает развитие молочных желез и торможение очередного полового цикла.



прогестерон (лютеостерон)

Гипофиз. Гормоны гипофиза по своей химической природе являются пептидами и белками. Гипофиз состоит из двух частей — передней и задней доли, имеющих разное эмбриональное происхождение. Гормоны передней доли представляют собой довольно длинные пептиды и называются *тропинами*. Они обладают сродством к эндокринным железам (например, гипоталамусу и др.) и оказывают на них стимулирующее действие. Набор гормонов передней доли гипофиза довольно разнообразен и включает кортикотропин, тиреотропин, соматотропин, фолликулостимулирующий гормон, лютенизирующий гормон, пролактин, липотропин. Для многих из них известна аминокислотная последовательность и изучены функции.

Среди перечисленных гормонов передней доли гипофиза наиболее важен *кортикотропин* (адренокортикотропный гормон, АКТГ). Содержание АКТГ в гипофизах животных различных видов неодинаково. В большом количестве он содержится в гипофизе свиней, меньше — в гипофизах мелкого и крупного рогатого скота и лошадей.

АКТГ — пептид с молекулярной массой 4500. Главная биологическая роль АКТГ заключается в увеличении синтеза и секреции кортикостероидов корой надпочечников. Наряду с этим АКТГ оказывает и прямое действие на ткани, при этом отмечается проявление клеточной активности, стимулирование утилизации глюкозы и освобождения жирных кислот жировой тканью (т. е. его действие аналогично действию адреналина). Установлено действие этого гормона на некоторые фазы метаболизма азотсодержащих соединений, дыхательную функцию тканей, накопление гликогена в мышцах. Выделение АКТГ повышается при травматизации организма, возбуждении центральной нервной системы, воздействии токсинов и некоторых лекарственных средств и особенно при воздействии гормона мозгового вещества надпочечников — адреналина.

При недостаточном образовании АКТГ обнаруживаются характерные для гипофункции коры надпочечников явления. Избыток гормона возникает при опухоли, образованной базофильными клетками гипофиза. Следствие этого — избыточное образование тероидных гормонов, в том числе андрогенов. При этом наблюдается значительное увеличение волосяного покрова (у женщин волосы появляются на лице), воспаляются сальные железы. Гиперсекреция кортикостероидов может вызывать деминерализацию костей, гипергликемию и глюкозурию, а также гипертонию.

Препараты АКТГ применяют для лечения ревматоидных заболеваний, бронхиальной астмы, некоторых болезней крови и кожного покрова.

Соматотропный гормон (*гормон роста*) — белок с молекулярной массой 25 000—46 000 (в зависимости от вида животного организма). Этот гормон обладает ярко выраженным анаболическим действием и влияет на все клетки организма, повышая в них уровень биосинтетических процессов (усиливает синтез белков, ДНК, РНК и гликогена). Одновременно он способствует мобилизации жиров из жировых депо и ускоряет распад высших жирных кислот и глюкозы, а также нормализует минеральный и водный обмен организма, влияет на проницаемость клеточных мембран.

При повышенной секреции соматотропного гормона развивается болезнь, которая выражается главным образом в непропорциональном росте костей лица и конечностей, увеличении размеров внутренних органов. При нарушении секреции гормона в детском возрасте возникает задержка роста либо наблюдается чрезмерный рост (гигантизм).

Тиреотропин — гликопротеин с молекулярной массой 30 000 и содержащий 200—300 аминокислотных остатков. Механизм действия тиреотропина сводится к повышению проницаемости оболочек клеток щитовидной железы, что приводит к ускорению ряда обменных процессов в ней, в том числе и биосинтеза гормонов.

Фолликулостимулирующий гормон — гликопротеин — белок, содержащий 7—16 % углеводов и имеющий молекулярную массу 29 000—34 000 в зависимости от вида животного организма. Вызывает у самок увеличение массы яичников, стимулирует эпителий семявыносящих протоков.

Пролактин (*лютеотропин*) — белок с молекулярной массой 23 500, не содержащий углеводов. Стимулирует функцию молочной железы, оказывает действие на секрецию желтым телом прогестерона. Добавление к жировой ткани пролактина вызывает усиление поглощения глюкозы и липогенез.

Липотропин (α- и β-липотропин) — белок, стимулирующий освобождение жирных кислот из жировой ткани.

Задней долей гипофиза секретируются два гормона — окситоцин и вазопрессин. Они представляют собой пептиды с молекулярной массой 1070, состоящие из девяти аминокислотных остатков, которые образуются из более длинных предшественников. Суммарный экстракт задней доли гипофиза известен под названием *питуитрин*. Оба гормона в настоящее время получены искусственным путем.

Окситоцин действует на некоторые гладкие мышцы, особенно на мышцу матки. Уже через 20—30 с после внутривенного введения он вызывает у рожениц сокращение мышечных волокон, расположенных вокруг альвеол молочных желез, что приводит к выделению молока. Окситоцин способствует нормальному протеканию родов, вызывая сокращение матки.

Вазопрессин сходен по структуре и функциям с окситоцином. Недостаток вазопрессина является причиной несахарного диабета, для которого характерно выделение большого количества сильно разбавленной мочи (до 10 л в сутки).

В процессе переработки животного сырья и его использования для получения пищевых продуктов источники гормонов (железы внутренней секреции) удаляются при разделке туш, а присутствующие в тканях перерабатываются в соответствии с назначением и входят в состав пищевых продуктов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какова химическая природа ферментов? 2. Как образуется структура ферментов и каковы ее особенности? 3. Что представляет собой активный центр ферментов? 4. Какие типы химических связей участвуют в образовании структуры ферментов? 5. Охарактеризуйте особенности ферментативного катализа. 6. Изложите теоретические основы механизма действия ферментов. 7. Какова современная классификация

ферментов? 8. Как можно вычислить скорость ферментативной реакции? 9. В чем суть графоаналитического метода расчета скорости ферментативной реакции? 10. В чем состоит физико-химическая сущность в характере влияния pH и температуры на скорость ферментативных процессов? 11. Как объяснить характерный излом на графиках Аррениуса ($\lg v$; $1/T$) в случае ферментов? 12. Охарактеризуйте источники ферментов. 13. В чем состоит значение ферментов для перерабатывающих отраслей промышленности? 14. Приведите перечень и значение наиболее известных ферментов животного происхождения. Дайте их характеристику. 15. Какие растительные протеазы вы знаете? 16. Чем характерны ферменты микробного происхождения? 17. Каковы биологические функции гормонов? 18. Каковы источники гормонов? Из каких желез внутренней секреции их получают при переработке животных и разделке туш? 19. Какие гормоны синтезирует гипофиз? 20. Какова химическая природа гормонов? 21. Приведите примеры гормонов белковой природы. 22. Какие ферменты синтезирует поджелудочная железа, какова их биологическая роль?

Глава 6
АНАЛИЗ БЕЛКОВ

●

Изучение любой последовательности взаимосвязанных процессов, протекающих в какой-либо биологической системе, начинают, как правило, с изучения ее компонентов. Для этого компоненты обычно выделяют и всесторонне их исследуют. Пытаются понять, как они функционируют в составе организма. Наиболее важные вещества — белки, без которых жизнь невозможна. Сложность структуры, биологическая активность, лабильность к действию внешних факторов требуют особых подходов при их анализе. Значительный прогресс в развитии методов и подходов в анализе белков дал возможность выделить и охарактеризовать бóльшую часть известных белков различного происхождения, расшифровать их строение и функции, понять эволюционную преемственность биологических процессов, открыть роль белков в питании и т. д. В целом уровень знаний о белках определяет развитие фундаментальной биологии и ее отраслей, а также лежит в основе создания научно обоснованных рационов питания и кормления, технологий белоксодержащих продуктов на основе рационального использования сырьевых ресурсов белков.

Аминокислоты и белки — наиболее важные в биологическом отношении соединения, поэтому необходимо учитывать степень изменения pH и его влияние на их физические свойства, а также диапазон термической стабильности, температуру денатурации исследуемого белка.

В отличие от аминокислот у белков изоионная точка обычно не совпадает с изоэлектрической. По определению, изоионная точка — это такая величина pH, при которой молекула белка содержит равное число положительно и отрицательно заряженных групп, образовавшихся в результате связывания основных групп с протонами и соответствующей диссоциации кислотных групп. Изоэлектрическая точка — это pH, при котором белок электрофоретически неподвижен. При ее определении белок растворяют в буферном растворе. В этом растворе всегда содержатся низкомолекулярные анионы и катионы, способные связываться с многочисленными группами белка. В таких условиях наблюдаемое в изоэлектрической точке равновесие зарядов обусловлено их компенсацией связавшимися с молекулой белка анионами и катионами.

Молекулы белка всегда изучают в буферных растворах, при этом важно установить изоэлектрическую точку, поскольку, на-

пример, при этом значении pH создаются наиболее благоприятные условия для взаимодействия между противоположно заряженными группами соседних молекул, что ведет к их последующей агрегации и быстрому осаждению.

На практике любой объект исследования биологического происхождения представляет собой сложный комплекс различных соединений органической и неорганической природы. В связи с этим достоверность результатов исследования зависит от наличия сопутствующих компонентов, т. е. от степени чистоты.

6.1. ВЫДЕЛЕНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА

Многочисленные методы выделения, применяемые в лабораториях и промышленном производстве, систематизируются в соответствии с физико-химическими свойствами белков, на которых они основаны:

растворимость (избирательная, полная, дифференциальная солюбилизация);

полярность (адсорбционная хроматография, отдельные варианты распределительной хроматографии);

сродство (аффинная хроматография, ковалентная хроматография);

электрический заряд (ионообменная хроматография, электрофорез в жидкой фазе);

размер и масса молекул (диффузионная хроматография, гельфильтрация, ультрафильтрация и др.).

Используются также методы на основе комбинации различных свойств (зональный электрофорез на носителе).

6.1.1. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Некоторые методы отличаются от других способов выделения белков тем, что в них используется только жидкая фаза без твердого носителя, а дифференциальная солюбилизация требует наличия двух несмешивающихся жидких фаз.

Солюбилизация является полной, когда вся совокупность белков растворима в растворителе, используемом в жидкой фазе. Применяется при отделении совокупности белков от других компонентов. Как правило, это растворители, содержащие десорбирующие агенты [мочевина, додецилсульфат натрия (ДДС-Na), уксусная кислота, *транс*-HCl-буфер и др.].

В других случаях желательно избирательное выделение групп белков. Тогда используют различие свойств растворимости этих групп: в воде или солевых растворах — для альбуминов и глобулинов; в разбавленном спирте — для проламинов; в кислой или ще-

лочной среде — для белков с наиболее выраженной структурой. Для проламинов и глютелинов нередко используют 2-меркаптоэтанол, разрывающий дисульфидные связи; ДДС-Na, разрывающий совокупность нековалентных связей, а также этилендиамин, диоксан и т. д.

Однако следует отметить, что методы выделения белков на основе солюбилизации применяются на первых стадиях и служат для анализа групп белков с близкими свойствами.

Белки мышечной ткани можно разделить на растворимые в воде (белки саркоплазмы), растворимые в солевых растворах (белки миофибрилл) и нерастворимые в водно-солевых растворах, условно называемые *белками стромы*. Водорастворимые саркоплазматические белки включают миоген, миоглобин, миоальбумин и др. К солерастворимым относятся миофибриллярные белки: миозин, актин, актомиозин, тропомиозин, тропониновый комплекс. Эти белки играют исключительную роль в двигательной функции мышц, когда мышечное сокращение связано с образованием актомиозинового комплекса. Фракция стромы включает белки, входящие в состав сарколеммы и внутримышечной соединительной ткани, а также белки ядер.

Количественное соотношение различных фракций определяет не только технологические свойства сырья, но и его биологическую ценность.

Перед проведением *солюбилизации* мышцы (или другие ткани) животных тщательно освобождают от сопутствующих тканей. Навеску массой 3—4 г тщательно измельчают на часовом стекле. К навеске измельченного сырья приливают шестикратное (по массе) количество дистиллированной воды и ведут экстракцию на холоде при 0 °С в течение 30 мин. Затем центрифугированием при 83 $с^{-1}$ в течение 5 мин отделяют осадок. Надосадочную жидкость осторожно декантируют и используют для количественного определения белков.

Осадок количественно переносят в фарфоровую ступку, растирают с песком и приливают солевой раствор Вебера (0,01 М Na_2CO_3, 0,6 М KCl, 0,04 М $NaHCO_3$) в соотношении 6 : 1 к первоначальной навеске мышечной ткани. Экстракцию ведут при 0 °С в течение 30 мин. Затем экстракт отделяют, центрифугируют в течение 10 мин при 83 $с^{-1}$. Надосадочную жидкость декантируют и используют для количественного определения белков. Осадок количественно переносят в термостойкую пробирку, добавляют 10 $см^3$ 10%-ного раствора гидроксида натрия и нагревают до полного растворения на водяной бане температурой 95 °С. Полученный раствор после охлаждения центрифугируют при 83 $с^{-1}$ в течение 5 мин. Надосадочную жидкость декантируют и используют для определения суммарного количества белков стромы.

При анализе белковых растворов, напротив, используют так называемые *осадочные реакции*, когда осуществляют дегидратацию

частиц различными физико-химическими факторами, приводящими к коагуляции и выпадению в осадок. Осадочные реакции нередко используют для выделения и разделения белковых веществ на отдельные фракции.

Например, если раствор в пробирке нагреть до кипения, происходит выпадение в осадок белка (денатурация). Явление денатурации связано с потерей белками нативных свойств и растворимости из-за глубоких нарушений структуры. Осаждение может происходить из-за образования нерастворимых в воде солей белков с ионами тяжелых металлов. Такие осадки формируются при внесении в 2—3 $см^3$ раствора белка по каплям 5%-ного раствора $CuSO_4$. Аналогичный эффект можно наблюдать при внесении 5%-ного раствора уксуснокислого свинца, а также при добавлении к 2—3 $см^3$ раствора белка 0,5 $см^3$ пикриновой кислоты или таннина. Часто используют способ выделения белков из раствора, когда в 2—3 $см^3$ образца вносят несколько капель 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Белки выпадают в осадок из раствора при внесении 10%-ной трихлоруксусной кислоты (ТХУ) в объемном соотношении раствор белка: ТХУ, равном 1 : 1.

6.1.2. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Хроматографические методы разделения в настоящее время нашли признание и применение в анализе различных белков. Эти методы имеют множество модификаций, что расширяет область применения и позволяет с одинаковым успехом работать как с большим (граммы), так и с малым (пикограммы) количеством исходного материала.

Все хроматографические системы состоят, как правило, из двух фаз. Одной из них является *неподвижная* фаза, которая бывает твердой, жидкой или смесью жидкой и твердой фаз. Вторая, *подвижная*, фаза может быть жидкой или газообразной.

Разделение может происходить за счет установления:

адсорбционного равновесия между неподвижной жидкой и подвижной жидкой фазами (адсорбционная хроматография);

равновесного распределения между неподвижной жидкой и подвижной жидкой фазами (распределительная хроматография — хроматография на колонке или на бумаге, противоточная хроматография);

равновесного распределения между неподвижной жидкой и подвижной газовой фазами (газожидкостная хроматография);

ионообменного равновесия между ионообменной смолой (неподвижная фаза) и электролитом (подвижная фаза) (ионообменная хроматография);

равновесия между жидкой фазой на внутренней и внешней поверхностях пористой структуры (проникающая хроматография).

Известны и другие подходы при разделении белков. Некоторые из них также предложены к рассмотрению в данной главе.

Большинство хроматографических методов удобно проводить на специальных колонках, что явилось причиной их необычайной популярности в практике определения различных веществ.

Независимо от метода хроматографии при работе на колонках используют общие приемы.

Стеклянная хроматографическая колонка должна быть устроена таким образом, чтобы неподвижная фаза доходила до самого ее дна во избежание скопления и перемешивания уже разделившихся частиц. Для этого чаще всего в основание колонок впаивают пористую стеклянную пластинку, наслаивают съемную сетку из нейлона и наносят неподвижную фазу. Известен и более простой способ подготовки колонок к работе, заключающийся в том, что основание колонки заполняют пористым материалом, например стекловатой, и точно по размеру диаметра колонки вырезают кружок фильтровальной бумаги, который аккуратно помещают сверху, а затем наносят неподвижную фазу (твердый носитель).

После заполнения колонок для уплотнения содержимого колонки пропускают растворитель. От правильного выбора соотношения между высотой колонки и диаметром, высотой и общим объемом наполнителя зависит количество материала, которое можно разделить. Например, для эффективного разделения методом гель-фильтрации соотношение высоты колонки и ее диаметра должно лежать в пределах 10 : 1 — 20 : 1.

Образец наносят непосредственно на поверхность наполнителя при помощи капилляра, шприца или перистальтического насоса. Это позволяет сосредоточить разделяемые частицы в узкой полосе уже в самом начале разделения.

Скорость протекания элюирующего раствора через колонку в ходе разделения должна быть постоянной, что достигается при подаче его на колонку самотеком из резервуара, расположенного над колонкой. Однако при соблюдении мер предосторожности можно использовать и перистальтический насос.

Элюат с колонки собирают в виде небольших фракций (2—5 % общего объема колонки) с помощью автоматических коллекторов или вручную. Фракции, содержащие одно и то же соединение, объединяют и анализируют.

Адсорбционная хроматография. Метод впервые был использован русским ученым М. С. Цветом (1903 г.) для разделения окрашенных веществ. *Адсорбент* — твердое вещество, способное удерживать на своей поверхности молекулы благодаря наличию большого количества мелких пор. В отличие от ионообменных смол притяжение молекул к поверхности адсорбента в идеальных условиях не является электростатическим. Сорбция веществ специфична, что позволяет избирательно адсорбировать одно вещество из смеси. В основе разделения методом адсорбционной хро-

матографии лежат различия в степени адсорбции данных веществ адсорбентом и растворимости их в соответствующем растворителе. Эти свойства определяются в основном молекулярной структурой соединения.

Адсорбционную хроматографию проводят на колонке (*колоночная хроматография*) или на специальных пластинах (*тонкослойная хроматография*). Последний случай применяется для анализа очень малых количеств вещества.

Колонку заполняют адсорбентом и на него наносят смесь разделяемых веществ. Разделение осуществляется за счет того, что вещества с более высоким эффективным коэффициентом распределения продвигаются по колонке с большей скоростью, отделяясь при этом от веществ с более низким коэффициентом. Если исследуемые соединения окрашены, то при разделении можно видеть движение по колонке окрашенных полос. После разделения колонку высушивают, зоны вырезают и элюируют из них вещества. Другой, наиболее предпочтительный способ заключается в том, что растворитель пропускают через колонку до тех пор, пока не соберут все фракции по мере их выхода. Весь выходящий из колонки материал собирают в виде фракций, а затем их анализируют.

На эффективность разделения влияет выбор адсорбента. Обычно применяют силикагель, оксид алюминия, карбонат кальция, карбонат цинка, оксид магния и др.

При тонкослойной хроматографии (ТСХ) слой адсорбента наносят на стеклянные пластины. В отличие от классической хроматографии применяемые адсорбенты ТСХ содержат связывающие агенты, например сульфат кальция. Адсорбент наносят в виде кашицеобразной суспензии, затем пластины высушивают при 100—120 °С. Пробы в виде пятна наносят на пластинку при помощи микропипетки или шприца на расстоянии 2,5 см от нижнего края и боковых сторон и высушивают. Разделение производят в специальной камере, при подготовке которой на дно наливают растворитель слоем 1,5 см, затем закрывают стеклянной крышкой и оставляют на 1 ч для насыщения камеры парами растворителя. По достижении равновесия снимают крышку и хроматографическую пластинку помещают в камеру. Для этого ее устанавливают вертикально так, чтобы нижний край находился в растворителе, но место нанесения пробы было выше уровня растворителя. Затем камеру снова накрывают крышкой, растворитель поднимается вверх по пластинке и происходит разделение.

Многие фирменные адсорбенты для ТСХ содержат флуоресцирующие красители. После разделения пластинки просматривают в ультрафиолетовом свете, и отдельные компоненты выявляются на них в виде синих, зеленых или темных пятен. Эти пятна соскабливают, а затем элюируют с помощью специфических растворителей, вымывающих соединения, но не растворяющих краситель.

Это особенно важно в количественном анализе. Если адсорбенты не содержат красителей, то при опрыскивании пластинок 50%-ной серной кислотой с последующим их нагреванием большинство соединений обугливается. На пластине появляются коричневые пятна. Затем пластины просматривают в УФ-свете либо анализируют каким-либо другим методом.

Распределительная хроматография. Основана на распределении между двумя жидкими фазами. Метод имеет две основные разновидности: хроматография на колонке или на бумаге.

При использовании *хроматографии на колонке* в качестве носителя часто применяют целлюлозу, крахмал, силикагель или какие-либо другие соединения. При этом неподвижная фаза, как правило, является водной (некоторые неподвижные фазы содержат до 50 % воды). Гидратированный носитель смешивают с растворителем до образования суспензии. Суспензию помещают в колонку, разделяемую смесь наносят сверху и проводят хроматографию. Вещества с разными эффективными коэффициентами распределения движутся по колонке с разными скоростями и поэтому элюируются в разное время, что дает возможность собирать фракции и анализировать состав смесей частиц.

Хроматография на бумаге основана на распределении соединения между двумя жидкими фазами. Хроматографическая бумага обладает свойствами поглощать воду из атмосферы и задерживать ее между своими целлюлозными волокнами. Вода является одним из растворителей и служит неподвижной фазой. Под действием капиллярных сил вдоль бумаги движется неводный растворитель — подвижная фаза. Молекулы вещества, нанесенного на бумагу, распределяются между фазами в соответствии с их коэффициентом распределения R_f:

$$R_f = \frac{S_{\text{раств}}}{S_{\text{фр}}},$$

где $S_{\text{раств}}$ — расстояние, пройденное растворенным соединением; $S_{\text{фр}}$ — расстояние пройденное фронтом растворителя.

Чем выше растворимость вещества в подвижной фазе, тем дальше оно продвинется на бумаге вместе с растворителем, и наоборот.

Хроматографирование на бумаге проводят восходящими и нисходящими способами (рис. 90).

В обоих случаях растворитель наливают на дно герметичного стеклянного резервуара для насыщения атмосферы парами растворителя, а затем в камеру помещают хроматографическую бумагу.

При восходящей хроматографии (рис. 90, *а*) бумажную полосу подвешивают таким образом, чтобы нижний конец полосы бумаги был погружен в растворитель. Места нанесения пробы должны

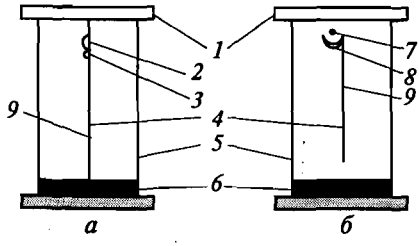


Рис. 90. Восходящая (*а*) и нисходящая (*б*) хроматография на бумаге:

1 — крышка; *2* — держатель; *3* — зажим; *4* — бумага; *5* — стеклянная камера; *6* — растворитель; *7* — стеклянная палочка; *8* — лоток с растворителем; *9* — место нанесения пробы

находиться на определенном расстоянии от поверхности растворителя, по мере продвижения растворителя под действием капиллярных сил вертикально вверх происходит разделение веществ. При нисходящей хроматографии верхний конец бумажной полосы с образцом, нанесенным недалеко от кромки бумаги, закрепляют в лотке, находящемся в верхней части камеры, а нижний конец бумаги спускают вниз так, чтобы он не соприкасался с налитым на дно камеры растворителем. Перед началом хроматографирования лоток заполняют растворителем. Под действием капиллярных сил и силы тяжести растворитель начинает двигаться вниз по бумажной полосе, в ходе чего и происходит разделение.

Для определения местоположения соединений на хроматограмме ее просматривают в ультрафиолете или опрыскивают специальными растворами. В настоящее время этот вид хроматографии используется ограниченно. Но в том случае, когда он применяется, участки хроматограммы, содержащие интересующее вещество, вырезают, а затем элюируют материал с помощью соответствующих растворителей.

Хроматография в тонком слое. Основана на принципах распределительной и адсорбционной хроматографии.

В качестве носителя чаще всего используют измельченный силикагель или порошок целлюлозы, а также оксид алюминия, кизельгур (диатомит) , крахмал, сефадекс и др. Широкое распространение получил метод разделения аминокислот на пластинках, покрытых ионообменной смолой. В качестве растворителей используют системы с органическими растворителями различной степени полярности. Тонкослойная хроматография имеет ряд преимуществ по сравнению с хроматографией на бумаге: она характеризуется быстротой разделения (30—60 мин в зависимости от размеров пластинки), большей чувствительностью метода (примерно в 10 раз) и устойчивостью слоя сорбента по отношению к агрессивным проявителям и нагреванию.

Хроматографию на пластинках проводят одномерно или двумерно в закрытых стеклянных камерах, предварительно насыщенных парами растворителя, восходящим способом при комнатной температуре или при нагревании. При одномерной хроматографии пробы на пластинку наносят в виде полос. Двумерный способ (второй ра-

створитель движется по пластинке в направлении, перпендикулярном первому) используют для повышения эффективности метода.

Часто тонкослойную хроматографию сочетают с электрофорезом (метод пептидных карт). В этом случае пробу на пластинку наносят в виде небольшого пятнышка (2—3 мм) в одном из углов пластинки на расстоянии 20 мм от ее краев.

Многие коммерческие сорбенты для тонкослойной хроматографии содержат флуоресцентные красители, что позволяет идентифицировать разделяемые соединения, поглощаемые в ультрафиолетовой области спектра.

Разделение аминокислот (гидролизатов белков) методом тонкослойной хроматографии осуществляют на пластинках, покрытых тонким слоем ионообменной смолы полистирольной природы с сульфокислотными группами (типа дауэкс 50×8) или ионообменной целлюлозой. Такие пластинки выпускаются промышленностью [например, «Фиксион 50×8» (Венгрия)] или могут быть приготовлены в лаборатории.

Сочетание на пластинках «Фиксион» процессов ионообменной и тонкослойной хроматографии при разделении обусловливает высокую разрешающую способность этого метода.

Пластинки могут быть использованы для разделения аминокислот, олигопептидов, аминов и др.

Противоточная хроматография. Этот метод разделения основан на распределении соединений между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Он отличается от обычной распределительной хроматографии тем, что ни одна из фаз не фиксируется на сорбенте или бумаге, однако в основе его лежит тот же принцип, что и в традиционной распределительной хроматографии, а именно различие в коэффициентах распределения соединений между двумя несмешивающимися фазами. В качестве фаз для противоточного разделения применяют смеси растворителей, буферов, солей и различные комплексообразующие реагенты.

Для проведения такого разделения пользуются специальным прибором для противоточного распределения веществ, состоящим из большого количества соединенных между собой ячеек. Число переносов проб варьирует в весьма широких пределах (от 30 до 1000). Благодаря особой конструкции ячеек перенос верхней фазы из одной ячейки в другую осуществляется за счет простого вращения прибора.

Коэффициент распределения вещества выражается отношением концентрации растворенного вещества в верхней фазе к концентрации растворенного вещества в нижней.

Если коэффициенты распределения равны единице, то 50 % вещества будет находиться в верхней фазе, а 50 % — в нижней при условии, что объемы обеих фаз равны.

Процесс противоточного распределения повторяют много раз и проводят количественный анализ содержания растворенного ве-

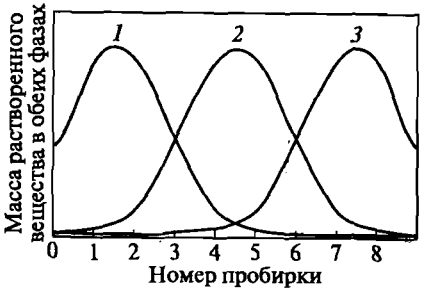


Рис. 91. Распределение растворенных веществ с различными коэффициентами распределения:

1 — коэффициент распределения 0,3; *2* — коэффициент распределения 1,0; *3* — коэффициент распределения 3,0

щества в каждой из них, т. е. дают оценку общего содержания вещества в верхней и нижней фазах. В результате получится распределение, изображенное на рис. 91: растворенное вещество находится во всех пробирках, однако в пробирке 4 его концентрация максимальна. Если коэффициент распределения вещества меньше или больше 1 (например, 0,3 или 3,0), то распределение на рисунке будет смещено влево или вправо соответственно.

Газожидкостная хроматография. Метод основан на распределении соединений между жидкой и газовой фазами и благодаря высокой чувствительности и быстроте распределения используется для количественного и качественного анализа широкого круга соединений на специальных приборах. Принципиальная схема показана на рис. 92. Неподвижную фазу из жидкого материала закрепляют на инертном гранулированном твердом носителе и помещают в узкую стеклянную или стальную колонку, через которую пропускают инертный газ (подвижная фаза), например аргон или азот. Колонку помещают в термостат с температурой, при которой исследуемое вещество испаряется. В основе разделения анализируемых соединений по мере их продвижения по колонке с газом-носителем лежит различие в коэффициентах распределения испарившихся анализируемых веществ между жидкой и газовой фазами. После выхода из колонки вещества попадают в детектор, связанный через усилитель с самописцем.

Ионообменная хроматография. Данный вид хроматографии основан на притяжении между противоположно заряженными час-

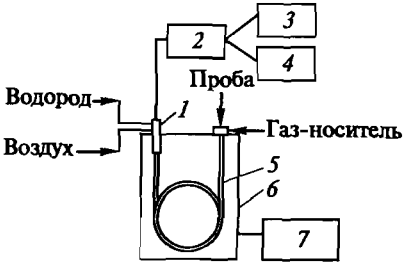
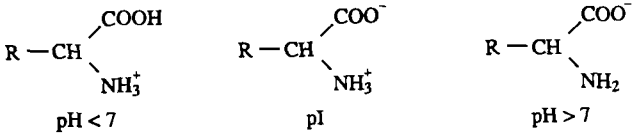


Рис. 92. Схема устройства прибора для газожидкостной хроматографии:

1 — детектор; *2* — усилитель; *3* — самописец; *4* — интегратор; *5* — хроматографическая колонка; *6* — термостат; *7* — устройство, регулирующее температуру термостата

тицами, имеющими свободные для ионизации группы, которые обусловливают суммарный положительный или отрицательный заряд соединения; величина заряда зависит от pH и изоионной точки (pI):



Величина pI различна в зависимости от характера данного белка. Для определения pI белков часто используют химический метод: предварительно готовят растворы белка, кислоты и щелочи. Раствор белка разливают в несколько пробирок и вносят растворы щелочи и кислоты. Там, где обнаружится максимальное помутнение среды, pH раствора будет соответствовать изоэлектрической точке. Степень взаимодействия амфотерной молекулы белка с матрицей ионного обмена зависит от:

pH рабочей среды, который предопределяет число заряженных групп твердой фазы, способных реагировать, и суммарного электрического заряда молекулы, содержащей ионы противоположного заряда;

концентрации других ионов того же заряда, что и у подлежащей выделению молекулы, конкурирующих с ней за связывание.

Чтобы адсорбировать и избирательно элюировать подлежащие выделению молекулы, пользуются изменениями взаимодействий в зависимости от pH и концентрации молекулярных ионов веществ в растворе.

При возрастании ионной силы повышение концентрации противоионов усиливает конкуренцию по отношению к заряженным группам носителя. Молекулы с самым слабым суммарным зарядом замещаются противоионами и отделяются от носителя (рис. 93).

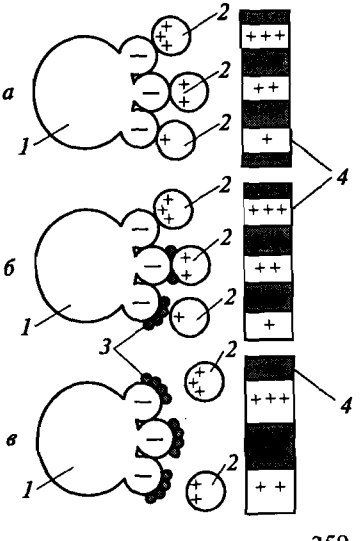


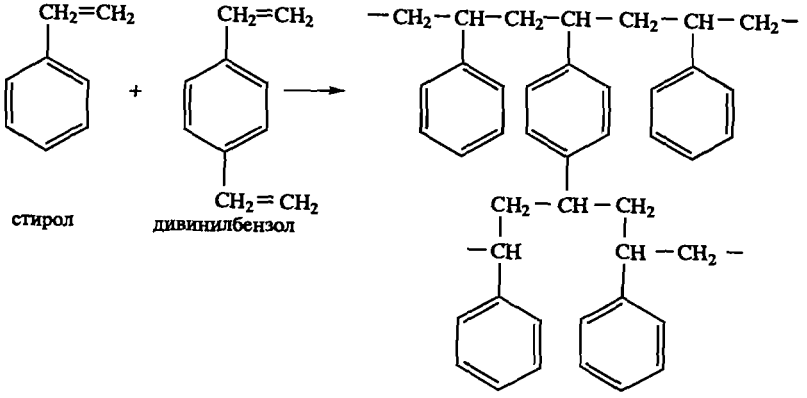
Рис. 93. Ионообменная хроматография:

а, б, в — последовательные стадии процесса; *1* — матрица; *2* — образец; *3* — ионы элюента; *4* — колонка

На практике в качестве элюента используется раствор с возрастающей ионной силой. Матрица может нести либо отрицательные, либо положительные группы. В случае отрицательно заряженной матрицы будут адсорбироваться компоненты образца, имеющие положительный заряд (рис. 93, *а*). При десорбции положительно заряженные компоненты образца будут обмениваться на ионы, содержащиеся в элюенте (рис. 93, *б*). При этом каждый компонент образца будет десорбироваться при определенной ионной силе и непрерывно вымываться из колонки (рис. 93, *в*).

Разделение веществ с помощью ионообменной хроматографии обычно проводят на колонках, заполненных специальными ионообменными смолами — катионообменниками или анионообменниками. Катионообменные смолы содержат отрицательно заряженные группы, которые притягивают положительно заряженные молекулы. Анионообменные смолы содержат положительно заряженные группы, притягивающие отрицательно заряженные молекулы.

Многие ионообменные смолы, применяющиеся для разделения биологических соединений, получают путем сополимеризации стирола и дивинилбензола:



Катионообменные и анионообменные смолы разделяют в зависимости от силы их кислотных и основных групп. В качестве полярных групп в катионообменных смолах выступают либо $-SO_3H$-группы (сильнокислые), либо $-CO_2H$-группы (слабокислые). Полярными группами в анионообменниках являются третичные или четвертичные аммониевые группы $-CH_2NR_2$ (слабоосновные) или $-CH_2N^+R_3$ (сильноосновные).

В буферном растворе ионообменная смола набухает, а частицы ее образуют решетчатую структуру. Смолы с большим количеством поперечных сшивок образуют матрицу, внутрь которой могут проникать лишь очень мелкие молекулы, а крупные не достигают ионообменного участка. Смолы с небольшим числом попе-

речных связей имеют «ячейки» большого размера, позволяющие крупным молекулам проникать внутрь гранул смолы к заряженным группам на ионообменном участке. Ионный обмен, как правило, происходит очень быстро, поэтому скорость всего процесса в целом лимитируется скоростью диффузии ионов через смолу. Процесс ионного обмена состоит из нескольких этапов, основными из которых являются: диффузия иона к поверхности смолы; диффузия иона внутрь смолы к ионообменному участку (лимитирует весь процесс ионного обмена); обмен ионов на ионообменном участке; диффузия из ионообменника; десорбция элюентом и диффузия обменявшегося иона в окружающий раствор.

Смолу оставляют набухать в стакане с дистиллированной водой, затем лишнюю воду удаляют. Набухшую смолу помещают в колонку и подвергают регенерации, пропуская через колонку раствор HCl концентрации 1 моль/дм^3 (в случае катионообменника) или NaOH (в случае анионообменника). Затем колонку промывают дистиллированной водой до полного удаления регенерирующего вещества и проводят разделение. Отработанную смолу можно использовать повторно, для чего ее предварительно регенерируют, промыв раствором HCl или NaOH. Изложенные выше принципы лежат в основе выпускаемых промышленностью приборов для автоматического аминокислотного анализа, работающих по принципу, предложенному С. Муром и У. Х. Стейном (рис. 94).

Образец, например белковый гидролизат, поступает в анализатор через особую систему ввода *2* и с помощью насоса *3* подается на колонку *4*, заполненную сильнокислым катионообменником при нужном pH. Затем через колонку пропускают буферный раствор, pH и ионную силу которого постепенно повышают, смешивая в особой градиентной камере *1* растворы с различающимися pH и ионной силой. К выходящему из колонки элюату добавляют краситель, например нингидрин, и насыщают азотом; газ пропускают осторожно, чтобы не происходило слишком интенсивного перемешивания элюируемых веществ. Смесь нагревают на масляной бане *5* до получения интенсивного окрашивания, охлаждают,

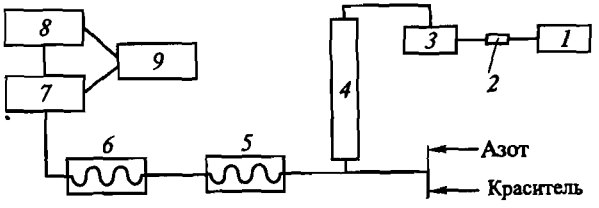


Рис. 94. Схема аминокислотного анализатора:

1 — градиентная камера; *2* — система ввода гидролизата; *3* — насос; *4* — колонка; *5* — масляная баня; *6* — змеевик; *7, 8* — колориметры; *9* — самописец

пропуская через змеевик *6*, и колориметрируют в колориметре при 570 нм для измерения интенсивности синей окраски, обусловленной реакцией аминокислоты с нингидрином. Колориметр связан с двухканальным самописцем *9*, который постоянно регистрирует выход элюата из колонки. Аминокислоты пролин и гидроксипролин окрашиваются нингидрином в желтый цвет, поэтому их пропускают через второй колориметр *8*, настроенный на 440 нм, который также соединен с самописцем *9*. Многие аминокислоты имеют две колонки для отделения смеси аминокислот от аммиака. В настоящее время созданы различные современные конструкции прибора.

Для разделения методом ионообменной хроматографии высокомолекулярных соединений, например белков, широко пользуются модифицированной целлюлозой. Целлюлоза — хороший ионообменник, так как имеет волокнистую структуру, а также потому, что большинство функциональных групп у нее расположено на поверхности волокон, в результате чего они легко доступны для макромолекул. Особенно хорошим катионообменником является карбоксиметилцеллюлоза (КМ-целлюлоза), к эффективным анионообменникам относится диэтиламиноэтилцеллюлоза (ДЭАЭ-целлюлоза).

Проникающая хроматография. Разделение молекул по размерам и форме основано на свойствах молекулярного сита, которыми обладают многие пористые материалы. Наиболее часто для этой цели применяют органические полимеры с трехмерной сетчатой структурой, придающей им свойства гелей. Разделение веществ при помощи гелей, основанное на различиях в размере молекул, называется *гель-фильтрацией*. К материалам для проникающей хроматографии относятся гели, в том числе декстраны с поперечными сшивками (сефадексы), агарозные гели (сефарозы, биогель А, сагавак), полиакриламидный гель (биогель Р), полиакрилоилморфин и полистиролы (БИО-Бидз S), пористые стеклянные шарики (гранулы), известные под названием *биоглас*, пористый кварц — *порасил*.

Декстрановые гели получают поперечным сшиванием полисахаридных цепочек декстрана, благодаря чему растворимый в воде декстран становится водонерастворимым, сохраняя при этом гидрофильные свойства и способность к быстрому набуханию в водной среде. Варьируя число поперечных сшивок, получили несколько различных типов сефадексов, различающихся степенью пористости частиц, что позволяет применять их для разделения веществ с различными размерами молекул. Гели сефадекса нерастворимы и стабильны в воде, солевых растворах и органических растворителях, а также в щелочных и слабокислых растворах.

Агарозные гели приготовляются из агара — линейного полисахарида, состоящего из чередующихся остатков D-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы. Свойства гелей им придают водородные

меж- и внутримолекулярные связи. Благодаря своей гидрофильной природе и почти полному отсутствию заряженных групп агарозные гели, подобно декстрановым, лишь в первоначальной степени вызывают денатурацию и адсорбцию лабильных биохимических соединений. Агарозные гели отличаются высокой степенью пористости, хорошо дополняют декстрановые. Они обычно представляют собой густые суспензии в дистиллированной воде, содержащей какое-либо бактериостатическое вещество.

Полиакриламидные гели получают путем полимеризации акриламида и метилен-*бис*-акриламида. Изменяя соотношение между этими двумя полимерами, удается получить гели с различной степенью пористости. По своим свойствам они очень близки к декстрановым и агарозным гелям — стабильны в водных буферах в интервале значений pH от 1 до 10, практически нейтральны и обладают одинаковой способностью связывать воду.

При гель-фильтрации гель действует подобно молекулярному ситу, разделяя молекулы в зависимости от молекулярной массы и размера. Матрица представляет собой множество пористых частиц, между которыми находится элюент. Если в верхнюю часть колонки внести анализируемую смесь, то большие молекулы не смогут войти в поры и будут элюироваться первыми. Молекулы меньшего размера, имеющие доступ к порам, задерживаются на некоторое время в геле и поэтому элюируются после больших молекул в порядке уменьшения молекулярной массы и размера.

На практике часто возникает необходимость сконцентрировать водные растворы макромолекул и удалить из них мелкие неорганические ионы. Иногда для этих целей применяют сухой гель, например G-25, однако самый распространенный способ концентрирования веществ — использование специальных мембран.

Аффинная и ковалентная хроматографии. При *аффинной хроматографии* метод выделения основан на установлении обратимых молекулярных взаимодействий, присущих биологически активным веществам. Этой способностью обладают: иммунные, ферментные и гормональные системы; белки, которые могут переносить различные малые молекулы (витамины, жирные кислоты и др.) после связывания этих молекул за счет сродства; нуклеиновые кислоты, способные соединяться между собой или с некоторыми белками.

В аффинной хроматографии используется нерастворимый носитель, на котором иммобилизуется соединение, называемое *лигандом*; он особым образом связывает подлежащий очистке продукт, находящийся в подвижной, обычно жидкой фазе. Лиганд иммобилизуется за счет ковалентных связей; иногда пользуются ионным обменом, адсорбцией, микроинкапсулированием и другими способами.

Аффинная хроматография — разновидность адсорбционной, при которой связывание происходит в соответствии со специфи-

ческими свойствами двух молекул. Она основана на различных взаимодействиях (ионных, водородных, гидрофобных и др.) в зависимости от конформации и размера молекул.

Раствор, в котором находятся различные молекулы, вступает в контакт с иммобилизованным лигандом. При этом лигандом удерживаются молекулы, способные с ним соединяться.

Разрыв связей может происходить за счет действия агента, связывающегося с молекулой вместо лиганда или с лигандом вместо молекулы. В обоих случаях элюирование называется *специфическим.*

Ковалентная хроматография представляет собой вид хроматографии по неизбирательному сродству; при этом матрица, богатая сульфгидрильными (SH) группами и активированная путем обмена сульфгидрильных и дисульфидных групп, связывает все вещества, также содержащие SH-группы, посредством образования смешанного дисульфида, после чего все незафиксированные вещества удаляют отмывкой.

Так как реакция присоединения обратима, то при восстановлении дисульфидной связи продукт, содержащий SH-группы, может быть элюирован.

Эту хроматографию применяют во всех случаях, когда белки и лиганды содержат сульфгидрильные группы, чтобы их можно было удержать (закрепить), разделить и выделить.

6.1.3. РАЗДЕЛЕНИЕ НА МЕМБРАНАХ И ВОЛОКНАХ

Мембраны обладают хорошей проницаемостью для небольших молекул и практически непроницаемы для крупных. Диффузия небольших молекул через мембраны обеспечивается рядом факторов:

разностью концентраций подлежащего удалению вещества в исследуемом растворе и чистом растворителе, находящихся по разные стороны мембраны (*диализ*);

разностью гидростатических давлений по обе стороны мембраны, обеспечивающей диффузию молекул растворителя через мембрану (*ультрафильтрация*);

при переносе ионов через мембрану приложенным внешним электрическим полем (*электродиализ*).

Используются полимерные мембраны неодинаковой степени проницаемости и целлюлозные трубки с различным диаметром пор. Степень пористости мембран можно изменять путем механического растягивания или обработки раствором едкого натра, а также за счет добавления к исследуемому раствору следовых количеств поверхностно-активных веществ. Мембраны применяются исключительно для ультрафильтрации и выпускаются с различным диаметром пор. Полые волокна по сравнению с мембранами имеют преимущества, обусловленные большей площадью фильт-

рации за счет увеличения соотношения между площадью поверхности волокон и их объемом.

Диализ. Чтобы удалить из исследуемого раствора молекулы растворимого вещества, его помещают в целлюлозный мешочек и погружают в чистый растворитель (воду или буферный раствор), малые молекулы при этом выходят из мешочка в растворитель до тех пор, пока их концентрации по обе стороны мембраны не станут равными. Для ускорения диффузии площадь поверхности диализного мешочка делают как можно больше (однако следует учитывать, что при этом могут теряться макромолекулы в результате сорбции на мембране), а слои раствора, примыкающего к мембране, постоянно заменяют, перемешивая растворитель или раствор. Растворитель рекомендуется менять регулярно, лучше непрерывно.

При одинаковом осмотическом давлении в исследуемом растворе и растворителе по мере выхода из диализного мешочка растворенного вещества молекулы чистого растворителя будут проникать внутрь мембраны (явление осмоса), что приведет к разведению исследуемого раствора. Растворы макромолекул можно концентрировать путем диализа с применением раствора высокомолекулярных веществ, таких, как полиэтиленгликоль.

В современной экспериментальной практике применяется метод *электродиализа.* Принципиально метод сходен с электрофорезом с той лишь разницей, что движение макромолекул ограничивается мембраной. Приборы для электродиализа различаются расположением электродов и типом применяемых мембран.

Ультрафильтрация. Это разделение на полупроницаемой мембране с применением давления. Разность давлений по обе стороны мембраны создается путем повышения давления со стороны фильтруемого раствора или понижения его в ультрафильтрате. Фирменные приборы для ультрафильтрации состоят из камеры особой конструкции, в которой создается положительное давление и, как правило, перемешивание ведется при помощи магнитных мешалок. При ультрафильтрационном концентрировании небольших объемов материала разность давления может создаваться путем центрифугирования образца. Ультрафильтрацию можно проводить непрерывно и фильтровать большие объемы.

Мембранные методы широко используются в промышленной и исследовательской практике для очистки, концентрирования и разделения дисперсных систем на основе баромембранных процессов: микро- и ультрафильтрации, обратного осмоса. Применение их дает возможность вести процессы в компактных, автоматически действующих и легкообслуживаемых аппаратах. Разделение протекает без энергоемких фазовых переходов, при невысокой температуре с получением интересующих веществ, находящихся в нативном состоянии. Мембранные методы безреагентны, позволяют создавать замкнутые технологические циклы с высокой сте-

пенью экологической безопасности за счет высокой селективности мембран к микрофлоре.

Однако мембранные методы имеют ряд ограничений и недостатков: невысокий предел концентрирования, который для гидрофильных веществ обычно не превышает 20—30 %, а для гидрофобных — 50—60 %; сравнительно небольшой срок службы мембраны вследствие образования осадка в порах и на поверхности.

Рабочая установка (рис. 95) состоит из мембранного модуля *4*, насоса *2* для создания рабочего давления жидкости, подаваемой на разделение и очистку, запорной регулирующей аппаратуры и трубопроводов. Основным узлом установки является мембранный аппарат, позволяющий проводить подачу раствора для разделения с рабочей поверхности. Модуль ультрафильтрации состоит из двух металлических прижимных фланцев. На нижнем фланце расположена коллекторная пластмассовая плита с двумя штуцерами — для ввода исходного продукта и выбора пермеата. На ней располагаются параллельно уложенные рамки подложки с дренажными каналами: с верхней стороны для исходного раствора, а с нижней — для ультрафильтрата.

Исходный продукт подается в мембранный аппарат снизу, равномерно разделяется коллекторной сетью в надмембранных каналах, и высокомолекулярная фракция концентрируется по мере

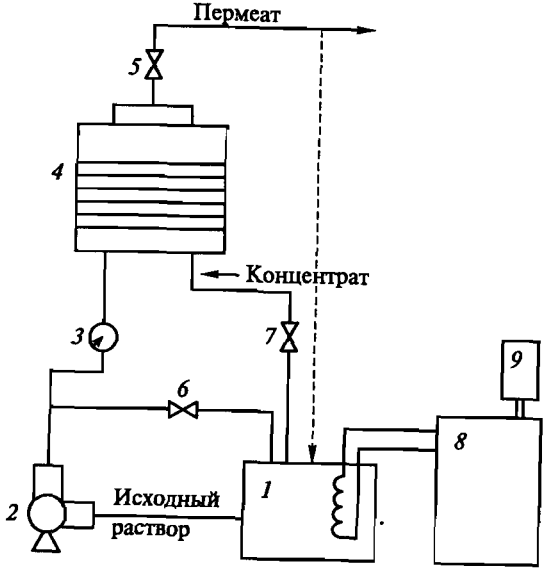


Рис. 95. Схема экспериментальной установки ультрафильтрации:

1 — емкость; *2* — насос; *3* — датчик давления; *4* — мембранный аппарат; *5, 6, 7* — регулировочные вентили; *8* — ультратермостат; *9* — термометр

проникновения через мембрану низкомолекулярной. Прошедший через мембрану ультрафильтрат по дренажным бороздкам на нижней поверхности опорной пластины поступает в общий коллектор сбора пермеата.

При обычной ультрафильтрации изменение общего объема не приводит к существенному изменению концентраций малых молекул растворенного вещества в удерживаемой жидкости. Повысить скорость обессоливания раствора можно за счет многократного и непрерывного разведения раствора свежим растворителем.

В настоящее время разработаны различные модификации установок и мембран.

Разделение с помощью полых волокон. Применяется в виде ячеек, состоящих из пучка длинных полых волокон с внутренним диаметром ~200 мкм, рабочая поверхность каждого волокна — около 1 $см^2$. Волокна с закрепленными в патроне концами погружают в чистый растворитель. Диализируемый раствор поступает внутрь волокон. Обессоливание растворов происходит очень быстро — на 99 % менее чем за 1 ч. С помощью этого метода можно быстро концентрировать растворы. При этом исследуемый раствор помещают снаружи волокон, а затем создают разность давлений либо за счет частичного вакуума внутри волокон, либо за счет повышения давления в самом растворе. Этот метод также успешно применяется для концентрирования элюатов после хроматографии на колонках, что особенно важно при работе с термолабильными соединениями, такими, как белки и нуклеиновые кислоты.

Полые волокна выпускаются с отверстиями различных диаметров, что позволяет использовать их для фракционирования веществ, например для очистки аминокислот или белков, концентрирования плазмы крови, а также при изучении связывания лекарственных веществ сывороточным альбумином и для других целей.

6.1.4. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Электрофорез — это движение частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или газообразной среде, под действием электрического поля. В идеальном случае подвижность молекул и частиц при электрофорезе предопределяется только потенциалом их поверхности и не зависит от их размера и формы. В то же время передвижение частицы подвержено действию антагонистических сил, одни из которых зависят от заряда частиц и величины поля, вынуждая частицы перемещаться, другие связаны с формой частиц и с характеристиками среды и носителя, которые оказывают тормозящее действие. Данный метод можно применять для разделения белков, так как молекулы амфотерны.

В процессе перемещения на молекулу (сферу) действуют силы трех типов (рис. 96):

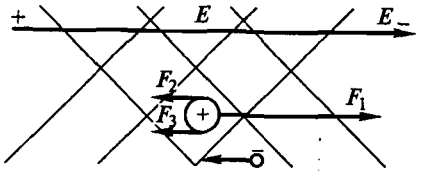


Рис. 96. Силы, действующие на белки при электрофорезе

1) притягивающие силы электрического поля

$$F_1 = +neE,$$

где ne — эффективный электрический заряд частицы; E — электрическое поле;

2) гидродинамические силы

$$F_2 = 6\pi\eta\alpha V_1,$$

где η — вязкость среды; α — радиус (размер) частиц; V_1 — предельная скорость частицы при электрофорезе;

3) силы трения, вызываемые движением в обратном направлении ионов, имеющих заряд, противоположный заряду частицы:

$$F_3 = E(\varepsilon\rho\alpha - ne),$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды; ρ — потенциал частицы на ее поверхности.

При ограничении суммарной скорости перемещения

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0$$

получают значение электрофоретической подвижности, т. е. совокупной скорости:

$$U = \frac{V}{E} = \frac{\rho\varepsilon}{6\pi\eta}.$$

Перемещение молекул в установке зависит от прилагаемого напряжения, ионной силы буферного раствора, времени разделения.

Другой, наиболее употребимый, тип электрофореза осуществляется на носителе: это классические носители для хроматографического разделения (бумага, ацетат целлюлозы, гели из крахмала и полиакриламида), выбираемые в соответствии с характеристиками (размер, форма) молекул, подлежащих разделению, и их собственными параметрами структуры (пористость, вязкость).

В некоторых случаях можно также разделить белки по их изоэлектрическим точкам (pI), т. е. электрофокусированием. Если заставить белки мигрировать в среде, имеющей градиент pH, то каждый белок остановится в той зоне, где pH будет равным его

изоэлектрической точке. Для этого используют смесь амфолитов и низкомолекулярных носителей при воздействии разности потенциалов и условии отсутствия конвекционного тока в растворе. Белки, представляющие собой высокомолекулярные амфолиты, концентрируются в узких зонах, соответствующих их pI.

Для получения наиболее точных и достоверных результатов часто комбинируют различные методы, основанные на разных свойствах молекул. После применения какого-либо из методов применение другого, основанного на тех же физических свойствах, нецелесообразно: в лучшем случае это приведет лишь к относительно небольшой дополнительной очистке исследуемого белка.

Как правило, используют следующую схему: предварительно готовят биологический материал путем механического измельчения, гомогенизируют взятый образец, что позволяет повысить эффективность извлечения искомого белка. Белок переводят в растворимое состояние путем экстракции водой, буферными растворами солей и детергентов, иногда неполярными растворителями. Затем следует фракционное осаждение нейтральными солями, обычно $(NH_4)_2SO_4$, или органическими растворителями: этанолом, ацетоном, изопропанолом. Важным условием здесь является определение оптимальных значений pH, ионной силы, температуры. Величина pH должна соответствовать pI выделяемого белка. Для предотвращения денатурации, как правило, создают низкую ионную силу раствора, осаждение проводят при пониженной температуре (около 4 °C); для стабилизации исследуемого белка в раствор иногда вводят ионы металлов.

Следующая стадия очистки — освобождение от низкомолекулярных примесей веществ, использованных при экстракции и грубой очистке белков; раствор подвергают диализу (электродиализу), ультрафильтрации.

Дальнейшую более тонкую очистку проводят по схемам, специально разработанным для отдельных белков с учетом их физико-химических и биологических свойств. Широко распространенными методами являются кристаллизация и перекристаллизация исследуемого белка, адсорбционная и ионообменная хроматография, гель-фильтрация, электрофорез, особенно эффективны методы высокоэффективной жидкостной хроматографии и аффинной хроматографии.

Степень очистки белка проверяют по так называемой *удельной активности* (его специфической биологической функции), т. е. по активности, приходящейся на 1 мкг (мг, г) белка. Критерием гомогенности идентифицированного белка является неизменяющаяся удельная активность при попытках дальнейшей очистки, одна полоса или пик при ультрацентрифугировании, электрофорезе, хроматографии. Одноцепочечный белок должен быть гомогенным при N-, C-концевом анализе. Примеси сопутствующих белков определяют по их специфической биологической функции.

При конкретном выборе метода (или методов) следует иметь в виду, что, хотя в принципе бывает возможно применить несколько методов, предпочтительными оказываются лишь некоторые из них. При этом следует принимать во внимание: 1) цель (аналитическая или препаративная) проводимого разделения; 2) физические свойства вещества (например, растворимость, летучесть, молекулярную массу и размеры, заряд); 3) стабильность исследуемого белка в данных условиях; 4) информацию о разделении сходных соединений; 5) доступность оборудования; 6) стоимость и продолжительность процедуры.

Некоторые рекомендации по выбору метода разделения белков и белковых веществ приведены в табл. 66.

66. Руководство к выбору методов разделения белков и белковых веществ

Вещества	Методы											
		Хроматография									Электрофорез	Ультрацентрифугирование
	Солюбилизация	распределительная на бумаге	адсорбционная (тонкий слой)	адсорбционная (на колонке)	проникающая	газожидкостная	противоточная	ионообменная	аффинная			
Аминокислоты	–	+	++	–	–	++	++	+++	–		++	–
Пептиды	–	+	++	–	+	–	++	++	+		++	–
Белки	++	–	–	–	+++	–	+	+	+++		+++	+++

Примечание. «+» — применение возможно, но не является лучшим; «++» — применяется, но имеет ряд существенных недостатков; «+++» — самый лучший метод; «–» — не применяется.

6.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ

Анализ белков на основе комплексного использования физико-химических методов дает возможность получить взаимодополняющие данные либо независимые экспериментальные критерии, позволяющие развивать более объективные представления об их структуре, конформации, свойствах и функциях.

К разряду специальных относятся способы определения пищевой ценности белков, которые представляют собой биологические методы и являются неотъемлемой частью развития науки о питании, создания научно обоснованных рецептур и технологий.

Современная наука располагает огромным перечнем различных методов количественного и качественного анализа белков, который постоянно пополняется и способствует развитию экспрессных методов, легко применяемых на практике. В настоящей главе рассматриваются основные наиболее известные методы анализа белков, требующие различной степени очистки.

6.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ БЕЛКОВ

Существуют различные методы определения молекулярной массы белков. Первые из них были основаны на химическом определении тех элементов или аминокислот, которые содержатся в белке в минимальном количестве. Примером такого метода может служить определение молекулярной массы гемоглобина по содержанию в нем железа. Гемоглобин млекопитающих содержит 0,34 г железа в 100 г белка. Так как атомная масса железа равна 56, то 0,34 г соответствует $0{,}34 : 56 = 1 : 165$ г · экв. Следовательно, количество белка на 1 г · атом железа (56 г) равно $165 \cdot 100 = 16\,500$. Эта величина, представляющая молекулярную массу гемоглобина, долгое время считалась истинной молекулярной массой этого белка. Физико-химические методы дают молекулярную массу гемоглобина в растворе 68 000, что соответствует частице, состоящей из четырех субъединиц, молекулярная масса которых и объем определены по содержанию в них железа. Аналогичным путем минимальная молекулярная масса белка может быть рассчитана по содержанию аминокислоты, которой в белках минимальное количество.

Другой прием заключается в количественном определении концевых α-аминогрупп. Например, если 1 г белка содержит $0{,}025 \cdot 10^{-3}$ ммоль концевых α-аминогрупп, то минимальная относительная молекулярная масса равна $1 : (0{,}025 \cdot 10^{-3}) = 40\,000$.

При использовании физико-химических методов определения молекулярной массы белков важно знать, что результат зависит не только от массы, но и от электрического заряда и формы молекулы белка, особенно при изменении скорости диффузии белка, скорости седиментации в гравитационном поле. В этом случае хорошие результаты получаются только для молекул, форма которых близка к сферической. Скорость диффузии и седиментации вытянутых молекул существенно уменьшается с увеличением коэффициента трения; в концентрированных растворах белков такие молекулы подвержены более интенсивным сцеплениям. При применении *динамических* методов на результатах сказывается гидратация частиц, обусловливающая увеличение эффективных размеров молекул белков и замедляющая их движение в растворителе. В связи с этим при определении молекулярных масс белков предпочтительнее *статические* методы, когда белковый раствор нахо-

дится в состоянии равновесия, например путем измерения осмотического давления или градиента концентрации в гравитационном поле ультрацентрифуги. Для исключения влияния межмолекулярных сил определение молекулярной массы белков можно проводить при различных концентрациях белка с последующей экстраполяцией к бесконечному разбавлению, т. е. к $C = 0$.

Осмометрический метод. Основан на зависимости

$$\pi = f(C_m)$$

осмотического давления π от молярной концентрации C_m вещества в растворе. По Вант-Гоффу эта зависимость описывается уравнением

$$\pi = C_m RT$$

или

$$\pi = \frac{C_в}{M} RT,$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная (8,31441 ± 0,000026) Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$; T — абсолютная температура; $C_в$ — массовая концентрация вещества; M — относительная молекулярная масса вещества.

Однако пропорциональность между π и C_m наблюдается только для очень разбавленных растворов и относится к ограниченной области концентраций. Отклонение от поведения идеального раствора описывается уравнением

$$M = \frac{C_в RT}{\pi - KC_в^2},$$

где K — постоянная для данной исследуемой системы, учитывающая объем, занимаемый самими молекулами белка.

Уравнение можно преобразовать:

$$\frac{1}{M} = \frac{\pi - KC_в^2}{C_в RT};$$

$$\frac{\pi}{C_в} = \frac{RT}{M} + KC_в.$$

При очень низких концентрациях белка $C_в$ становится весьма малой величиной и членом $KC_в$ можно пренебречь. Если построить график зависимости π/C от C и экстраполировать кривую к точке $C = 0$, то отрезок, отсекаемый кривой на оси π, можно рассматривать как осмотическое давление идеального раствора, эту величину можно использовать для вычисления M по уравнению Вант-Гоффа.

Метод определения M и π привлекателен с теоретической точки зрения. Однако возникают трудности в связи амфотерной природой белков. Их можно избежать, если проводить измерения при значениях pH, соответствующих pI белка.

Метод седиментации. Основан на функции

$$V = f(M),$$

где V — скорость седиментации белка под действием центробежной силы.

В этом методе используется аналитическая ультрацентрифуга с устройством для наблюдения и фоторегистрации скорости седиментации белков в мощном гравитационном поле (50 000—500 000 g) при очень высоких частотах вращения (330—1160 $с^{-1}$). При движении молекулы белка в растворителе с постоянной скоростью на нее действуют две взаимно уравновешенные силы: центробежная $F_ц$ и сила трения поверхности молекулы белка в растворителе $F_т$. Если δ — плотность белка, а ρ — плотность растворителя, то центробежная сила будет описываться уравнением

$$F_ц = M\omega^2 X\left(1-\frac{\rho}{\delta}\right),$$

где M — молекулярная масса белка; ω — угловая скорость ротора центрифуги (рад $\cdot$ $с^{-1}$); X — расстояние молекулы белка от оси ротора; $(1 - \rho/\delta)$ — плавучесть белка; член ρ/δ обычно заменяют выражением $\rho\bar{V}$, где $\bar{V}$ — средний идеальный объем белковых молекул (0,70—0,75 $см^3/г$).

Сопротивление трения растворителя описывается уравнением

$$F_т = fV,$$

здесь f — коэффициент трения, равный RT/D, где R — газовая постоянная ($8{,}3144 \cdot 10^7$ эрг $\cdot$ $моль^{-1} \cdot К^{-1}$); T — абсолютная температура; D — коэффициент диффузии (для белков он колеблется в пределах 10^6—10^8 $см^2 \cdot с^{-1}$).

В случае постоянной скорости седиментации (V = const) $F_ц = F_т$ или

$$M\omega^2 X\left(1-\rho\bar{V}\right) = V\frac{RT}{D};$$

$$M = \frac{V}{\omega^2 X}\frac{RT}{D\left(1-\rho\bar{V}\right)};$$

$$M = \frac{SRT}{D\left(1-\rho\bar{V}\right)},$$

где $S = \frac{V}{\omega^2 X}$ — коэффициент седиментации, для белков его значение лежит в пределах $(1—20)10^{-13}$.

Обычно коэффициенты седиментации выражают в единицах, называемых сведбергами (в честь изобретателя ультрацентрифуги Сведберга). Для их обозначения применяют символ S ($1S = 1 \cdot 10^{-13}$ с); так, коэффициент седиментации $5S$ равен $5 \cdot 10^{-13}$ с.

Для получения более точных значений S и D проводят измерения при различных концентрациях белка и экстраполируют полученные результаты к бесконечному разбавлению.

С помощью этого метода можно получить ценную информацию не только о молекулярной массе белка, но и о степени гомогенности белка, а также о составе исследуемой смеси, поскольку разные белки осаждаются с разными скоростями.

Для определения молекулярных масс белков используют *седиментацию в градиенте плотности*, когда в центрифужной пробирке создают градиент плотности сахарозы, смешивая концентрированный раствор сахарозы с водой в достаточно уменьшающихся соотношениях. Поверх раствора сахарозы наслаивается раствор белка. Константу седиментации белка определяют исходя из положения его полосы в градиенте по отношению к полосе «белковых метчиков», добавленных в ту же пробирку, т. е. белков, константы седиментации которых известны.

Метод *седиментационного равновесия* имеет преимущества перед другими динамическими методами: значения молекулярных масс белков не зависят от формы молекулы. При разделении частоту вращения ротора ультрацентрифуги подбирают такой, чтобы установилось равновесие седиментация $\rightleftarrows$ диффузия молекул белка. Вдоль центрифужной пробирки устанавливается градиент концентрации белка на различных расстояниях от оси вращения.

Молекулярная масса белка определяется выражением

$$M = \frac{4{,}6RT \lg \dfrac{C_2}{C_1}}{\omega^2 \left(X_2^2 - X_1^2\right)\left(1 - \rho \bar{V}\right)},$$

где C_1 и C_2 — концентрации белка в двух точках пробирки на расстояниях X_1 и X_2 от оси вращения.

Для установления равновесия требуется длительное (в течение нескольких суток) центрифугирование белкового раствора. Время разделения возможно сократить приемом, основанным на том, что при центрифугировании концентрация белкового раствора уменьшается у мениска жидкости и увеличивается у дна ячейки, в то же время перенос молекул белка через каждое из этих поперечных сечений равен нулю. Проводя в этих зонах измерения концентрации белка в разные моменты времени, можно определить равновесные концентрации белка в мениске и у дна кюветы еще до того, как установится равновесие.

Метод гель-фильтрации. Как уже отмечалось выше (разд. 6.1.2), скорость прохождения через колонку, заполненную гелем, прямо пропорциональна молекулярной массе белка. Нанесенные на колонку соединения (в виде раствора в подвижной фазе) начинают взаимодействовать с гранулами геля, проникая в объем гранул через поры, что замедляет движение растворенного вещества по колонке. Молекулы небольшого размера лучше задерживаются на колонке, поскольку легче проникают в объем гранул через поры и распределяются там. Молекулы с размерами большими, чем размеры пор, совсем не будут проникать в объем гранул и в виде раствора в подвижной фазе просто пройдут через колонку.

Результаты хроматографического разделения представляются графически в виде зависимости измеряемого свойства (активность фермента, поглощение в УФ-области) от объема элюата, вышедшего с колонки (рис. 97). Пики на таком графике соответствуют выходу индивидуальных белков по зонам, разделенным из-за разных размеров молекул. Каждый компонент разделяемой смеси описывается объемом элюирования, который равен объему элюата, собранного до момента, соответствующего максимуму пика. Если при разделении получается только один пик, это указывает на чистоту исходного препарата, нанесенного на колонку.

Неизвестную молекулярную массу белка можно определить, если предварительно колонка с гелем проградуирована, т. е. на этой колонке в тех же условиях определено несколько чистых белков с известной молекулярной массой. Можно также определить на колонке в тех же условиях объем элюирования изучаемого белка, сравнить изучаемые данные, используя линейную

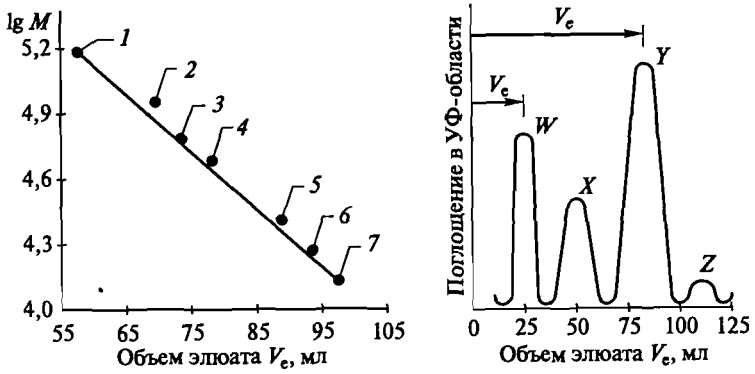


Рис. 97. Определение молекулярной массы белков методом гель-фильтрации:

1 — γ-глобулин (человека), *M* 158 000; *2* — трансферрин (человека), *M* 88 000; *3* — сывороточный альбумин (бычий), *M* 88 000; *4* — овальбумин, *M* 45 000; *5* — химотрипсиноген, *M* 25 000; *6* — миоглобин (лошади), *M* 16 900; *7* — цитохром *c* (из сердца лошади), *M* 134 000

зависимость между логарифмом молекулярной массы и V_e (см. рис. 97).

Метод гель-фильтрации прост в исполнении и обладает большим преимуществом по сравнению с другими методами. Он дает возможность определить молекулярную массу белка, находящегося в смеси с другими белками, если этот белок обладает биологической, например ферментативной, активностью. Вытяжки из различных биологических объектов могут содержать большое количество различных белков; тем не менее по этому методу можно определить молекулярную массу одного белка, не выделяя его из вытяжки, а просто пропуская экстракт через колонку и установив положение пика по биологической активности данного белка. Присутствие других белков не мешает определению, поскольку все белки движутся по колонке независимо друг от друга.

Методы дискового электрофореза. Для определения молекулярной массы успешно используют методы электрофореза на специальных приборах. Наибольшую популярность приобрели методы дискового электрофореза (Стронгин, 1973; Маурер, 1971) в полиакриламидном геле (ПААГ), которые имеют несколько модификаций. Наиболее распространенным является метод, когда трубочки заполняют полиакриламидным гелем, подвергают полимеризации, наносят несколько кристаллических белков с известной молекулярной массой и опытный образец, молекулярная масса которого неизвестна. Помещают трубочки в установку дискового электрофореза и подключают ток известной величины, проводя обработку 2,5—3,0 ч. После электрофореза гель из трубочек извлекают и идентифицируют белки окрашиванием в специальных красителях либо снимают денситограмму. Определяют фронт, пройденный белками с известной молекулярной массой и неизвестной. Из соответствующих соотношений расстояний, пройденных в геле фронтами белков, и молекулярных масс (калибровочный график) определяют интересующую величину.

Некоторые авторы рекомендуют другой способ применения дискового электрофореза для определения молекулярной массы белков. Этот метод позволяет определить молекулярную массу и установить, различаются ли белки величиной заряда. Он основан на определении зависимости между величиной пор ПААГ и величиной отношения R_m:

$$R_m = \frac{\text{Расстояние, пройденное белком}}{\text{Расстояние, пройденное красителем}}.$$

Зависимость R_m от концентрации геля — линейная функция регрессии (прямая с отрицательным наклоном). Белки — изомеры с разными зарядами, но одинаковой молекулярной массы — дают параллельные линии, экстраполированные к общей точке

при концентрации геля, приближенно равной нулю. Белки, различающиеся как по величине заряда, так и по размеру молекул, образуют непараллельные линии, пересекающиеся при иной точке, чем нулевая концентрация геля. Чем выше молекулярная масса белка, тем более отрицательный наклон имеет линия регрессии.

Гели разной концентрации готовят в соответствии с прописью из смеси реагентов А (24 см^3 КОН + 8,6 см^3 ледяной CH_3COOH + + 2 см^3 ТЕМЕД в 50 см^3); С (30 г акриламида + 0,2 г БИС в 50 см^3); J (0,14 г персульфата аммония в 50 см^3) и воды в соотношении A : C : J : H_2O, равном 1 : 2 : 4 : 1, путем соответствующего изменения соотношения между компонентом С и H_2O. (Специфические реактивы для электрофореза: ТЕМЕД — N,N,N,N-тетраметилэтилендиамид, БИС — N,N-метиленбисакриламид.) Гели подвергают полимеризации, наслаивают образец, а сверху него — краситель в 20%-ной сахарозе. Электрофорез ведут в условиях: время 2,0—2,5 ч при напряжении 260 В и силе тока 5 мА на каждую трубочку. Затем гели извлекают, окрашивают амидочерным в 7%-ной CH_3COOH в течение 30 мин при комнатной температуре. Избыток красителя удаляют тем же раствором уксусной кислоты. При этом в геле идентифицируются белковые фракции в виде окрашенных полос. После проявления полос белкового спектра отмечают расстояние, пройденное фронтом белков в гелях разной пористости (концентрации). По средним данным строят прямую регрессии в координатах: $100 \lg(R_m \cdot 100)$ — концентрация геля (C, %).

Измерив тангенсы угла наклона полученных прямых и определив по их величине значения молекулярных масс, можно провести анализ сразу нескольких белков, находящихся в смеси.

6.2.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКА

Расшифровка первичной структуры белка — основа для получения предварительной информации о более высоких уровнях структуры (вторичной, третичной, четвертичной), для выяснения топографии функциональных групп в активном центре белка и построения модели его функционирования.

Чтобы определить аминокислотную последовательность белка, прежде всего разделяют его полипептидные цепи (если макромолекула состоит из нескольких цепей), затем определяют аминокислотный состав цепей, N-, С-концевые аминокислотные остатки, аминокислотные последовательности.

Полипептидные цепи подвергаются специфическому расщеплению протеолитическими ферментами или химическими реагентами. Смесь образовавшихся фрагментов разделяют и для каждого из них определяют аминокислотный состав и аминокислотную последовательность. При необходимости крупные фраг-

менты дополнительно расщепляют каким-либо способом на более мелкие. Порядок расположения фрагментов выясняют путем расщепления молекулы белка по другим связям с последующим анализом образующихся при этом «перекрывающихся» фрагментов.

Анализ аминокислотного состава включает полный гидролиз исследуемого белка или пептида и количественное определение всех аминокислот в гидролизате. Для гидролиза обычно используют раствор соляной кислоты концентрации 5,7 моль/дм^3, а при анализе содержания триптофана, неустойчивого в кислой среде, — раствор щелочи; количественное определение аминокислот в гидролизате проводят с помощью *аминокислотного анализатора*, работающего на принципе хроматографического разделения на ионообменных смолах. В большинстве таких приборов смесь аминокислот разделяют на ионообменных колонках, детектирование осуществляют спектрофотометрически с использованием флуорескамина или *о*-фталевого диальдегида.

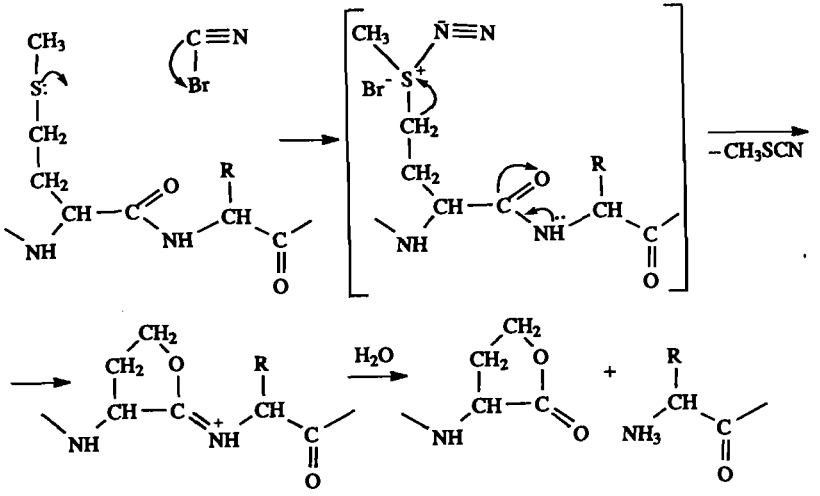
Наибольшее распространение для определения N-концевых остатков находит *дансильный метод*. Его первая стадия — присоединение дансилхлорида (1-диметиламинонафталин-5-сульфохлорид) к непротонированной α-аминогруппе с образованием дансилпептида (ДНС-пептид). Затем последний гидролизуют раствором соляной кислоты концентрации 5,7 моль/дм^3 при 105 °С, в результате чего освобождается N-концевая α-ДНС-аминокислота, которая обладает интенсивной флуоресценцией в УФ-области спектра.

Для определения С-концевых остатков чаще всего используют гидролиз карбоксипептидазами, которые специфически расщепляют пептидные связи, образованные С-концевыми остатками. Поскольку после отщепления первой С-концевой аминокислоты фермент атакует последующие пептидные связи, измерение скорости отщепления отдельных аминокислот позволяет анализировать также и С-концевую аминокислотную последовательность.

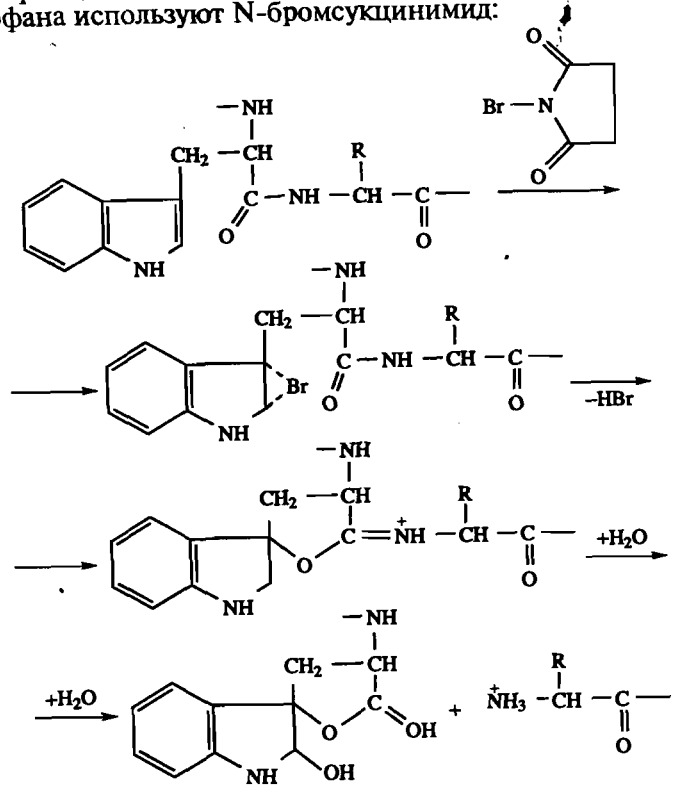
Важнейший этап в определении первичной структуры белка — расщепление полипептидной цепи на фрагменты. Среди ферментативных методов расщепления широко используется гидролиз трипсином, имеющий строгую специфичность к субстрату: он гидролизует только связи, образованные карбоксильными группами основных аминокислот — лизина, аргинина.

При гидролизе белка с другим ферментом, например химотрипсином, гидролизуют пептидные связи, образованные карбоксильными группами ароматических аминокислот — тирозина, фенилаланина и триптофана. С меньшей скоростью гидролизуются связи лейцина, метионина, гистидина.

Из химических методов расщепления белков наиболее специфичный и часто применяемый — бромциановое расщепление по остаткам метионина:



Для расщепления белка по карбоксильной группе остатка триптофана используют N-бромсукцинимид:



Гидроксиламин расщепляет пептидные связи между остатками аспарагина и глицина.

При выборе методов разделения пептидов используют ионообменную хроматографию, электрофорез на бумаге или пластинках с тонким слоем целлюлозы или силикагеля, высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) на носителях с обращенной фазой.

Основной метод исследования последовательности аминокислот — их химическое отщепление по методу Эдмана (с использованием фенилизотиоцианата). Этот метод позволяет последовательно отщеплять N-концевые аминокислоты в виде фенилтиогидантоинов, которые поглощают свет в УФ-области с максимумом поглощения 265—270 нм. Идентификацию фенилтиогидантоинов осуществляют с помощью тонкослойной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также масс-спектроскопии. Используют также прием, сочетающий метод Эдмана с анализом N-концевых остатков аминокислот в виде их ДНС-производных.

Для непосредственного анализа первичной структуры белков используют *секвенатор* — прибор, осуществляющий последовательное автоматическое отщепление N-концевых остатков аминокислот по методу Эдмана. Все реакции проводятся в цилиндрическом стаканчике, вращающемся с постоянной скоростью в атмосфере инертного газа. Образец белка распределяется на стенках стаканчика в виде тонкой пленки. Наилучшими объектами для секвенатора являются полипептиды и пептиды, содержащие 50—150 остатков аминокислот; для таких фрагментов удается определить последовательность 25—30 остатков.

Для анализа более коротких пептидов используют твердофазный секвенатор. Реакционным сосудом в нем является хроматографическая колонка с полистиролом или пористым стеклом; исследуемый пептид ковалентно связывается с указанными носителями. Через колонку последовательно пропускают реагенты и растворители. В качестве функциональной группы, реагирующей с пептидом, используется алифатическая или ароматическая аминогруппа. Для присоединения к носителю пептидов, образующихся по Эдману, используют С-концевой лактон гомосерина. Лизинсодержащие пептиды могут быть ковалентно присоединены за счет ε-аминогруппы путем конденсации с *п*-фенилдиизоцианатом. Остальные пептиды присоединяются по С-концевой карбоксильной группе карбодиимидным методом.

В последнее время получает широкое применение газофазный секвенатор, в котором образец наносится на небольшой диск (диаметр 5 мм) из пористостеклянного волокна, а реагенты подаются в газообразном состоянии.

Определение аминокислотного состава, N-, С-концевых аминокислот, их последовательностей в пептидах позволяет расположить аминокислоты в той последовательности, в которой они

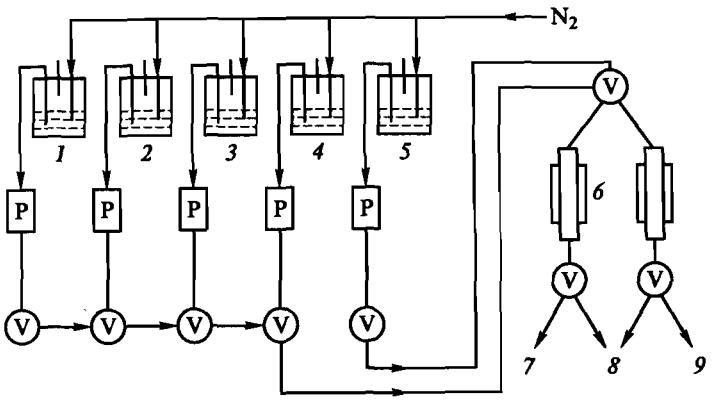


Рис. 98. Схема устройства секвенатора:

Р — насос; V — переключатель; *1* — метанол; *2* — дихлорэтан; *3* — буфер; *4* — фенилизотиоцианат; *5* — трифторуксусная кислота; *6* — колонки; *7, 9* — сброс реактивов; *8* — коллектор фракций

были в исходной молекуле белка. Особенно важно найти те участки, в которых пептиды второго частичного гидролиза (химотрипсином) перекрывают пептиды первого частичного гидролиза (трипсином).

Одна из принципиальных схем секвенатора показана на рис. 98.

6.2.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ (КОНФОРМАЦИИ) БЕЛКОВ

При исследовании вторичной, третичной и четвертичной структур существуют два принципиальных подхода: исследование в растворе и в кристаллическом состоянии. Основной метод, позволяющий получить непосредственную информацию о пространственном расположении атомов в молекуле белка, — *рентгеноструктурный анализ*. Метод основан на дифракции рентгеновских лучей электронами, окружающими ядра атомов в кристалле белка, поскольку длина волны рентгеновского луча соизмерима с межатомными расстояниями в кристалле белка. На фотопленке, помещенной за кристаллом, рентгеновское излучение дает дифракционную картину, характерную для третичной, вторичной структур белка. Рентгеноструктурный анализ применим только для хорошо кристаллизующихся белков, однако кристаллизация белков — весьма трудоемкая задача.

Далеко не каждый белок удается получить в кристаллическом состоянии. Теория кристаллизации белков с трехмерной структурой, дающая хотя бы в общих чертах представления о закономер-

ностях этого процесса, отсутствует. Нужны определенная интуиция, сочетание малоэффективных операций. Необходимое условие кристаллизации — сохранение нативной конформации белка, которая часто реализуется лишь в условиях, приближенных к физиологическим. При этом, наряду с кристаллами нативного белка, необходимо получать производные, содержащие тяжелые атомы, которые давали бы кристаллические структуры, подобные исходному белку.

Во многих случаях хорошие результаты получают, применяя *нейтронографию*. Нейтроны имеют низкую энергию, в отличие от рентгеновских лучей не разрушают кристаллы белка, в результате чего можно получить полный набор дифракционных данных от одного кристалла. С использованием этого метода удается обнаружить в структуре белковой молекулы даже отдельные атомы водорода.

С помощью рентгеноструктурного анализа были впервые идентифицированы α-спирали и β-складчатые листы, установлено строение трехмерных молекул миоглобина и гемоглобина (Дж. Кендрю, 1958 г.; М. Перуц, 1958 г.), а также расшифрованы пространственные структуры лизоцима, рибонуклеазы, α-химотрипсина, карбоксипептидазы, инсулина, цитохрома *c*, папаина.

Однако с помощью этого метода возможно исследовать лишь кристаллы белков, в то время как сами белки обычно проявляют свои функции в водной среде. В кристаллах белков рентгенографический метод способен дать информацию лишь о статическом состоянии молекулы белка. В живой же клетке или вообще в любых биологических средах эта молекула представляет собой динамическую систему, непрерывно изменяющую в определенных пределах свою конформацию при выполнении биологической функции. Основная задача изучения пространственной структуры белка — это определение биологической роли тех или иных конформационных превращений белковой молекулы, выяснение закономерностей, управляющих изменениями полипептидной цепи при воздействии различных физико-химических факторов среды.

Одной из интересных физико-химических характеристик белков является их способность вращать плоскополяризованный луч света.

Величина этого вращения представляет собой сумму двух типов оптической активности:

а) *конфигурационной* оптической активности, присущей асимметрическому углероду остатков аминокислот;

б) *конформационной* оптической активности, обусловленной расположением этих остатков относительно друг друга, т. е. упорядоченностью вторичной структуры.

Поскольку конфигурационная оптическая активность мало зависит от молекулярной массы белков, основную роль в изменении вращения играет конформация полипептидной цепи. Конформа-

ционная оптическая активность изменяется с длиной световой волны. Это изменение получило название *дисперсии оптического вращения* (ДОВ). Исследование ДОВ — один из наиболее важных методов изучения конформации белков в их водных растворах. Измерение угла вращения плоскополяризованного света проводят на *спектрополяриметре*. Сущность метода заключается в следующем: полипептидная цепь, находясь в виде беспорядочного клубка, вращает плоскость поляризации влево; α-спираль и β-структура — вправо. Чем больше степень упорядоченности, т. е. α- и β-структур в белке, тем больше правое вращение. С помощью метода ДОВ были обнаружены определенные корреляции между характером первичной структуры полипептида и типом его вторичной структуры. В ряде случаев обнаружена связь между изменением степени упорядоченности пространственной структуры белков и их биологическими функциями. Однако и метод ДОВ имеет ограничения, связанные с тем, что во многих белках α- и β-структуры отнюдь не являются доминирующими, основной вклад в формирование пространственной структуры этих белков вносят ван-дерваальсовы силы, гидрофобные взаимодействия. Кроме того, имеет место несовершенство оборудования, а также исследование в области спектра 230—240 нм вместо 200 нм. Принципиальные возможности открылись перед этим методом после введения в практику исследований методом *кругового дихроизма*, который дал возможность расширить границы исследований спектров до области ниже 190 нм.

Другая причина, объясняющая трудности исчерпывающей интерпретации кривых ДОВ, состоит в резком отставании теории от экспериментальных возможностей метода. Известны факты, что если исходить из нынешних представлений о теории ДОВ, то можно «обнаружить» спиральные структуры у пептидов, когда их существование в принципе невозможно.

Совокупность экспериментальных данных по рентгеноструктурному анализу и методу ДОВ может дать более глубокую и исчерпывающую информацию о структуре и функциях белка.

В исследованиях вторичной структуры используется также *ультрафиолетовая спектрофотометрия*. Метод основан на *гипсохромном* эффекте, т. е. сдвиге поглощения света в коротковолновую область (λ = 190 нм) белком, имеющим α-спирали и β-структуры, по сравнению с беспорядочным клубком. При 190 нм находится максимум поглощения пептидными группами. По наличию гипсохромного эффекта можно судить о степени спирализации белка: чем он выраженнее, тем выше спирализация.

При исследовании доменной структуры белка рентгенографический анализ, несомненно, является наиболее достоверным методом. С успехом может быть использована и *электронная микроскопия*; в этом случае для повышения контрастности (электронной плотности) белков используют специальные покрытия, которые

адсорбируются поверхностью белка. При облучении таких белков пучком электронов происходит их поглощение контрастирующими веществами.

6.3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ И КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ БЕЛКОВ

6.3.1. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

На протяжении уже нескольких десятков лет для структурных исследований, изучения химических превращений, определения количественного содержания используется *спектроскопия*. Главное преимущество спектроскопических методов состоит в том, что вещество в процессе исследования не разрушается, методику исследования легко модифицировать и автоматизировать. Поэтому такие методы незаменимы при исследовании биологических объектов; они позволяют обнаруживать незначительные количества вещества даже в довольно сложных системах.

Свет, теплота и другие виды излучений — это электромагнитные волны, распространяющиеся со скоростью $3 \cdot 10^8$ м $\cdot$ с$^{-1}$. Согласно квантовой механике свет представляет собой поток частиц — фотонов, которые характеризуются длиной волны излучения.

Электроны в атоме занимают нижние энергетические уровни, располагаясь на них в соответствии с законами квантовой механики. При образовании молекул электроны атомов занимают новые положения, новые энергетические уровни. Колебания и вращения электронов связей приводят к возникновению (около электронных уровней молекулы) колебательных и вращательных уровней.

В атомах и молекулах переход электрона с одного уровня на другой сопровождается поглощением (или испусканием) кванта энергии, что делает возможным получение спектра поглощения (или испускания):

$$E = E_1 - E_2 = h\nu,$$

где E — поглощенная (или излученная) энергия; E_1 — первоначальная энергия электрона; E_2 — конечная энергия электрона; h — постоянная Планка, равная $6{,}63 \cdot 10^{-3}$ Дж $\cdot$ с; ν — частота колебаний (Гц). Частота колебаний $\nu = c/\lambda$; c — скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м $\cdot$ с$^{-1}$, λ — длина волны излучения, равная $1/\bar{\nu}$, где $\bar{\nu}$ — волновое число.

Спектр представляет собой зависимость количества поглощенной (или излученной) системой энергии от длины волны или другого параметра излучения.

Молекулы взаимодействуют с излучением в широком диапазоне длин волн, поэтому их спектры лежат в разных областях. Для

измерений в каждом спектральном диапазоне применяют специальное оборудование. Некоторые типы спектров получить довольно легко, и методы на их основе широко используются в экспериментальной практике. Однако есть область спектроскопии, где применяется довольно сложное оборудование, и поэтому соответствующие методы используются лишь для детального изучения биомакромолекул.

Электромагнитные спектры обусловлены переходом электронов наружных оболочек атомов с одного энергетического уровня на другой; они занимают видимую и ультрафиолетовую области. Электронные переходы сопровождаются изменениями в колебательных и вращательных энергетических уровнях или испусканием света. На этих эффектах и построены основные спектральные методы.

Колебательно-вращательные спектры обусловлены изменением энергии колебательных подуровней, переходами, происходящими в ближней инфракрасной области и сопровождающимися изменениями вращательных энергетических подуровней. Обычно метод ИК-спектроскопии используется для изучения структуры биомолекул в неводных растворах.

Вращательные спектры располагаются в дальней инфракрасной и микроволновой областях спектра и применяются редко.

При изменении колебательных и вращательных уровней одновременно возникают рамановские (комбинационные) спектры. Такие переходы происходят в ближней инфракрасной области и служат дополнительной информацией к полученной с помощью вращательных и колебательно-вращательных спектров; они также применяются редко.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основаны на изменении направления спинов соответственно электронов и ядер в магнитном поле. Эти методы — мощный инструмент при изучении структуры.

Остановимся кратко на основных принципах и методах спектроскопии, имеющих наибольшую популярность в исследовательской практике по химии белков.

Спектр поглощения, или, более корректно, абсолютный спектр поглощения вещества, представляет собой зависимость количества поглощенного света от длины волны. Спектры поглощения в видимой области (400—700 нм) и в ультрафиолетовой области (200—400 нм) отражают переходы связанных и несвязанных электронов в молекуле. Это обычно делокализованные π-электроны двойных связей C=C и неподеленные пары электронов азота и кислорода.

Для получения спектра поглощения необходимо измерить экстинкцию при различных длинах волн. Поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях можно регистрировать глазом в пер-

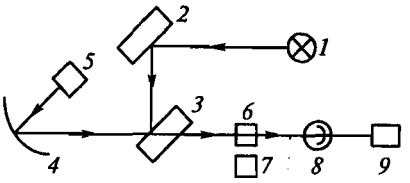


Рис. 99. Схема простейшего спектрофотометра:

1 — лампа; *2* — плоское зеркало; *3* — полупрозрачное плоское зеркало; *4* — фокусирующее зеркало; *5* — отражающая призма; *6* — кювета с образцом; *7* — кювета сравнения; *8* — фотоэлемент; *9* — регистрация

вом случае и фотографированием в обоих случаях. Для измерений используют спектрофотометры, принципиальная схема которых представлена на рис. 99.

В современных приборах линзы, как правило, заменяют зеркалами, которые более дешевы, меньше теряют свет из-за хроматической аберрации. В качестве источников света в видимой области применяются лампы накаливания, а в ультрафиолетовой — водородные или дейтериевые лампы.

Призмы — оптическая система, выделяющая из всего спектра источника света излучение определенной длины волны. Иногда для этого используются дифракционные решетки. В видимой области спектра обычно их применяют из стекла, а в ультрафиолетовой — кварцевые. К образцу поступает свет в некотором диапазоне длин волн, называемом спектральной шириной щели. Ширина щели — важный параметр, поскольку определяет диапазон длин волн, при котором проводятся измерения.

Измеряемая экстинкция зависит от ширины щели. Это, во-первых, связано с зависимостью диапазона длин волн света от ее размера, а во-вторых, чувствительность фотоэлемента зависит от длины волны.

Исследуемое вещество растворяют в соответствующем растворе и помещают в оптически прозрачный сосуд для измерений — кювету. Поскольку кювета, помещенная в спектрофотометр, становится составной частью его оптической системы, с ней нужно обращаться аккуратно. Содержимое кюветы должно быть гомогенным — это необходимое условие получения воспроизводимых данных. Как правило, для работы применяют стеклянные или кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см, однако в некоторых случаях используют микрокюветы, в которые входит мало вещества, и оптический путь составляет 0,3—0,5 см.

Фотоэлементы преобразуют световую энергию в электрическую. Электрический сигнал усиливается и регистрируется.

С развитием приборной техники конструкции спектрофотометров постоянно совершенствуются. Например, регистрирующие спектрофотометры могут фиксировать как изменение поглощения вещества в зависимости от длины волны, так и изменение поглощения во времени при постоянной длине волны. Они очень удобны в работе. Имеются спектрофотометры, позволяющие вести измерения в вакуумном ультрафиолете, а также улавливающие

свет, рассеянный образцом во все стороны. Многолучевой регистрирующий спектрофотометр регистрирует изменение экстинкции одновременно при двух выбранных длинах волн. Выпускаются приборы, работающие при нескольких длинах волн, и т. д.

Основное применение спектрофотометров в лаборатории — *колориметрия*, т. е. точное измерение количества хромофора, образующегося в ходе реакции.

Многие соединения слабо поглощают свет в видимой области, но после реакции с другими веществами дают окрашенные продукты, количество которых однозначно связано с концентрацией исходного вещества. Эти цветные реакции используют для обнаружения таких веществ. Применительно к белкам, пептидам, аминокислотам цветные реакции, приведенные в гл. 1, прекрасно применяются в экспериментальной практике (см. также табл. 66).

Спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой областях. Ряд важных биологических соединений можно изучать с помощью этого вида спектрофотометрии, например измеряя поглощение белков при 280 нм. Экстинкция белка при 280 нм зависит от содержания в нем ароматических кислот, поэтому значения молярной экстинкции при 280 нм для всех белков различны и для определения содержания каждого из них требуется калибровочная кривая. При работе со смесью белков пользуются градуировочным графиком, полученным для белка или смеси белков со средним содержанием тирозина и триптофана.

Преимуществами этого метода являются быстрота и простота анализа. Предел чувствительности составляет 10—20 мкг/см^3. Однако метод ненадежен для белков, содержащих примеси, или для нехарактерных белков. Затруднения вызывают разные коэффициенты экстинкции, присущие разным белкам.

Измерения концентрации белков в дальнем ультрафиолете (180—220 нм) отличаются большей чувствительностью и точностью, чем при 280 нм, хотя для определения белков при 280 нм характерна лучшая воспроизводимость.

При необходимости предварительного разложения и растворения всех белков применяют обработку образцов 7 М раствором мочевины в 50%-ной серной кислоте. При анализе мясных продуктов после подготовки мясной суспензии с 0,1 М раствором лимонной кислоты используют мочевину с концентрацией 8 моль/дм^3 в 2 М растворе гидроксида натрия. Тщательно измельченную пробу массой 15 г смешивают с 250 см^3 0,1 М раствора лимонной кислоты в гомогенизаторе в течение 2—3 мин. К гомогенизированной пробе (0,5 г) в пробирке прибавляют 9,5 см^3 8 М раствора мочевины в 2 М растворе гидроксида натрия, встряхивают, центрифугируют при 83,3 с$^{-1}$ в течение 7 мин для отделения жира и измеряют оптическую плотность при 243 нм для соленой говядины или при 220 нм для других объектов.

Метод применим при анализе свежих говядины, баранины и свинины. Следует отметить, однако, что при определении белков в свинине, говядине, мясе кур и консервированном мясном фарше измерения светопоглощения проводят при длинах волн, близких к указанным, но требуется уточнение специальными исследованиями.

Для куриного мяса рекомендуется предварительное тщательное измельчение пробы. Затем 1,5 г подготовленного образца суспендируют со 100 $см^3$ раствора лимонной кислоты в течение 5 мин в гомогенизаторе, с помощью пипетки вносят 0,5 $см^3$ суспензии в центрифужную пробирку, добавляют 9,5 $см^3$ раствора карбамида, содержащего гидроксид натрия (480,48 г мочевины и 80,0 г гидроксида натрия растворяют в 1000 $см^3$ дистиллированной воды) и после осторожного перемешивания центрифугируют 3 мин при 116,7 $с^{-1}$. Заполняют кварцевую кювету с толщиной светопоглощающего слоя 1 см прозрачной жидкостью и измеряют оптическую плотность с помощью УФ-спектрофотометра при 241 нм. В качестве контроля служит смесь из 0,5 $см^3$ 0,1 М раствора лимонной кислоты и 9,5 $см^3$ щелочного раствора мочевины. Для определения количества белка строят калибровочный график или выводят уравнение регрессии. Пробы с различным содержанием белка готовят путем смешивания гомогенизированного куриного мяса со свиным жиром в различных соотношениях.

Для мясных фаршевых консервов рекомендуется иной вариант метода.

В гомогенизаторе суспендируют 1,5 г гомогенизированной пробы со 100 $см^3$ 0,1 М раствора лимонной кислоты, 3 $см^3$ суспензии смешивают с 1,0 $см^3$ раствора лимонной кислоты и 16 $см^3$ щелочного раствора мочевины, через 15 мин смешивают с 2 $см^3$ разбавленной серной кислоты и снова оставляют на 15 мин для того, чтобы полностью растворить отдельные растительные вещества. Если раствор еще мутный, то его фильтруют через фильтровальную бумагу со средним размером пор и измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной светопоглощающего слоя 1 см. Контролем служит такой же раствор, но с тем отличием, что вместо 3 $см^3$ суспензии применяют лимонную кислоту. Спектрофотометрическое измерение проводят при длине волны 256 нм.

Общими достоинствами методов определения содержания белков с помощью УФ-спектрофотометрии являются простота и скорость. Однако сложность химического состава пищевых продуктов, возможность влияния небелковых компонентов на результаты определения ограничивают применение этой группы методов.

Определение белков в видимой области спектра основано на качественных реакциях на белки и их структурные компоненты. Общие рекомендации по применению даны в табл. 67.

67. Колориметрические количественные определения белковых веществ

Вещество	Реагенты	Длина волны, нм
Аминокислоты	Нингидрин, соли меди	570, пролин 420, 620 или 230
Белки, пептиды	NaOH, калий-натрий винно-кислый, $CuSO_4$	540
Тирозин	Реактив Фолина (фосфомолибдат, фосфовольфрамат, соли меди)	660 (750)
Белки	Реактив Фолина Биурет	660 540

Метод, основанный на реакции взаимодействия фенольного реактива Фолина—Чиокальтеу со щелочным раствором белков, получил широкое распространение как *метод Лоури*. Интенсивность окраски (синей) зависит главным образом от содержания в исследуемом образце тирозина и триптофана.

К 0,2 $см^3$ исследуемого раствора, содержащего 5—100 мкг белка, прибавляют 1 $см^3$ реактива С, смешивают и через 10 мин быстро вносят 0,1 $см^3$ реактива D, встряхивают и оставляют на 30 мин, а затем спектрофотометрируют при 750 нм.

Реактив С (готовят непосредственно перед определением) получают смешиванием 60 $см^3$ реактива А и 1 $см^3$ реактива В.

Реактив А: 2%-ный раствор Na_2CO_3 в 0,1 М растворе NaOH .

Реактив В: 0,5%-ный раствор $CuSO_4 \cdot H_2O$ в 0,1%-ном растворе виннокислого натрия.

Реактив D: непосредственно перед использованием реактива Фолина—Чиокальтеу его титруют по фенолфталеину раствором гидроксида натрия известной молярной концентрации и разбавляют до концентрации раствора 1 моль/$дм^3$.

При анализе мясных продуктов, например, предварительно готовят щелочной экстракт белков. Для этого 15 г пробы гомогенизируют и взвешивают в эрленмейеровской колбе на 100 $см^3$, прибавляют 20 $см^3$ дистиллированной воды и 10 $см^3$ 1 М раствора NaOH, с помощью воды суспензию переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и хранят 12 ч в холодильнике, после чего 75 $см^3$ фильтруют через смоченный бумажный фильтр, предварительно удалив первые 15 $см^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ с помощью пипетки вносят 2—5 $см^3$ щелочного экстракта, приготовленного из образца, прибавляют 15 $см^3$ 1 М раствора тартрата калия—натрия и доводят дистиллированной водой до метки. В зависимости от массового содержания азота для фотометрического определения используют 0,2 $см^3$ (или более) приготовленного раствора. Объем доводят до 10 $см^3$ с помощью вспомогательного реактива (А'). По истечении 30 мин измеряют оптическую плотность раствора при 750 нм на спектрофотометре. Содержание азота определяют по калибровочному графику.

Реактив А′ является смесью в соотношении 10 : 5 : 1 растворов: 1 М Na_2CO_3 : 1 М NaOH : 5%-ный $CuSO_4$ (содержит 1 % KNa-тартрата).

Метод дает хорошую воспроизводимость результатов и сходимость с методом Кьельдаля. К недостаткам метода следует отнести невозможность использования стандартных белков при построении калибровочного графика, интенсивность окраски не строго пропорциональна концентрации белка, калибровочные графики нелинейны.

Метод, основанный на *биуретовой реакции*, отличается быстротой, простотой выполнения, доступностью реактивов, наличием прямо пропорциональной зависимости между интенсивностью окраски и массовой концентрацией белка. При достаточном содержании гидроксида натрия и сульфата меди растворы совершенно прозрачны.

Точно взвешенную навеску (0,9—1,2) г образца мяса помещают для взвешивания вместе со стеклянной палочкой в эрленмейеровскую колбу вместимостью 50 $см^3$, содержащую 20 $см^3$ 0,5 М раствора гидроксида натрия. Образец частично диспергируют палочкой для перемешивания, нагревают в водяной бане при температуре кипения точно 10 мин и охлаждают в бане, содержащей смесь льда с водой. Содержимое эрленмейеровской колбы количественно переносят в мерную колбу на 50 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор фильтруют через фильтровальную бумагу для удаления частиц эластина и в некоторой степени жира. Фильтрат объемом 15 $см^3$ количественно переносят в полиэтиленовую центрифужную пробирку и прибавляют 15—18 $см^3$ безводного эфира. Пробирку закрывают, содержимое осторожно и интенсивно встряхивают и центрифугируют при 97 $с^{-1}$. Отбирают пробы из водного слоя в объемах соответственно 0,4; 0,8 и 1,0 $см^3$. Если необходимо, то объемы доводят до 1,0 $см^3$ деионизированной водой. Прибавляют точно 4,0 $см^3$ биуретового реактива, смешивают и точно через 30 мин измеряют оптическую плотность при 540 нм. Контрольный образец готовят точно так же, используя вместо опытного образца 1 $см^3$ дистиллированной воды. Для построения калибровочного графика применяют кристаллический сывороточный альбумин.

Биуретовый метод анализа белков дает воспроизводимые и точные результаты, однако его чувствительность ниже чувствительности метода Лоури.

Методы, основанные на способности белков в определенных условиях присоединять некоторые красители с образованием нерастворимых комплексов. После удаления последних с помощью фильтрования или другого приема количество красителя, не связавшегося с белком, определяют по светопоглощению. Исходя из разности в оптической плотности растворов красителя до и после взаимодействия с исследуемым образцом, устанавливают количе-

ство красителя, связавшегося с белком, которое, как правило, выражают в мг на мг белка.

Реакция между красителем и белком протекает количественно при pH 2—4. При смешивании буферного раствора красителя с белковым раствором их компоненты реагируют по схеме

$$\text{Белок} + \text{Краситель} \rightarrow [\text{Белок-краситель}] + \underset{\text{(осадок)}}{\text{Краситель}}$$

В реакцию с анионом красителя вступают положительно заряженные ионогенные группы белков — гуанидиновые, имидазольные, ε-аминные, а также α-аминные группы концевых аминокислот полипептидных цепей белков.

Отмечается, что соотношение количеств красителя и белка и концентрация красителя являются критическими для получения удовлетворительных результатов. Корреляция между концентрацией белка и связанным красителем является линейной лишь в очень узких пределах концентрации белков.

При анализе белков смешивают 2 $см^3$ щелочного экстракта (подготовку пробы см. выше), содержащего мясные белки, с 25 $см^3$ раствора красителя (0,600 г амидового черного 10 В, 21 г лимонной кислоты и 2,5 $см^3$ пропионовой кислоты в 1000 $см^3$ дистиллированной воды). После настаивания в течение 1 ч раствор центрифугируют 10 мин при 100 $с^{-1}$. Оптическую плотность прозрачного супернатанта определяют с помощью спектрофотометра при 615 нм. Содержание белка рассчитывают по калибровочному графику.

При использовании красителя оранжевого кислого к навеске пробы, содержащей около 4 г белка, добавляют 0,1 М раствор лимонной кислоты и гомогенизируют 2—3 мин. Взвешивают 4 аликвоты (2—4 г) разбавленного образца с точностью до 0,01 г в поликарбонатные центрифужные пробирки вместимостью 50 $см^3$, добавляют воду до 5 $см^3$, применяя градуированную пипетку, затем добавляют 25 $см^3$ раствора красителя, закрывают пробкой и энергично встряхивают. Оставляют на 30 мин (или более) для взаимодействия красителя с белком и агрегации образовавшихся комплексов. Если смесь мутная, то дополнительно ее центрифугируют и фильтруют. Определяют концентрацию свободного, не связавшегося красителя, измеряя оптическую плотность при 475 нм. Для расчета пользуются стандартным графиком, построенным на основе анализа мяса примерно того же состава, что и анализируемого образца. Это связано с тем, что содержание ионогенных групп аминокислот в разных белках очень различно.

Лимонная кислота, употребляемая для эмульгирования белков мяса, облегчает связывание кислого красителя. Раствор красителя готовят путем растворения 1,300 г очищенного оранжевого кислого 12 в фосфатном 0,05 М буфере и разбавляют до 1 $дм^3$. Для приготовления фосфатного 0,05 М буфера с pH 1,8—1,9 растворяют

3,4 г KH_2PO_4, 3,4 см^3 85%-ной H_3PO_4, 60 см^3 уксусной кислоты, 1 см^3 пропионовой кислоты и 2 г щавелевой кислоты в 800 см^3 воды и затем разбавляют до 1 дм^3. Щавелевую кислоту и KH_2PO_4 предварительно растворяют отдельно в горячей воде.

Методы связывания красителя отличаются быстротой и точностью, однако при их использовании возникает необходимость при подсчете массовой концентрации белков исходить из калибровочного графика, построенного с использованием образцов примерно одинакового химического состава.

Спектры в ультрафиолетовой и видимой областях применяются для идентификации биомолекул как в чистом виде, так и в составе биологических препаратов. Эта методика используется для определения химической структуры соединения, однако для более точного анализа необходимы исследования поглощения в инфракрасной области.

Инфракрасная спектрофотометрия. Метод применяется для изучения биомолекул среднего размера обычно в сочетании с ядерным магнитным резонансом и масс-спектрометрией. Инфракрасная область электромагнитного излучения делится на ближнюю инфракрасную (1—2 мкм), инфракрасную (2—25 мкм) и дальнюю инфракрасную области (25—250 мкм). Наиболее часто применяется область 2,5—20,0 мкм.

Инфракрасные спектры абсолютно специфичны, поэтому их считают своеобразными «отпечатками пальцев» молекул. Некоторые полосы в инфракрасных спектрах разных молекул появляются при одних и тех же длинах волн и относятся к одинаковым группам атомов в молекулах. Это аналогично спектрам поглощения хромофоров. Весьма полезен для аналитических целей тот факт, что поглощение группы атомов в молекуле зависит от их окружения. Так удается различить колебания С—Н-связи в группах $=CH_2$ и $-CH_3$. Для любой связи частота деформационных колебаний меньше частоты валентных колебаний связей.

Ядерная магнитная резонансная спектрометрия. Данным методом регистрируют атомы, ядра которых обладают магнитным моментом. Это, как правило, атомы, имеющие нечетный заряд ядер, т. е. содержащие в ядре нечетное число протонов.

Поскольку протоны обладают спином и зарядом, они, как и электроны, имеют магнитный момент, но у ядер он примерно в 2000 раз меньше, чем у электронов. В магнитном поле ядро со спином $\frac{1}{2}$ может находиться в двух состояниях. В одном из них магнитный момент направлен параллельно полю, а в другом — антипараллельно. Антипараллельное расположение магнитного момента отвечает более высокоэнергетическому состоянию ядра. Переориентация магнитного момента ядра от параллельного расположения к антипараллельному сопровождается резонансным поглощением электромагнитной энергии. В магнитном поле напряженностью несколько сотен миллитесла (несколько тысяч га-

усс) резонансное поглощение ядер происходит в радиодиапазоне электромагнитных колебаний. Это явление называется *ядерным магнитным резонансом* (ЯМР).

Частота резонансно поглощаемых радиоволн в ЯМР зависит как от изотопа, так и от напряженности магнитного поля. Обычно при получении спектров ЯМР частоту радиоволн поддерживают постоянной, а меняют напряженность магнитного поля.

На рис. 100 схематически изображено устройство спектрометра ЯМР.

Для создания постоянного магнитного поля напряженностью 1—10 Т используются электромагниты массой 10^3—10^4 кг. Для изменения магнитного поля в пределах 10^2 Т применяют дополнительный свип-электромагнит, а в качестве источника электромагнитных колебаний используется радиочастотный источник. Образец в высокой концентрации растворяют в растворителе, не содержащем протонов (например, D_2O или $CDCl_3$). Для сведения до минимума влияния колебаний магнитного поля образец помещают в трубку очень тонкого размера и быстро вращают ее. Поглощение регистрируется радиоприемником, усиливается и записывается самописцем.

Для расшифровки сложных спектров ЯМР применяются вычислительные машины, в которые вводят данные по 10^1—10^3 спектрам одного и того же образца. Машина эти данные сравнивает и дает средний спектр. Такие ЭВМ-приставки незаменимы при исследовании слабопоглощающих биологических образцов.

Метод ЯМР-спектроскопии используется в основном для изучения структуры относительно простых органических молекул. Он успешно применен для исследования структуры некоторых антибиотиков, жировых компонентов, благодаря чему удалось представить их биологические функции.

Широкое распространение ЯМР-спектрометрия получила при анализе активности воды и водосвязывающей способности белков в пищевых продуктах. Применение ЯМР-установок позволяет проводить аналитические исследования различных объектов без

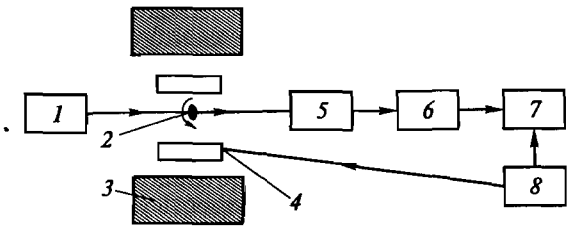


Рис. 100. Схема устройства спектрометра ЯМР:

1 — источник радиоволн; *2* — образец; *3* — основной магнит; *4* — свип-электромагнит; *5* — радиоприемник; *6* — усилитель; *7* — самописец; *8* — свип-генератор

использования вредных и токсичных растворителей, разнообразных дополнительных устройств, химической и физической обработки образцов, приводящей к их разрушению. Важно, что с помощью таких приборов анализы можно было бы выполнять в потоке, их применение исключит лишние затраты энергии, времени и средств на проведение исследований и математическую обработку результатов.

При применении ЯМР для изучения биологических макромолекул приходится сталкиваться с рядом трудностей. Такие биополимеры, как белки, содержат несколько сотен и даже тысяч протонов, резонансное поглощение которых лежит в узкой области спектра. Применение ЯМР для анализа биологических объектов стало возможным только с появлением высокоразрешающего оборудования с привлечением ЭВМ. Но даже в этом случае полную сверхтонкую структуру удается получить лишь для относительно небольших молекул.

Метод ЯМР использовался для количественного анализа белков в различных пищевых продуктах, в том числе телятине, говядине, свинине, индейке, молоке. Определение проводили путем смешивания материала с реагентом, имеющим парамагнитную составляющую, который выбирали таким образом, чтобы ингредиенты изменяли скорость релаксации ($1/T_2$, где T_2 — время спин-спиновой релаксации). Величина $1/T_2$ очень чувствительна к состоянию парамагнитного компонента. Любое изменение состояния парамагнитной составляющей отражается в измеряемых изменениях скоростей релаксации, которые и являются количественной мерой ингредиентов. Подходящими реагентами могут быть растворы, содержащие ионы меди или марганца.

Сначала проводили контрольный опыт: четыре объема реагента (сульфат меди + гидроксид натрия) добавляли к одному объему воды. При частоте измерений 15 Гц и температуре 25 °С находили время спин-спиновой релаксации контрольного препарата. Затем один объем раствора образца смешивали с четырьмя объемами полученной смеси, что соответствовало 1 мг белка в 1 $см^3$ смеси, и опять измеряли время релаксации. В обоих случаях вычисляли величину $1/T_2$. Уменьшение скорости релаксации рабочего образца по сравнению с контрольным считали калибровочным коэффициентом (или константой пропорциональности).

Механизм действия реагента («щелочной меди») можно представить следующим образом. Контрольный препарат содержит ионы $[Cu(OH)_4]^{2-}$, которые являются очень эффективными релаксационными агентами. Свободные протоны воды, находящиеся в рабочих образцах, имеют высокую скорость релаксации. Однако в смеси реагент — образец, содержащей белок, медь будет реагировать с пептидными цепочками в белковой молекуле до образования комплекса (биуретовая реакция). Количество связанной меди прямо пропорционально количеству присутствующего белка

(уменьшению скорости релаксации). Путем подбора реагента таким же образом измеряется и количество углеводов в образце.

Масс-спектрометрия. Методы масс-спектрометрии иногда позволяют получить полное представление о структуре молекул. Они позволяют анализировать 10^{-9}—10^{-6} г вещества.

Первым этапом в масс-спектрометрическом опыте является ионизация вещества, при которой наряду с ионами исходного соединения образуются ионизированные фрагменты («осколки») меньшей молекулярной массы. Все ионы заряжены положительно и разделяются по величине отношения массы к заряду.

Степень фрагментации молекул при бомбардировке их электронами определяется энергией электронов. При низких энергиях молекулы теряют один электрон, но обычно вещества бомбардируют электронами с энергией 10^{-17} Дж, когда молекулы распадаются на положительно заряженные фрагменты разной массы. Способ фрагментации соединения влияет на масс-спектр, который служит индивидуальной характеристикой каждого вещества.

Масс-спектры различных соединений собраны в виде каталога, который упрощает расшифровку масс-спектров неизвестных соединений.

Масс-спектр представляет собой ряд пиков или линий. Высота пиков соответствует количеству данного вида ионов. Для калибровки горизонтальной оси по массам используется ион, отношение массы к заряду (m/e) которого соответствует аналогичному отношению для исходного иона. Исходный ион на масс-спектре представлен пиком, отвечающим наибольшей массе (основной пик); однако этот ион вовсе не является преобладающим. Интенсивность линий в масс-спектре обычно выражают в процентах по отношению к интенсивности основного пика.

На рис. 101 представлена схема устройства масс-спектрометра с необходимой для высокого разрешения двойной фокусировкой,

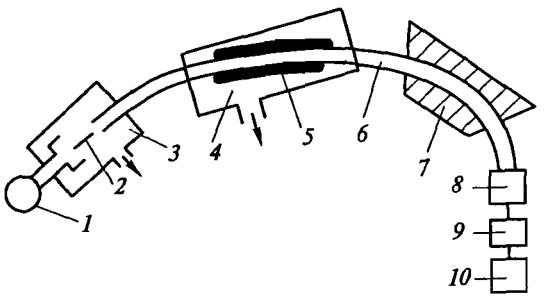


Рис. 101. Схема устройства масс-спектрометра:

1 — система ввода образца; *2* — образец; *3* — ионизационная камера; *4* — выход к вакуумному насосу; *5* — электростатическое поле; *6* — траектория поля; *7* — магнит; *8* — детектор; *9* — усилитель; *10* — самописец

при которой возможно изменение и магнитного, и электростатического полей. Исследование необходимо проводить в высоком вакууме — это обеспечивает минимальное столкновение исследуемых ионов с молекулами газа, что уменьшает потери ионов и предотвращает образование побочных продуктов.

Образцы обычно помещают непосредственно в ионизационную камеру на кварцевой подложке и испаряют их. Органические молекулы ионизируют, бомбардируя их пучком электронов в вакууме (иногда применяют для ионизации сильное электрическое поле или облучение ультрафиолетовым светом).

Разделение ионов в анализаторе в соответствии с величиной m/e проходит следующие этапы: ионы ускоряют в вакууме с помощью ряда отрицательно заряженных пластин; затем их обрабатывают в магнитном поле, где они отклоняются от своей первоначальной траектории. Для ионов одинакового заряда отклонение зависит только от массы, поэтому легкие ионы отклоняются сильнее. Меняя напряженность магнитного поля или ускоряющего электрического поля, целенаправленно изменяют траекторию ионов, и на щель детектора попадают ионы с определенной величиной отношения массы к величине заряда.

6.3.2. ИММУНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Иммунохимические методы используют биологический агент — *антитела* и открывают самые разнообразные возможности для изучения белков. Эти методы специфичны, чувствительны и могут дополнять другие биохимические методы. Их используют в основном при анализе белков, но возможно применение и на стадии их выделения. Они широко применяются для фундаментального и практического изучения веществ.

Методы иммунохимии основаны на использовании особых свойств защитных систем высших позвоночных, которые проявляются преимущественно в выработке новых сывороточных белков (антител) в ответ на введение в организм посторонних для него веществ, называемых *антигенами.*

Антигены могут быть различной природы (бактерии, вирусы, нуклеиновые кислоты, липиды, полисахариды, белки и пр.). Для них характерны иммуногенность и антигенная специфичность. Первая характеризует способность антигенов при их введении в организм животного вызывать образование антител. Она неодинакова у разных белков.

Вторая характеризует свойства антигенов реагировать на антитела и связана с определенными элементами структуры антигена (детерминантами). Они расположены на поверхности белков и представлены небольшим числом аминокислот. Белок содержит несколько разных антигенных детерминант, некоторые белки мо-

гут иметь одну и ту же аминокислотную детерминанту в нескольких экземплярах. Число антигенных детерминант одного белка можно приблизительно установить по числу антител, которые способны связываться молекулой антигена; это число есть валентность данного антигена.

Антитела, обладающие способностью специфически соединяться с антигеном, — это белки, входящие в состав иммуноглобулинов. Все иммуноглобулины (рис. 102) имеют одинаковую основную структуру: две тяжелые цепи, идентичные и связанные дисульфидными мостиками, и две легкие цепи, идентичные и связанные с тяжелыми цепями дисульфидными мостиками.

Обработка иммуноглобулинов папаином, который очень локально «разрезает» эти молекулы, приводит к образованию трех фрагментов: двух идентичных фрагментов (F_{ab}), каждый из которых несет участок связывания антигена, и фрагмента, обозначаемого F_c. На этом фрагменте F_c расположены две области, которые придают иммуноглобулину Ig C свойства, используемые некоторыми иммунохимическими методами.

Реакция взаимодействия антигена и антител осуществляется за счет слабых нековалентных взаимодействий. Эти реакции, происходящие в очень ограниченном пространстве, являются результатом структурной комплементарности антигенной детерминанты участка антитела, причем сила взаимодействия зависит от комплементарности участков. Бо́льшая или меньшая сила взаимодействия выражается через сродство антитела к антигенной детерминанте.

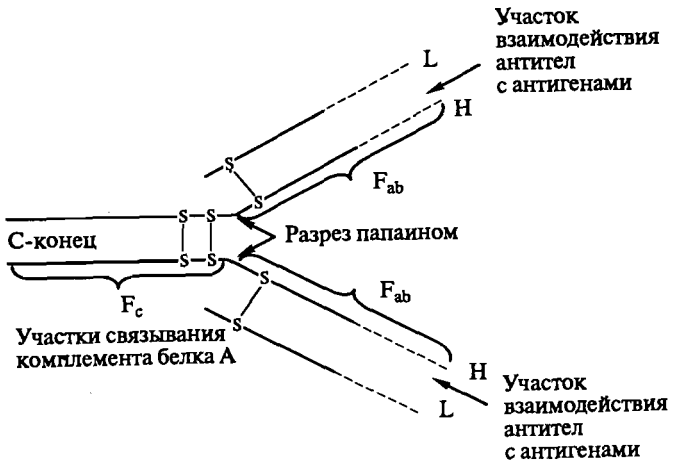


Рис. 102. Структура иммуноглобулина:

H — тяжелая цепь; L — легкая цепь; —— константные области; ---- вариабельные области

На практике применяют различные группы иммунохимических методик:

пассивная агглютинация (образование крупной сетки). Метод используется для изучения растворимых антигенов;

способы специфической преципитации (осаждения) комплекса антиген—антитело.

Реакция специфической преципитации между антигенами и антителами в жидкой или гелеобразной среде использовалась свыше полувека в самых разных модификациях.

Преципитация в жидкой среде. Добавление раствора белкового агента к соответствующей антисыворотке нередко вызывает медленную преципитацию. Факторы, влияющие на скорость появления и количество образующего осадка, многочисленны: классы используемых глобулинов, характер антигена, относительная доля участия и концентрации белковых агентов, температура, ионная сила, pH. После быстрого образования комплекса антиген—антитело формируются агрегаты, которые, теряя определенное число полярных группировок, становятся нерастворимыми.

Этот аспект реакции иммунопреципитации может быть охарактеризован кривой преципитации, представляющей количество осадка как функцию возрастания количества антигена, добавленного к тому же количеству антител (рис. 103).

Реакция преципитации в жидкой фазе используется для определения количества какого-либо белка в белковой смеси по калибровочной кривой, построенной для очищенного антигена или стандартного образца, вернее, по восходящей части этой кривой, т. е. при избытке антител. Если образец неизвестен, необходимо выполнять два отдельных определения с разными вариантами разбавления образцов, чтобы убедиться, что количество (неизвестное) антигена в разбавленном образце, которое надо определить, попадет как раз на восходящую часть кривой. Эту реакцию преципитации в жидкой фазе проводят, измеряя количество осадка, образовавшегося и отделенного центрифугированием, или измеряя количество осадка с помощью нефелометрических методов.

Преципитация в геле. Ценность методов специфической преципитации в геле состоит в том, что разные осадки, образованные



Рис. 103. Кривая преципитации

различными комплексами антиген—антитело, можно отличить друг от друга более или менее успешно в зависимости от конкретного метода.

Среди этих методов можно выделить два иммунодиффузионных метода, один из которых дает качественную характеристику белков, а другой позволяет характеризовать их количественно.

В другой группе методов используется электрофорез для разделения компонентов до проведения иммунохимической реакции или для введения антигенов в среду, содержащую антитела, или для достижения двух этих целей. На основе методов иммунодиффузии и иммуноэлектрофореза разработано много различных технических приемов, широко используемых в настоящее время в аналитической практике.

6.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ БЕЛКОВ

Биологические методы. Поступивший в организм азот расходуется по двум направлениям: всасывается в пищеварительном тракте и поступает в кровеносную систему (переваримый азот) или выбрасывается с фекалиями. Переваримый азот удерживается организмом или катаболизируется (используется как источник энергии) и выделяется с мочой (азот мочи). Наконец, постоянное новообразование белков в организме из имеющихся белков происходит с потерей азота, которая непосредственно не зависит от пищевого азота (эндокринный азот мочи). Исходя из азотных фракций, можно установить различные соотношения, позволяющие характеризовать превращения белков в организме.

Для определения степени использования белков в питании используется несколько критериев:

коэффициент переваримости (КП) характеризует главным образом способность белка распадаться под действием протеолитических ферментов пищеварительного тракта и всасываться через слизистую кишечника;

биологическая ценность (БЦ) учитывает ту часть азота, которая фактически используется; она зависит преимущественно от сбалансированности изучаемых белков по аминокислотному составу и от одновременности введения этих метаболитов в кровеносную систему;

коэффициент утилизации белка (КУБ) — отношение связанного азота к азоту, поглощенному с пищей (кормами), т. е. это суммарная оценка, принимаемая в расчет биологической ценности и переваримости.

$$КП = \frac{N\,усвоенный}{N\,потребленный};$$

$$\text{БЦ} = \frac{\text{N удержанный}}{\text{N усвоенный}};$$

$$\text{КУБ} = \frac{\text{N удержанный}}{\text{N потребленный}}.$$

В исследовательской практике в опытах на теплокровных животных (in vivo) часто используют расчеты в оценке эффективности белкового питания и оценке его биологической ценности также по трем показателям: *коэффициент эффективности белка, соотношение чистого белка, белковая ценность*:

$$\text{КЭБ (коэффициент эффективности белка)} = \frac{\text{Прирост массы организма}}{\text{Потребленный белок}};$$

$$\text{Соотношение чистого белка} = \frac{\text{Прирост массы} + \text{Потеря живой массы при безбелковом рационе}}{\text{Потребленный белок}};$$

$$\text{Белковая ценность} = \frac{\text{Наклон прямой линии в координатах}}{\text{Прирост массы} - \text{Потребленный белок}}.$$

Химические методы. Биологические методы дороги в исполнении, требуют длительного времени и большого количества материалов для анализа. Химические методы имеют существенные преимущества. Наиболее известные подходы основаны на определении аминокислотного состава, когда выделяют лимитирующие аминокислоты, а затем проводят сравнения со стандартным белком. При этом подсчитывают сумму лимитирующих аминокислот и выражают в процентах от суммы всех аминокислот либо сравнивают соотношение незаменимых аминокислот с тем же показателем в идеальном белке. При этом, безусловно, учитывают соотношение всех незаменимых аминокислот.

Ферментативные методы в последнее время стали очень популярны, поскольку позволяют искусственно создать условия, максимально приближенные к условиям живого организма.

Известны методы, сочетающие определение состава незаменимых аминокислот гидролизата белка, полученного при его гидролизе пепсином, и осадка, оставшегося нерастворимым после обработки белка пепсином.

Более точными являются методы, включающие применение нескольких ферментов, например пепсина и трипсина, с аналогичным анализом продуктов гидролиза.

Метод заключается в последовательном воздействии на белковые вещества исследуемой пробы пищеварительными ферментами in vitro. Накопление продуктов гидролиза определяют по ка-

кой-либо цветной реакции с последующим колориметрированием, например по Лоури, и выражают в условных единицах (в данном случае мкг тирозина в 1 $см^3$ пробы).

Навеску продукта, содержащую приблизительно 150 мг белка, помещают во внутренний стакан специального прибора (рис. 104), состоящего из двух стаканов. Внутренний имеет полупроницаемую мембрану и снабжен мешалкой с электромотором при частоте вращения около 0,83 $с^{-1}$. Туда же вносят 15 $см^3$ 0,02 М раствора HCl (pH 1,2). В наружный стакан в целях соблюдения изотонии вводят 60 $см^3$ того же раствора. Внутренний стакан вставляют в наружный так, чтобы нижняя поверхность его погружалась в раствор при условии равенства уровней жидкости во внутреннем и наружном стаканах.

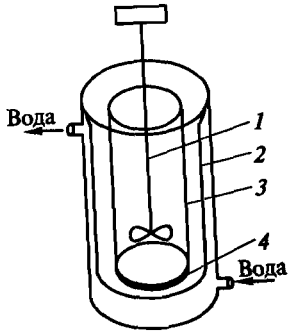


Рис. 104. Схема прибора для определения переваримости под действием пищеварительных ферментов in vitro:

1 — мешалка; *2* — внешний стакан; *3* — внутренний стакан; *4* — полупроницаемая мембрана

Пробы инкубируют в термостате при 37 °С. Когда наступит уравнивание температуры во всей системе (примерно через 20 мин), во внутренний стакан добавляют 15 мг кристаллического пепсина. Концентрация его при этом равна 1 мг/$см^3$, что соответствует средней его концентрации в желудочном содержимом человека.

Через каждый час, не прерывая опыта, из стаканов берут пробы: из внутреннего — 0,1 $см^3$, из наружного — 1 $см^3$. Затем в стакан вносят такой же объем 0,02 М раствора соляной кислоты (pH 1,2). Через 4 ч жидкость из наружного стакана заменяют равным объемом 0,02 М раствора гидрокарбоната натрия (pH 8,2). Пепсиновый перевар во внутреннем стакане нейтрализуют 2 М раствором NaOH, после чего к нему добавляют 15 $см^3$ 0,01 М раствора $NaHCO_3$ (pH 8,2). Прибор снова помещают в термостат и инкубируют до выравнивания температуры (обычно 15—20 мин), после чего вносят 15 мг кристаллического трипсина. Концентрация фермента при этом равна 0,5 мг/$см^3$, что приблизительно соответствует концентрации его в кишечном содержимом человека.

Степень атакуемости белков (K, мкг/$см^3$) в составе исследуемого образца оценивают по нарастанию продуктов гидролиза в результате ферментативного переваривания:

$$K = A - B - C,$$

где A — концентрация продуктов гидролиза в переваре, мкг/$см^3$; B — концентрация тех же продуктов во взвеси пищевого продукта, мкг/$см^3$; C — концентрация тех же продуктов в растворе фермента, мкг/$см^3$.

Значения переваримости возможно также получить взвешиванием остатков переваривания.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие свойства белков лежат в основе их разделения и количественного определения? 2. Что такое солюбилизация белков? Как она используется в выделении, разделении и очистке белков? 3. Какие разновидности хроматографического разделения белков вам известны? 4. В чем сущность адсорбционной и распределительной хроматографии? 5. Как реализуются хроматографические методы при использовании колонок? 6. В чем сущность хроматографии белков на бумаге? 7. Как используется способность белков к ионизации в растворе при их разделении и анализе? 8. Полипептид $(Lys)_{10}$-$(Val)_{10}$-$(Arg)_5$ интенсивно сорбируется на колонке с катионообменником при pH 3. Какова причина сорбции? Этот полипептид можно смыть из колонки, пропуская буфер с pH 9. Почему? 9. В чем суть разделения белков методом газожидкостной хроматографии? 10. В чем сущность разделения белков методом гель-фильтрации? 11. На чем основаны методы аффинной и ковалентной хроматографии? 12. Приведите схему разделения белков на мембранах и волокнах. В чем суть ультрафильтрации? 13. Какие методы наиболее предпочтительны при разделении белков и почему? 14. Какими методами можно определить молекулярную массу белков? 15. В чем преимущества и недостатки различных методов определения молекулярной массы белков? 16. Каковы принципы и подходы в анализе первичной структуры белков? 17. В чем сущность рентгеноструктурного анализа при изучении конформации белковых молекул? 18. Перечислите методы, наиболее предпочтительные при анализе различных белков на молекулярном уровне. 19. Почему при анализе белков применяют спектрофотометрические методы в видимой и ультрафиолетовой областях? 20. Каковы особенности и сущность методов инфракрасной спектрофотометрии? 21. На каком свойстве белков основаны методы ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии? 22. В чем сущность иммунохимических методов анализа белков? Какова их точность? 23. Перечислите методы, которыми можно определить пищевую ценность белков. 24. Какие критерии используются при оценке пищевой ценности белков? Как их можно рассчитать? 25. Как можно оценить переваримость белков с использованием ферментов in vitro? 26. Что такое аминокислотный скор?

ЧАСТЬ II. НЕБЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 7
ПИЩЕВЫЕ ЛИПИДЫ

●

Липиды — необходимые компоненты пищи, которые в сочетании с другими полимерами биопищевого сырья и продуктов обеспечивают нормальную жизнедеятельность организма и здоровье человека. Вместе с тем роль пищевых липидов в технологии продуктов питания и пищи трудно переоценить. Они достаточно распространены в природе, в том числе источниках пищи животного, растительного и микробного происхождения. Многие из них способны накапливаться в процессе жизнедеятельности, что послужило поводом для создания промышленных технологий их получения в концентрированном и очищенном видах.

В пищевых источниках липиды существуют в протоплазме клеток и мембранах, а также образуют специализированные ткани — резервный жир. Протоплазматический и резервный жир составляют основную часть липидов, на которые для человека, например, приходится примерно 10—20 % массы тела. *Протоплазматический* (*конститутивный*) жир входит в состав всех структур клеток органов и тканей и в течение всей жизни остается практически на одном уровне — около 25 % общего жира организма. *Резервный жир* запасается в организме, и его количество меняется в зависимости от возраста, пола, условий питания, характера деятельности. Это обстоятельство широко используется при составлении рационов и диет на основе глубоких исследований структуры, функций и метаболизма липидов. В настоящее время установлено, что уровень потребления липидов должен в среднем составлять, так же как и белков, 80—100 г в сутки. Современный уровень знаний позволил выработать определенные требования и к качественному составу липидов, поскольку многие из них могут способствовать развитию заболеваний или, наоборот, служить профилактическим и даже лечебным средством. Липиды обладают и функционально-технологическими свойствами, в частности, способностью образовывать эмульсии — основу большого числа пищевых продуктов. Достижения химии липидов позволяют создавать пищевые добавки на основе природных липидов, улучшающих консистенцию и повышающих биологическую ценность продуктов.

Наличие липидов в каждом виде тканей различных организмов говорит о важной роли этих веществ в жизнедеятельности организма. Наиболее изучены пластические и энергетические функции липидов. Первое связано с тем, что они являются составной частью

структуры многих важных соединений — гормонов, сложных белков, витаминов. Они составляют главные компоненты клеточных мембран — «контейнеров» для протекания основных метаболических процессов; мембраны образуют клеточный покров, отделяющий содержимое клетки от окружающей среды, обеспечивают пространственное разделение метаболических процессов внутри клетки. С наличием липидов в мембранах связывают работу многочисленных ферментных и транспортных систем, распознавание участков, обеспечивающих связывание определенных гормонов и восприятие иных сигналов из внешнего окружения.

Энергетическая функция липидов подтверждается тем, что они обеспечивают примерно 25—30 % всей энергии организма. При полном сгорании 1 г липидов выделяется более чем в два раза больше энергии по сравнению с белками и углеводами. Запасные (резервные) липиды играют роль энергетического депо и локализуются в виде специализированных тканей (подкожная клетчатка, сальник, околопочечная капсула и т. д.). Они принимают участие в процессах терморегуляции, предохраняют кожу от высыхания, защищают органы от сотрясений, обеспечивают всасывание из кишечника жирорастворимых витаминов, являются потенциальным резервом эндогенной воды в организме (при окислении 100 г жира образуется 107 $см^3$ воды) и др. В настоящее время установлено, что некоторые липиды обладают биологической активностью. Многие из них связаны со структурной и функциональной организацией нервной системы, органов кроветворения и коммуникационных систем высших организмов.

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ ЛИПИДОВ

Несмотря на то что липиды хорошо изучены, до сих пор отсутствуют единое, принятое всеми специалистами определение липидов и их строгая научная классификация. Это связано с исключительно сложным составом входящих в эту группу веществ, которые относятся к различным классам органических соединений. Кроме того, состав природных липидов зависит от источника получения, его состояния, методов выделения и других факторов. Все это затрудняет получение липидов в нативном виде и их всесторонний анализ, а следовательно, их детальную характеристику.

Липиды — сложная смесь жироподобных органических веществ, обнаруженных в объектах растительного, животного и микробного происхождения. Большинство исследователей относят к липидам природные производные высших жирных кислот, спиртов и альдегидов, связанные сложноэфирной, простой эфирной, амидной и гликозидной связями. К ним также относят сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высокомолекуляр-

ных жирных кислот, в том числе сфинголипиды, ацилглицерины (глицериды), воски, фосфо- и гликолипиды.

В группу липидов также включают жирорастворимые пигменты (каротиноиды, хлорофиллы), стерины (стеролы), жирорастворимые витамины (A, D, E, K), а также продукты незавершенного биосинтеза липидов и вещества, образовавшиеся в результате разнообразных превращений липидов.

Современная классификация липидов основывается на комплексе их свойств: химической природе, биологических функциях, способности к растворению при взаимодействии с некоторыми реагентами, например щелочами. В целом к липидам относят природные органические соединения, нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях (бензоле, бензине, петролейном эфире, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, сероуглероде, метиловом и этиловом эфирах и т. д.). Пищевые липиды легко утилизируются животными организмами.

Обеспеченность организма витаминами связана с наличием липидов в пище. За счет липидов пищи в организме поддерживается уровень жизненно важных компонентов — некоторых жирных кислот (линолевой, линоленовой, арахидоновой). Линолевая (C^2_{18}) и линоленовая (C^3_{18}) кислоты не синтезируются в организме человека. Арахидоновая (C^4_{20}) синтезируется из линолевой кислоты. Они получили название *незаменимых* или *эссенциальных* кислот. Отсутствие их в пище ведет к развитию дерматитов, потере массы тела, замедлению роста, поражению почек, молочных желез и других органов. Сочетания этих жирных кислот относят к витаминоподобным веществам (фактор F). Кроме того, в липидной фракции пищевого сырья и продуктов содержится ряд веществ, которые присутствуют в небольшом количестве, но обладают высокой биологической активностью наряду с витаминами — стероидные гормоны, простагландины, некоторые коферменты. Их часто объединяют под названием *низкомолекулярные биорегуляторы*.

Итак, класс липидов подразделяют на жиры и жироподобные вещества. Одна из главных групп липидов обозначается общим термином — жиры (от греч. *lipos* — жир), а остальные сходные с жирами по растворимости соединения, входящие в класс липидов, составляют группу липоидов (жироподобных веществ).

По химической структуре липиды делят на простые и сложные. Некоторые авторы выделяют еще и производные липидов.

Простые липиды не содержат азота, фосфора и серы. К ним главным образом относят нейтральные липиды, являющиеся производными высших жирных кислот, одно-, двух- и многоатомных спиртов, альдегидов (ацилглицерины, эфиры диолов, воски, алкильные липиды, плазмалогены), а также их структурные компоненты (спирты, карбоновые кислоты). Таким образом, простые липиды состоят из эфиров жирных кислот и глицерина, а также высших или полициклических спиртов.

Сложные липиды имеют многокомпонентные молекулы, составные части которых соединены химическими связями различного типа и имеют разнообразное химическое строение. К ним относят главным образом фосфолипиды и гликолипиды.

Фосфолипиды — наиболее разнообразная и важная группа сложных липидов. Их структура образована фосфорной кислотой, насыщенными и ненасыщенными жирными кислотами, альдегидами, спиртами (глицерин, диолы, сфингозин), азотистыми основаниями (холин, этаноламин), аминокислотами, связанными между собой сложной или простой эфирной или амидной связью.

Фосфолипиды — обязательная часть всех живых организмов, однако их количество сильно варьирует в зависимости от ткани. В обычных тканях они входят в основном в структуру мембран (поэтому фосфолипиды часто называют мембранными липидами) и не накапливаются в больших количествах, тогда как в нервной и мозговой тканях их около 30 %. Их роль в жизнедеятельности чрезвычайно велика: кроме мембран, они участвуют в построении субклеточных структур, выполняя роль «несущих конструкций», способствуют переносу химических веществ и выполнению других функций. Ввиду разнообразия они могут быть разделены на несколько групп в зависимости от строения центрального структурного фрагмента — полиола: глицерин образует *глицерофосфолипиды*, диолы — *диольные фосфолипиды*, сфингозин — *сфинголипиды*. Последние имеют достаточно сложное и специфическое строение, благодаря чему их часто выделяют в самостоятельную группу сложных липидов.

Гликолипиды наряду с многоатомным спиртом и высшей жирной кислотой имеют в своем составе углеводы. Следует, однако, заметить, что некоторые гликолипиды могут быть отнесены также к простым липидам. В последнее время установлено, что гликолипиды присутствуют не только в нервной ткани, но и обнаруживаются в хлоропластах растений.

С практической и экспериментальной точек зрения весьма важно учитывать, что многие липиды относятся в той или иной степени к бифильным веществам из-за одновременного наличия полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) группировок. С этим обстоятельством связывают их исключительно важные биологические функции, например способность одностороннего поступления и активный перенос веществ через мембраны клетки. В настоящее время бифильность многих липидов хорошо изучена, что обусловило их широкое применение в пищевой, масложировой, косметической промышленности; на их основе разработаны пищевые и биологически активные добавки, соответственно улучшающие структуру пищевых систем и обеспечивающие профилактику и коррекцию здоровья человека.

По функциям в организме липиды разделяют на *структурные*, *запасные* и *защитные*. К структурным липидам относят главным

образом фосфолипиды, которые, образуя сложные комплексы с белками (липопротеины) и углеводами, участвуют в разнообразных процессах живой клетки. К ним также относят глико-, сульфо- и некоторые другие липиды. Запасные липиды образуются в основном ацилглицеринами, которые в растениях накапливаются большей частью в плодах и семенах, а у животных и рыб — в подкожных тканях и тканях, окружающих внутренние органы, а также печени, мозговой и нервной тканях. Содержание их зависит от многих факторов (вида, возраста, питания и т. д.) и в отдельных случаях составляет 95—97 % всех выделяемых липидов. Защитные липиды — воски и их производные — у растений покрывают поверхность листьев, семян и плодов, предохраняя их от воздействия внешних факторов. Значительное количество разнообразных липидов содержится в молоке животных (%): дельфин — 46, кит — 45, слон — 20, коза — 4,8, корова — 3,6.

Привлекают внимание и активные «создатели» липидов микробного происхождения, в биомассе которых их содержание может достигать 20—50 %. В настоящее время им как источникам полезных и биологически активных липидов придается большое значение в аспекте поиска продуктивных микроорганизмов и разработки технологии получения.

Известна классификация липидов по их способности реагировать со щелочами. По отношению к щелочам их делят на две большие группы: *омыляемые* и *неомыляемые*. К группе омыляемых липидов относятся простые и сложные липиды, которые при взаимодействии со щелочами гидролизуются с образованием солей высокомолекулярных кислот, получивших название *мыла*. В суммарной фракции природных липидов идентифицированы вещества, которые обладают такой же растворимостью, как и липиды, но не способны омыляться. Состав фракции представлен свободными высшими жирными кислотами, высшими и полициклическими спиртами (стеролами), их производными (стероидами), жирорастворимыми витаминами, высшими гомологами предельных и непредельных углеводородов и другими соединениями.

Рассматривая структурные особенности липидов, следует особое внимание обратить на их способность активно образовывать сложные комплексы с углеводами, белками и другими высокомолекулярными соединениями, которым в настоящее время придается огромное значение в осуществлении важнейших функций организма, в том числе в обеспечении нормального хода окислительно-восстановительных процессов в митохондриях, биосинтезе белка, работе нервной системы всех уровней и т. д.

Липиды являются важными компонентами пищи, во многом определяют ее пищевую ценность и вкусовые качества. Исключительно велика роль липидов в разнообразных процессах пищевой технологии. Порча зерна и продуктов его переработки при хранении в первую очередь связана с изменением липидного состава входящего

комплекса. Это характерно и для продукции животного и рыбного происхождения. Липиды, выделенные из растений и животных, — важнейшее сырье для получения пищевых и технических продуктов — растительного масла, животных жиров, в том числе сливочного масла, маргарина, глицерина, жирных кислот и др. Весьма развито в настоящее время выделение и самостоятельное применение бифильных липидных фракций, обладающих свойствами поверхностно-активных веществ. На этом основано производство ряда коммерческих препаратов отечественного и зарубежного производства.

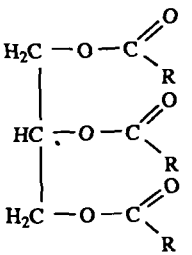
7.2. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИПИДОВ

Из-за большого разнообразия и перечня известных липидов достаточно сложно дать подробную характеристику всем известным представителям. Из разных источников выделено свыше 600 различных видов липидов, среди которых насчитывается 420 видов жиров растительного происхождения, 80 видов жиров наземных животных и более 100 видов липидов обитателей различных водоемов. Поэтому в данном разделе книги уделено внимание лишь тем, которые играют наиболее важную роль в организме человека, особенно в технологии производства продуктов питания.

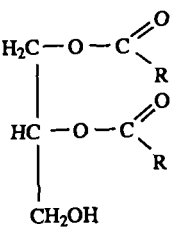
7.2.1. ПРОСТЫЕ ЛИПИДЫ

Жиры и масла (нейтральные липиды, глицеролипиды, триацилглицерины). Они составляют основную массу липидов (в отдельных случаях свыше 95 %). Глицериды (ацилглицерины) — сложные эфиры глицерина — наиболее распространенный и важный компонент нейтральных липидов.

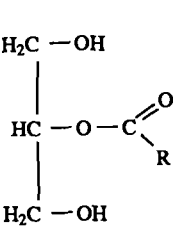
В состав природных жиров и масел они входят в виде смесей моно-, ди- и триацилглицеринов, в которых доля последних значительно превалирует:



триацилглицерин (триглицерид)



1,2-диацилглицерин (диглицерид)

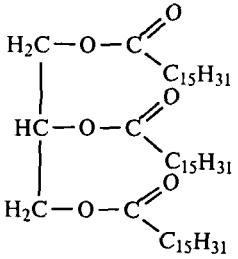


2-моноацилглицерин (моноглицерид)

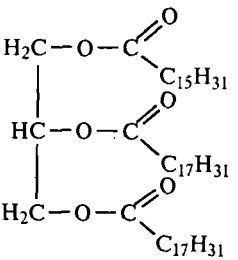
где R — остаток жирной кислоты.

Основная функция триацилглицеринов состоит в запасании энергии и углерода, с чем и связана их роль в питании. Если они имеют твердую консистенцию при комнатной температуре, их называют жирами, а если жидкую — маслами.

В их состав входят насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Триацилглицерины различаются природой и расположением остатков жирных кислот, соединенных с глицерином сложноэфирной связью. Если в структуре жира находится во всех положениях одна и та же жирная кислота, его относят к простым, а если разные — к смешанным. Например:



трипальмитин
(простой жир)



пальмитодистеарин
(смешанный жир)

Как отмечалось выше, состав жиров зависит от различных факторов. Например, в составе липидов морских животных преобладают насыщенные жирные кислоты с большим числом углеродных атомов и ненасыщенные с числом атомов углерода 18—22, особенно пальмитиновая; жировым депо служит печень. В составе жира наземных животных в значительном количестве содержится стеариновая кислота, а ненасыщенные жирные кислоты имеют 14—16 углеродных атомов; для них роль жирового депо выполняют подкожная клетчатка, околопочечная область, брыжейка, сальник. Жир человека имеет в своем составе значительные количества стеариновой, пальмитиновой, олеиновой, линолевой, лауриновой, миристиновой и других кислот.

В составе природных триглицеридов найдено свыше четырехсот различных органических кислот. Однако большинство из них присутствуют лишь в очень небольших количествах. Наиболее распространенные в жирах кислоты (основные) содержат 12—18 атомов углерода, их называют *жирными*. Кислоты с малым числом С-атомов встречаются крайне редко, а с числом С-атомов свыше 24 — присутствуют в восках. В природных жирах, за исключением микробных, жирные кислоты присутствуют в виде неразветвленных углерод-углеродных цепей, содержащих четное число атомов.

Особенностью большинства природных липидов является наличие ненасыщенных кислот, содержащих 1—3 ненасыщенные связи. В жирах рыб найдены жирные кислоты с пятью, шестью и более ненасыщенными связями.

Таким образом, большинство природных жиров и масел представляет собой смесь глицеридов, отличающихся сочетанием относительно небольшого числа жирных кислот, соединенных с глицерином. Очевидно, что свойства масла или жира обусловливаются их качественным составом и расположением. Однако заметим, что несмотря на относительно небольшое число основных кислот (5—8), участвующих в образовании глицеридов, число последних может быть значительным:

Количество жирных кислот	5	6	7	8	9	10
Количество возможных вариантов глицеридов	75	126	196	285	405	550

Этим и объясняется огромное число открытых глицеридов, список которых постоянно пополняется.

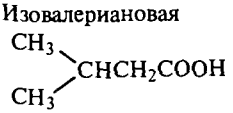
Природные жиры представляют собой жиры смешанного типа, в структуре которых чаще всего положения 1 и 3 заняты предпочтительно остатками насыщенных, а положение 2 — остатками ненасыщенных жирных кислот.

Особенностью химического строения триацилглицеринов является изомерия, связанная с различным положением (1, 2, 3) ацилов в молекуле, их различным строением, положением двойных связей, пространственным расположением функциональных групп (*цис-* и *транс-*изомерия), а также (оптическая изомерия) с появлением в молекуле глицерида асимметрического углеродного атома в положении 2 при наличии различных заместителей в положениях 1 и 3.

Таким образом, многочисленные комбинации, которые могут быть осуществлены за счет перестановки ацильных группировок в смешанных триглицеридах, дают начало огромному семейству структурных изомеров, которые различаются не только свойствами, но и формой молекул. К сожалению, проблема пространственной структуры, изомерии и видовой специфичности жиров пока не решена.

Характеристика наиболее часто встречающихся жирных кислот в природных объектах приведена (по А. П. Нечаеву) в табл. 68.

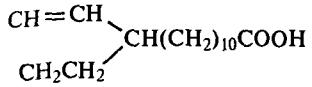
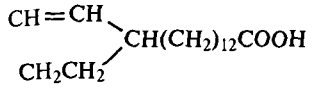
68. Некоторые монокарбоновые кислоты природных жиров

Наименование и формула	Число углеродных атомов	Температура плавления, °С	Кем и когда открыта
Насыщенные кислоты			
Масляная $CH_3(CH_2)_2COOH$	4	−5,3	Шеврёль, 1820 г.
Изовалериановая 	5	−51,0	Шеврёль, 1817 г.

Продолжение

Наименование и формула	Число углеродных атомов	Температура плавления, °С	Кем и когда открыта
Капроновая $CH_3(CH_2)_4COOH$	6	–4,0	Шеврёль, 1820 г.
Каприловая $CH_3(CH_2)_6COOH$	8	+16,0	Лерч, 1844 г.
Каприновая $CH_3(CH_2)_8COOH$	10	+31,3	Шеврёль, 1820 г.
Лауриновая $CH_3(CH_2)_{10}COOH$	12	+43,5	Марсон, 1842 г.
Миристиновая $CH_3(CH_2)_{12}COOH$	14	+54,4	Плайфар, 1841 г.
Пальмитиновая $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	16	+62,9	Шеврёль, 1816 г.
Стеариновая $CH_3(CH_2)_{16}COOH$	18	+ 69,6	Шеврёль, 1816 г.
Арахиновая $CH_3(CH_2)_{18}COOH$	20	+75,4	Гессман, 1854 г.
Бегеновая $CH_3(CH_2)_{20}COOH$	22	+80,0	Фолкер, 1848 г.
Лигноцериновая $CH_3(CH_2)_{22}COOH$	24	+84,2	Гелл и Герман, 1880 г.
Церотиновая $CH_3(CH_2)_{24}COOH$	26	+87,7	Броди, 1848 г.
Ненасыщенные кислоты			
а) *с одной двойной связью*			
Пальмитолеиновая $CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	16	*цис-* +0,5 *транс-* +31,0	Гофштадтер, 1854 г.
Олеиновая $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	18	*цис-* +16,3 (β) 13,4 (α)	Шеврёль, 1815 г.
Эруковая $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$	22	*цис-* +33,5 *транс-* +60,0	1849 г.
Нервоновая $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{13}COOH$	24	*цис-* +40,5 *транс-* +60,5	Цумото, 1927 г.
б) *с несколькими двойными связями*			
Линолевая $CH_3(CH_2)_3(CH_2CH{=}CH)_2(CH_2)_7COOH$	18	*цис-* –5,0	Сакк, 1844 г.
Линоленовая $CH_3(CH_2CH{=}CH)_3(CH_2)_7COOH$	18	–11,0	Хазура, 1887 г.
Арахидоновая	20	–45,9	
в) *с тройной связью*			
Тариринова	18	+50	Арнауд, 1892 г.

Продолжение

Наименование и формула	Число углеродных атомов	Температура плавления, °С	Кем и когда открыта
Циклические кислоты			
Гиднокарповая 	16	+59,5	
Хаульмугровая 	18	+71,0	
Гидроксикислоты			
Рицинолевая $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	18	*цис*- от +5 до +16	Саалмюллер, 1848 г.

Данные табл. 68 подтверждают, что в составе природных жиров встречаются исключительно кислоты нормального строения с четным числом атомов углерода. В последнее время дополнительно обнаружен ряд новых представителей высших жирных кислот — циклических, с нечетным числом углеродных атомов и разветвленным углеродным скелетом.

Из-за преимущественного содержания в природных жирах олеиновой (свыше 30 %) и пальмитиновой (15—50 %) кислот их относят к главным жирным кислотам. Однако преимущественное содержание жирных кислот зависит от источника жира.

Триглицериды — жидкости и твердые вещества без цвета, вкуса и запаха, нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Если в составе преобладают насыщенные (твердые) жирные кислоты, то триглицерид твердый. Высокое содержание ненасыщенных жирных кислот обусловливает низкую температуру плавления, так что при обычных условиях жир жидкий — масло. Такая же зависимость отмечается у природных жиров, характеристика некоторых из них представлена в табл. 69.

69. Характеристика некоторых масел и жиров

Жиры и масла	Содержание жирных кислот, %			Температура застывания	Число омыления	Иодное число
	насыщенных	ненасыщенных	главных (по массовой доле)*			
Масла						
Соевое	14—20	75—86	C^2_{18} 46—65	–18	191—193	120—140
Арахисовое	20—21	79—80	C^1_{18} 39—70	–2...–3	185—186	90—95,5

Продолжение

Жиры и масла	Содержание жирных кислот			Температура застывания	Число омыления	Иодное число
	насыщенных	ненасыщенных	главных (по массовой доле)*			
Хлопковое	22—30	75—78	C^2_{18} 45—56 C^1_{18} 16—35	−2...−4	191—198	101—116
Подсолнечное	10—12	До 90	C^2_{18} 46—70	−16...−18	186—194	119—136
Рапсовое	2—6	94—98	Эруковая C^1_{22} 11—56 C^1_{18} 6—44	0...10 0...10	167—181 167—181	94—103 94—103
Оливковое	9—18	82—91	C^1_{18} 70—82	0...6	185—200	72—89
Кокосовое	До 90	10	C^0_{12} 44—52 C^0_{14} 13—18	−16...−25	251—264	7—12
Пальмовое	44—57	43—56	C^0_{16} 39—47 C^0_{18} 45—50	−31...−41	196—210	52—58
Пальмоядровое	79—83	17—21	C^0_{16} 10—19	−19...−24	240—257	15—20
Масло какао	58—60	40—42	C^1_{18} 23—25 C^0_{16} 31—34	−21...−27	192—196	34—38
Льняное	6—9	91—94	Линоленовая и др. 41—60	−18...−27	191—195	175—190
Касторовое	До 0,6	94—97	Рицинолевая C^1_{18} 80—94	−10...−18	176—186	92—90
Тунговое	3—10	90—97	Элеостеариновая C^3_{18} 66—82	−2...−17	185—197	145—176
			Животные жиры			
Говяжий	45—60	43—52	C^1_{18} 43—44 C^0_{16} 24—29	30—38	190—200	32—47
Бараний	52—62	38—48	C^1_{18} 36—42 C^0_{18} 25—31	44—50	192—198	31—46
Свиной	33—49	48—64	C^1_{18} 34—44 C^0_{18} 25—32	22—46	193—200	46—66
Китовый	10—22	78—90	—	—	181—193	100—161
Кашалотовый	—	—	—	17—20	125—150	62—92

* Верхний индекс (0, 1, 2, 3) указывает на количество двойных связей в молекуле кислоты.

Температура плавления также находится в полном соответствии с жирнокислотным составом. Бараний жир, например, имеет температуру плавления примерно на 10 °С выше, чем свиной,

потому что в нем содержится на несколько процентов меньше пальмитодиолеина (46 и 53 % соответственно) и больше олеопальмитина (15 и 13 % соответственно). Низкая температура плавления многих растительных масел находится в полном соответствии с весьма значительным содержанием в их составе триглицеридов непредельных кислот. Например, триглицериды жидкого при обычных условиях подсолнечного масла с температурой плавления –21 °С включают 30 % олеиновой кислоты и 46 % линолевой, тогда как твердое растительное масло бобов какао с температурой плавления 30—34 °С имеет в своем составе 35 % пальмитиновой и 40 % стеариновой кислот.

Плавление жиров осуществляется в определенных пределах, так как в них входят разные жирные кислоты, каждая из которых имеет собственную температуру плавления, которая равна, например, для стеариновой кислоты 69 °С, пальмитиновой 63 °С, олеиновой 13 °С, линолевой –5 °С, линоленовой –11 °С. С учетом особенностей жирнокислотного состава температура плавления жиров отмечается в соответствующих пределах: бараньего жира 44—50 °С, говяжьего 31—38 °С, свиного 22—46 °С, гусиного 26—34 °С, подсолнечного масла –19...–24 °С, хлопкового масла –2...–4 °С. Температура плавления жира человека колеблется в широких пределах — 0,5—40 °С и в среднем составляет 17,5 °С.

Жирнокислотным составом определяется способность масел к высыханию. По способности высыхать на воздухе масла подразделяются на высыхающие (льняное, конопляное), полувысыхающие (подсолнечное, кукурузное, хлопковое, соевое, арахисовое), невысыхающие (оливковое, миндальное, касторовое). Высыхающие масла содержат большое количество линоленовой кислоты, в состав полувысыхающих входит значительная часть линолевой и олеиновой кислот. Невысыхающие масла в основном представлены триацилглицеринами олеиновой, рицинолевой и насыщенных кислот. В основе процесса высыхания (пленкообразования) лежат реакции полимеризации и окисления остатков непредельных кислот, но так как для свежих масел эти процессы идут медленно, на практике их подвергают нагреванию и добавляют сиккативы — катализаторы окислительной полимеризации (высыхания) — оксиды свинца, соли марганца и кобальта. Высыхающее масло, подвергнутое варке в присутствии сиккативов, называется *олифой*. При смешивании с пигментами получают масляные краски. Некоторые жиры используются для изготовления мазей и линиментов.

Плотность триглицеридов составляет 900—980 кг/м^3 при 15 °С. Кислотные остатки триглицеридов могут располагаться в виде вилки, кресла и стержня, как показано на рис. 105. С этим связаны форма и размеры кристаллов.

Химические свойства триглицеридов характерны для сложных эфиров. Однако их химическая активность проявляет особеннос-

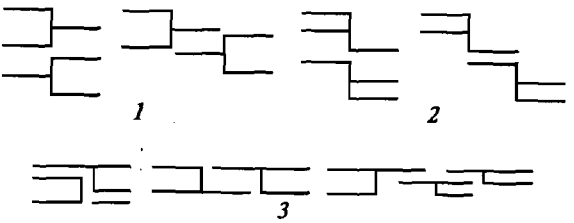
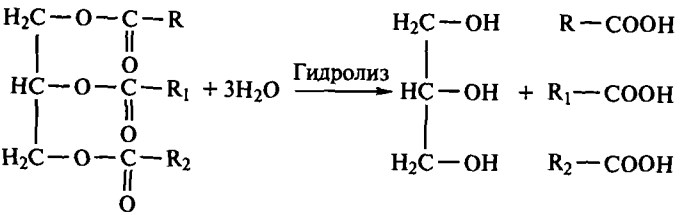


Рис. 105. Возможные конфигурации молекул в кристаллах триглицеридов:

1 — «вилка»; *2* — «кресло»; *3* — «стержень»

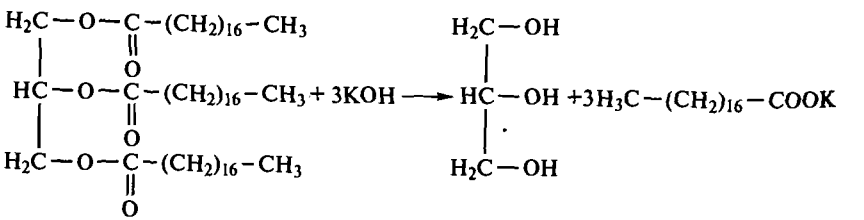
ти, связанные с наличием в структуре жирных кислот и глицерина.

Под влиянием специфического фермента липазы, минеральных кислот, щелочей или сульфокислот триглицериды распадаются ступенчато с образованием сначала ди-, а затем моноглицеридов и наконец свободных жирных кислот и глицерина. Результат полного гидролиза выражается схемой



Реакция широко применяется при получении жирных кислот, глицерина, промежуточных продуктов распада. С гидролитическим распадом жиров связывают порчу пищевых продуктов и ухудшение качества жиросодержащего сырья, которое значительно ускоряется при повышении влажности и температуры.

К наиболее важным химическим свойствам жиров относят их способность омыляться под действием водных растворов щелочей:



тристеарин глицерин стеарат калия

При этом количество миллиграммов КОН, пошедшее на полное омыление 1 г жира, называют *числом омыления*. Оно указывает на количество входящих в жир *свободных и связанных* с молекулой глицерина жирных кислот. Чем выше число омыления, тем больше относительное содержание кислотных остатков с короткой цепью, так как при этом молекулярная масса жира меньше, а количество кислотных остатков на единицу массы выше. Например, у липидов дельфинов число омыления 195—200, что указывает на высокую долю низкомолекулярных кислот. Числа омыления бараньего, говяжьего и свиного жиров имеют близкие значения.

Роль щелочи заключается в том, что, выполняя функцию эмульгатора, она переводит нерастворимый в воде жир в состояние эмульсии. Na^+- и K^+-мыла — это *амфипатические* (от греч. слова, означающего *двусторонний* и *чувство*) соединения, которые имеют как гидрофобные, так и гидрофильные группы. При этом ионизированная карбоксильная группа образует полярную «головку», а углеводородная цепь — неполярный «хвост». При омылении под действием щелочей углеводородные «хвосты» мыла встраиваются в капли жира, а полярные «головки» взаимодействуют с водой.

Таким образом, мыла формируют гидрофильную оболочку вокруг капель жира, образуя мелкодисперсную смесь или эмульсию (рис. 106). Мыло разбивает жир на капли, окруженные оболочкой из гидрофильных высокополярных карбоксильных групп, и таким путем образует стабильную эмульсию.

Отрицательный заряд карбоксильных групп компенсируется равным числом положительно заряженных ионов, например Na^+.

Для получения стойких эмульсий жира в воде необходимо присутствие третьего вещества — эмульгатора, который легко адсорбируется на поверхности обеих фаз.

Все эмульгаторы имеют амфипатическую структуру. Роль таких соединений выполняют мыла, белки, фосфаты, соли желчных кислот, некоторые синтетические поверхностно-активные вещества. Эмульгатор снижает поверхностное натяжение на поверхности капли воды, создает непрерывный переход от капли жира к водной фазе, в результате чего слияние капель жира не происходит. Стабильность эмульсии масла в воде значительно повышается. Эмульгирование имеет большое физиологическое значение при всасывании и усвоении жиров организмом и при образовании мембран. Оно широко применяется в пищевой промышленности, мыловарении,



Рис. 106. Эмульгирующее действие мыла на жир

при изготовлении косметических средств, в производстве красителей, лечебных препаратов и т. д.

Для характеристики жиров используют также показатели иодного числа, кислотного числа и пероксидного числа.

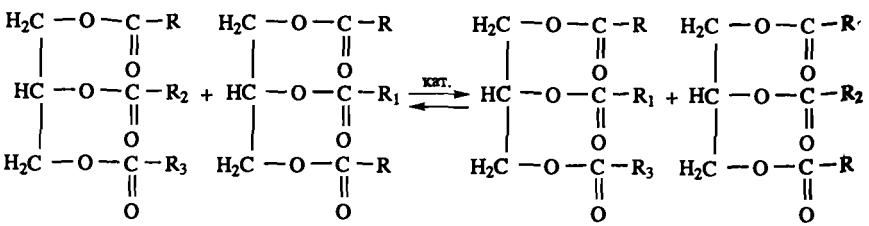
Иодное число характеризует степень ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав жира, поскольку присоединение иода возможно лишь по месту двойных связей. Оно показывает количество граммов иода, поглощаемое 100 г жира. Чем выше иодное число, тем больше степень ненасыщенности жиров. Например, иодное число говяжьего жира 32—77, свиного жира 46—66; значительно выше оно у морских млекопитающих и рыб. Так, для лососей тихоокеанских оно равно 130—159.

Кислотное число указывает на содержание *свободных* кислот, т. е. на степень гидролиза жиров, и равно количеству миллиграммов едкого кали, необходимого для нейтрализации 1 г жира. Количество жирных кислот, а следовательно, кислотное число, возрастает при хранении, особенно в условиях повышенной влажности, температуры и др.

Жиры и масла, особенно содержащие радикалы ненасыщенных жирных кислот, окисляются кислородом воздуха. Продукты представляют собой смесь разнообразных пероксидов и гидропероксидов. В результате сложных химических превращений из пероксидов образуются вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны, кислоты с углеродной цепочкой различной длины, а также их производные, например продукты полимеризации. Накопление продуктов окисления в жирах и маслах приводит к изменению их свойств и снижению пищевой ценности, а некоторые из продуктов окисления отрицательно влияют на организм.

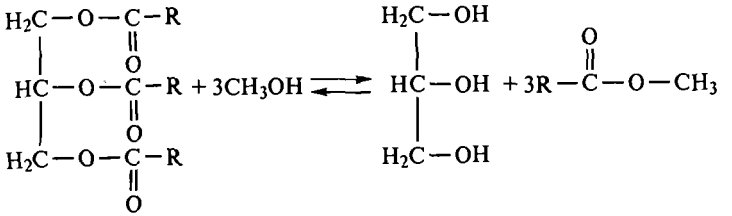
Пероксидное число указывает на наличие и уровень содержания производных жиров перекисного характера, возникающих при хранении и переработке сырья и продуктов, механизм образования которых будет рассмотрен далее.

Глицериды в присутствии катализаторов (метилат и этилат натрия, натрий и калий, едкий натр) способны обмениваться (внутри- и межмолекулярно) ацильными группами; эта реакция получила название *переэтерификации*:



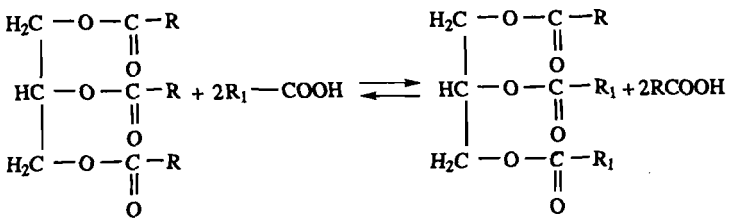
Переэтерификация приводит к изменению свойств жиров и масел, поэтому она широко применяется в пищевой промышленности для получения продуктов с заданными свойствами.

Глицериды при нагревании со спиртами в присутствии катализаторов образуют соответствующие эфиры жирных кислот с высвобождением глицерина. Такой обмен спиртов в сложных эфирах получил название *алкоголиза*:



Алкоголиз применяется для промышленного и лабораторного получения сложных эфиров жирных кислот, моно- и диглицеридов (глицеролиз).

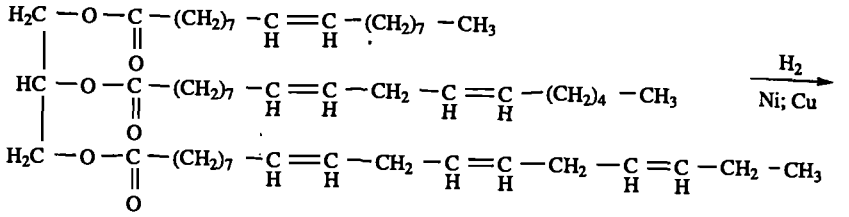
В процессе *ацидолиза* при нагревании триглицеридов со свободными жирными кислотами при 250—300 °С происходит обмен ацильными группами:

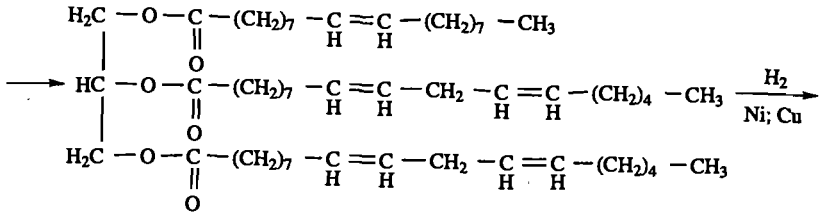


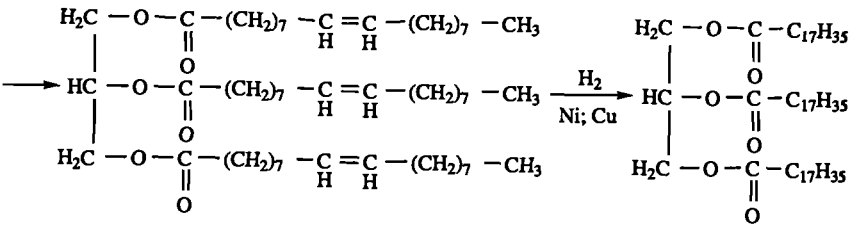
Реакция протекает в присутствии серной кислоты, воды или трифторида бора. Процесс ускоряется с увеличением силы свободной жирной кислоты.

Рассмотренные реакции являются примером превращений, связанных с наличием сложноэфирных групп в молекуле триглицерида. Не меньшее значение имеют реакции глицеридов, связанные с превращением углеводородных радикалов.

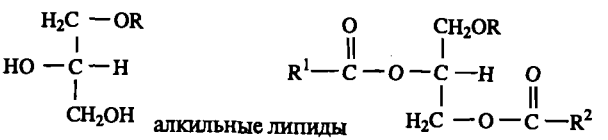
Гидрогенизацию глицеридов проводят молекулярным водородом при температурах 180—240 °С в присутствии никелевых и медно-никелевых катализаторов, как правило, при небольшом давлении. Подбирая соответствующие условия реакции, удается осуществить этот процесс селективно (избирательно), гидрируя сначала радикалы линоленовой кислоты до линолевой, затем линолевой до олеиновой, а уже потом радикалы олеиновой (если это необходимо) до стеариновой кислоты. Получают продукт гидрирования с заранее заданными кислотным составом и свойствами — *саломас*:



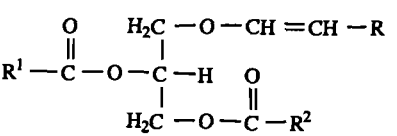




В группу нейтральных липидов с простой эфирной связью, содержащих в качестве структурного компонента глицерин, входят также *алкильные липиды* и *плазмалогены*, представляющие собой производные высших жирных альдегидов:



алкильные липиды



плазмалогены

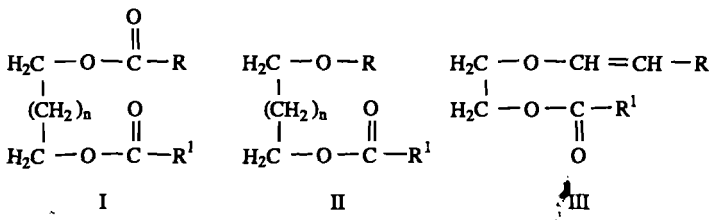
где R, R^1, R^2 — углеводородные радикалы.

Алкильные липиды обнаружены в растениях, животных и микроорганизмах. В наибольшем количестве они содержатся в липидах морских животных.

В составе нейтральных плазмалогенов (альдегидогенные липиды) присутствует винильноэфирная группировка —O—CH=CH—, поэтому при их гидролизе образуются альдегиды. Плазмалогены обнаружены в липидах млекопитающих, молочном жире, желтке яйца, липидах морских животных.

Производные глицерина с простой эфирной связью не имеют промышленного применения, но они играют большую роль в разнообразных процессах, протекающих в живом организме.

Диольные липиды. В составе липидов обнаружены сложные (I), простые (II) и 1-алкенильные (III) эфиры, структурным компонентом которых является не глицерин, а двухатомный спирт (диол) различного строения, они получили название *диольных липидов*:

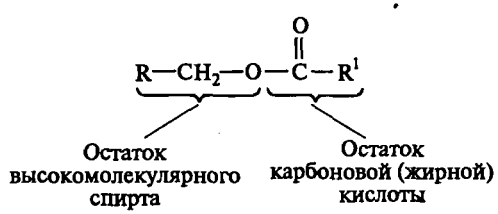


I II III

где R, R^1 — углеводородные радикалы.

В значительном количестве диольные липиды присутствуют в липидах морских организмов. По своим химическим свойствам они напоминают аналогичные производные глицерина.

Воски. Представляют сложные эфиры высокомолекулярных одноосновных кислот и высокомолекулярных одноатомных спиртов:



Бóльшая часть восков — твердые упругие вещества, нерастворимые в воде и при комнатной температуре во многих органических растворителях. В химическом отношении воски (особенно содержащие остатки насыщенных жирных кислот) отличаются значительной стойкостью: с трудом омыляются, стойки к действию кислорода воздуха.

В состав восков входят главным образом кислоты, содержащие 24—32 атома углерода, и спирты, углеродная цепочка которых состоит из 14—30 атомов углерода. Выделенные из природных источников воски содержат значительное количество примесей свободных жирных кислот, спиртов, углеводородов. Сочетания жир-

ных кислот и спиртов зависят от источника воска. Различают растительные, животные, а также воски, вырабатываемые насекомыми, и ископаемые. Некоторые приведены ниже.

Кислоты	Источник
Пальмитиновая $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	Пчелиный воск, спермацет
Карнаубовая $CH_3-(CH_2)_{22}-COOH$	Воск пальмы
Церотиновая $CH_3-(CH_2)_{24}-COOH$	Пчелиный воск, воск листьев и фруктов
Монтановая $CH_3-(CH_2)_{26}-COOH$	
Мелиссиновая $CH_3-(CH_2)_{28}-COOH$	
Спирты	
Цетиловый $CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2OH$	Спермацет
Цериловый $CH_3-(CH_2)_{24}-CH_2OH$	Пчелиный воск
Монтановый $CH_3-(CH_2)_{26}-CH_2OH$	Пчелиный воск, воск листьев и фруктов
Мирициловый $CH_3-(CH_2)_{28}-CH_2OH$	

В пчелином воске и воске, покрывающем поверхность листьев растений и фруктов, найдены спирты и кислоты с 32 и 34 атомами углерода в молекуле. Непредельные кислоты в восках встречаются сравнительно редко.

Спермацет — воск животного происхождения, добываемый из спермацетового масла черепных полостей кашалота путем вымораживания и отжимания, состоит в основном (на 90 %) из пальмитиновоцетилового эфира:

$$CH_3-(CH_2)_{14}-CO-O-CH_2-(CH_2)_{14}-CH_3$$

Спермацет — твердое вещество с температурой плавления 41—49 °С.

Фракция, оставшаяся после выделения спермацета из спермацетового масла кашалота, представляет жидкий воск. Он состоит из смеси жидкого олеиновоолеилового эфира

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CO$$
$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2-O$$

с другими жидкими эфирами, компонентами которых являются либо олеиновая кислота, либо олеиловый спирт.

Другим представителем воска животных является *ланолин*. Его получают при отмывке растворителями жиров овечьей шерсти. Ланолин — смесь сложных эфиров полициклических спиртов со специфическими разветвленными высшими жирными кислотами (ланопальмитиновой, ланостеариновой и др.).

В пчелином воске преобладает пальмитиновомирициловый эфир

$$CH_3-(CH_2)_{14}-CO-O-CH_2-(CH_2)_{28}-CH_3$$

Для него характерно также высокое содержание свободных жирных кислот (до 13,5 %) и углеводородов (до 12,5 %). Температура плавления пчелиного воска равна 62—70 °С.

Воск одного из видов пальм (*Copernicia cerifera*), произрастающих в Бразилии, называемый *карнаубским воском*, является в основном церотиновомирициловым эфиром

$$CH_3{-}(CH_2)_{24}{-}CO{-}O{-}CH_2{-}(CH_2)_{28}{-}CH_3$$

Он содержит также некоторое количество карнаубовомирицилового эфира, откуда и происходит его название:

$$CH_3{-}(CH_2)_{22}{-}CO{-}O{-}CH_2{-}(CH_2)_{28}{-}CH_3$$

Экстракцией органическими растворителями из бурого угля или торфа удается выделить *монтанный воск*, в состав которого входит монтановая кислота. Плотность монтанного воска равна единице, а температура его плавления лежит между 72—77 °С.

Воски более устойчивы к действию света, окислителей, нагреванию и другим физическим воздействиям, а также хуже гидролизуются, чем жиры. Известны случаи, когда пчелиный воск сохранялся тысячелетиями. Именно поэтому воски выполняют в организме защитные функции.

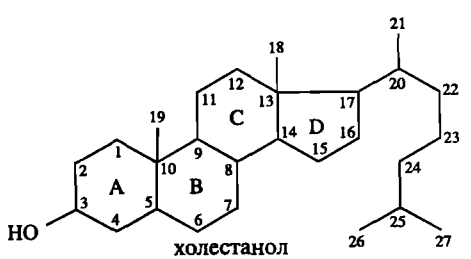
Стериды. Большую группу простых липидов составляют стериды — сложные эфиры специфически построенных циклических спиртов стеролов (стеринов) и высших жирных кислот. *Стериды* образуют омыляемую фракцию липидов.

В природе гораздо более широко, чем стериды, представлена фракция неомыляемых свободных *стеролов* и родственных им соединений. Например, в организме человека лишь 10 % стеролов этерифицированы и находятся в виде стеридов, а 90 % свободны и образуют неомыляемую фракцию.

Соотношение стеролов и стеридов в разных тканях и жидкостях организма различно: печень содержит их поровну, а в желчи содержатся только свободные стеролы.

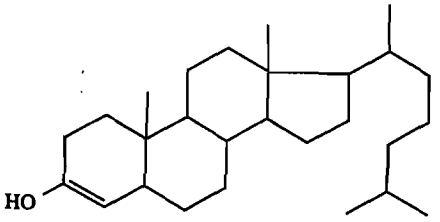
Стеролы построены довольно сложно. В основе их молекулы лежит циклическая группировка атомов, состоящая из восстановленного фенантрена (полностью восстановленный фенантрен называют пергидрофенантреном) и циклопентана. Эта циклическая группировка носит название циклопентанопергидрофенантрена или *стерана*.

Холестан, содержащий полициклическое стероидное ядро, при окислении в положении 3 (кольцо А) превращается в полициклический спирт *холестанол*, дающий начало классу стеролов:

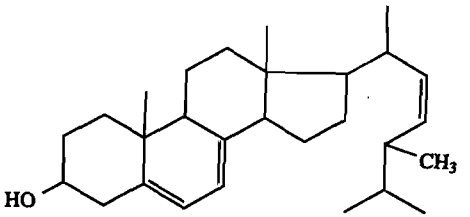


холестанол

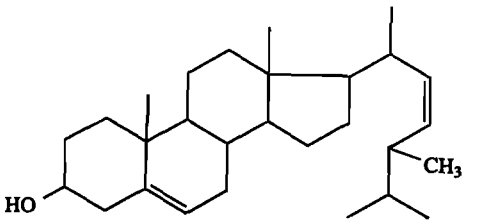
Ниже приведены формулы наиболее важных природных стеролов:



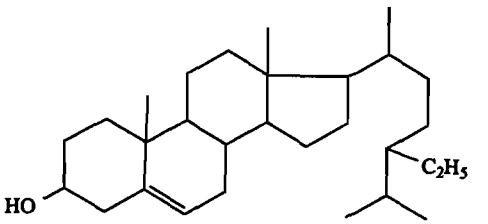
холестерол



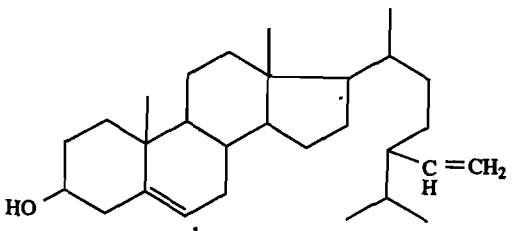
эргостерол



стигмастерол



ситостерол



фукостерол

Холестерол (*холестерин*; от лат. *hole* — желчь) является основным стеролом животных и человека, т. е. относится к разряду зоостеролов. Он обнаружен во всех животных липидах, в крови и яичном желтке и практически отсутствует в липидах растительного происхождения. Холестерин является структурным компонентом клетки, участвует в обмене желчных кислот, гормонов. Бóльшая часть его (70—80 %) синтезируется в печени и других тканях из уксусной кислоты, около 20 % поступает с пищей. Нарушения обмена холестерина приводят к его отложению на стенках артерий и, как следствие, уменьшению эластичности сосудов (атеросклерозу). Он также может откладываться в виде желчных камней.

Эргостерол характерен для грибов. *Ситостерол* и *стигмастерол* типичны для растений (фитостеролы): первый содержится, например, в соевом масле, а второй — в масле зародышей семян пшеницы. *Фукостерол* обнаружен у бурых водорослей. Наличие того или иного стерола часто специфично для определенного класса или семейства животных и растений. Замечено, что чем примитивнее организм, тем более разнообразный набор стеролов удается в нем обнаружить. Человеку свойствен только холестерин.

Холестерин и его эфиры с длинноцепочечными жирными кислотами — важные компоненты липопротеинов плазмы, а также наружной клеточной мембраны. В молекуле холестерина имеется полярная головка — гидроксильная группа в положении 3. Остальная часть молекулы относительно жестка и гидрофобна. В плазме крови липопротеины разнообразны, и содержания липидов и полипептидов прочно взаимосвязаны, хотя между ними нет ковалентных связей. Содержание липидов в липопротеинах колеблется от 50 до 90 %. Липопротеины содержат полярные липиды

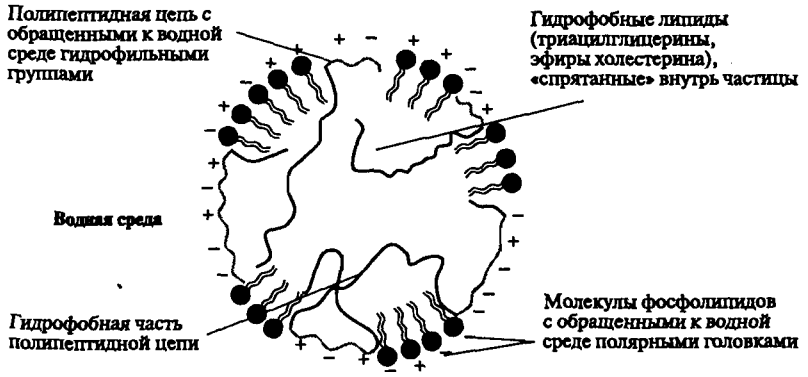
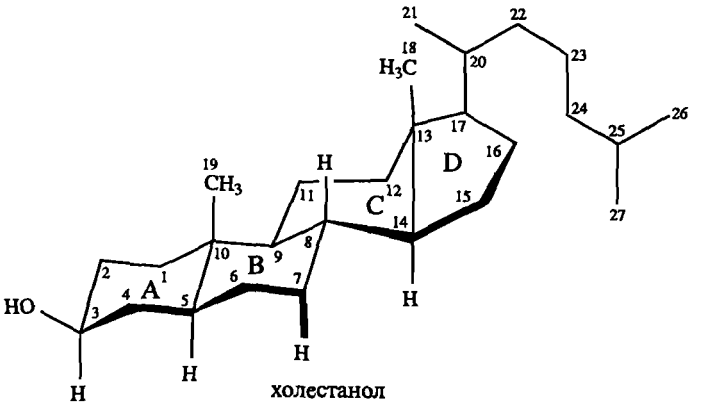


Рис. 107. Схематическая модель липопротеина плазмы. На внешней поверхности расположены фрагменты полипептидных цепей и полярные головки фосфолипидов, контактирующие с водной фазой. Нерастворимые в воде триацилглицерины и холестерин спрятаны от воды внутри частицы

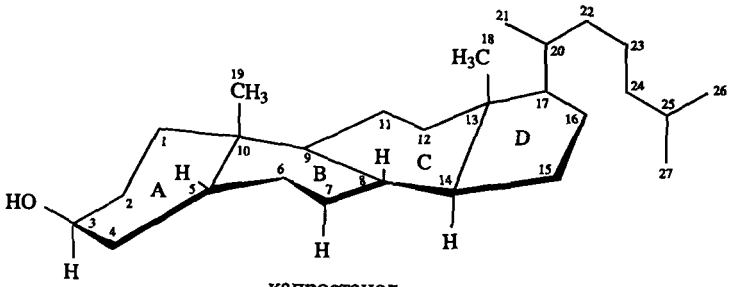
и триглицериды, а также холестерин и его эфиры. Модель их структуры показана на рис. 107.

Наличие гидрофильной оболочки в липопротеинах делает эти богатые липидами структуры растворимыми в воде и хорошо приспособленными для транспорта липидов из тонкого кишечника в жировые депо и в различные ткани.

Среди стеролов широко распространены конформационные изомеры, чаще всего *цис*- и *транс*-изомеры, например холестанол и капростанол:



холестанол



капростанол

Характерной особенностью конформационных природных изомеров стеролов является то, что у них гидроксильная группа при третьем углеродном атоме (С-3) расположена по ту же сторону цикла, что и метильная группа при С-10. Такая конформация обозначается как β, а противоположная ей — как α.

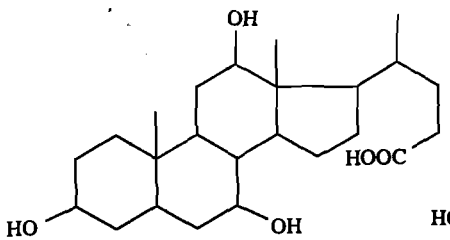
Стеролы (стерины) — кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, диэтиловом эфире и горячем спирте, но практически нерастворимые в воде, устойчивы к действию гидролизующих агентов. В организме животных стеролы окисляются и дают начало целому ряду производных, носящих общее название *стероиды*.

(В природных стероидах кольца всегда или почти всегда *транс*-сочленены или находятся как в *транс*-, так и в *цис*-сочле-

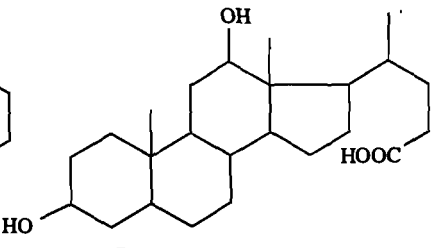
нении. Все циклогексановые кольца находятся в конформации «кресло».)

Стеролы и их производные играют значительную роль в жизни животных организмов. Они входят в состав протоплазмы и мембран, регулируют обмен веществ в клетке. Один из самых распространенных стеролов — холестерин.

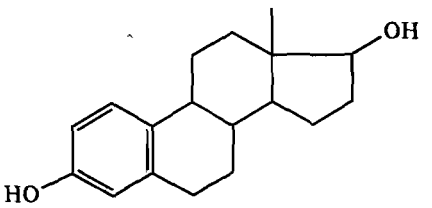
К производным стеролов относятся многие соединения, из которых упомянем лишь несколько характерных представителей:



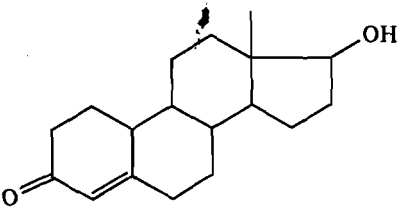
холевая кислота



7-дезоксихолевая кислота



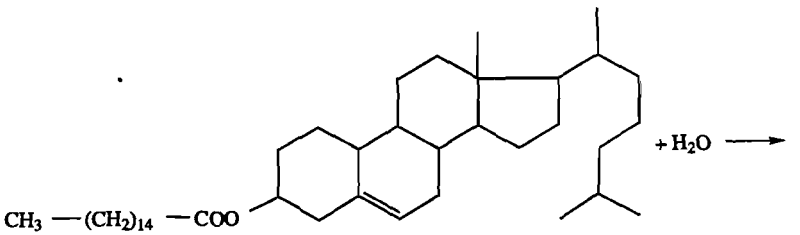
эстрадиол



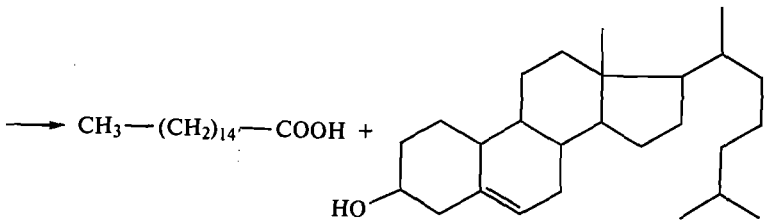
тестостерон

Холевые кислоты — важнейшие ингредиенты желчи, обеспечивающие нормальный ход всасывания жирных кислот в кишечнике человека и животных. Эстрадиол и тестостерон — соответственно женский и мужской половые гормоны, оказывающие огромное влияние на процессы жизнедеятельности.

В *стеридах* — омыляемых сложных эфирах зоо- и фитостеролов с высшими жирными кислотами — обнаружены в основном пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты:



пальмитохолестерид
(холестеропальмид)



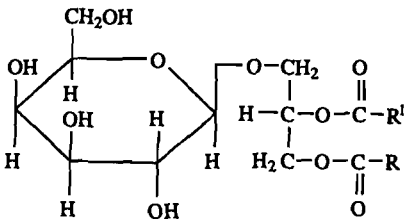
пальмитиновая кислота

холестерин

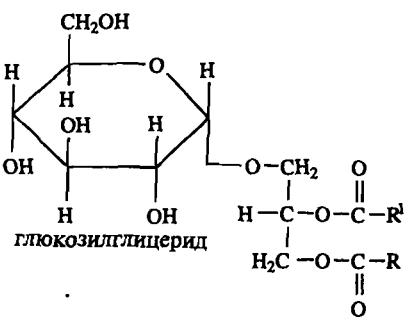
Однако в стеридах, представляющих, например, главную составную часть ланолина, найдены миристиновая, арахидоновая и церотиновая кислоты, а также специфические высшие жирные кислоты с разветвленной углеродной цепью — *ланопальмитиновая*, ланостериновая и др.

Все стериды, так же как и стеролы, — твердые бесцветные вещества (от лат. *steros* — твердый). В природе, особенно в составе животных организмов, они встречаются в виде комплексов с белками, функциональное значение которых пока неясно. Стериды и стеролы имеют весьма близкое отношение к регуляции процессов жизнедеятельности в организме. Некоторые из производных стеролов являются канцерогенными веществами, тогда как другие (например, тестостеронпропионат) используются для лечения некоторых видов рака. Стериды и стеролы в больших количествах входят в состав нервной ткани человека и животных. Ввиду многообразия и большого значения в организме многие авторы выносят стериды в отдельную группу липидов.

Гликолипиды. Это разнообразная группа нейтральных липидов, в состав молекул которых входят остатки моноз, чаще всего D-галактозы, D-глюкозы, а также уроновые кислоты:



галактозилдиглицерид



глюкозилглицерид

где R, R^1 — углеводородные радикалы.

Гликолипиды широко распространены в растениях, животных и микроорганизмах. Они выполняют структурные функции, уча-

ствуют в построении мембран, играют важную роль, например при формировании клейковины пшеницы, определяющей хлебопекарные достоинства липидов.

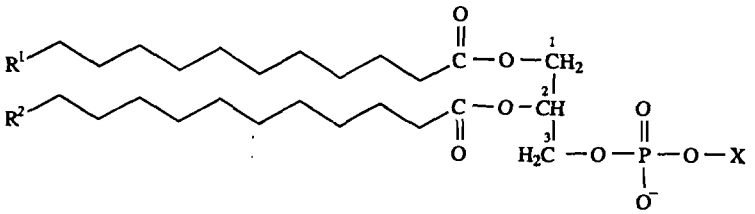
Более разнообразная и важная группа гликолипидов относится к сложным липидам, поскольку дополнительно включают в структуру высшие спирты и фосфорные остатки, а набор углеводной части более разнообразен. Часто в группе простых липидов отдельно гликолипиды не выделяют.

7.2.2. СЛОЖНЫЕ ЛИПИДЫ

Как уже отмечалось, сложные липиды объединяют группу органических веществ, соединенных связями различного типа и сочетающих компоненты разнообразной химической природы. В связи с этим их классификация затруднена, так как одни и те же соединения в соответствии с имеющимися структурными признаками позволяют отнести их одновременно к нескольким группам. Омыляемые сложные липиды обычно делят на большие группы — фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды. Учитывая структурные особенности сфинголипидов, представляющих собой структурные аналоги глицерофосфолипидов, где вместо глицерина используется сфингозин — ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминоспирт, их также относят к одной из групп фосфолипидов. Для упрощения изложения материала воспользуемся этим доводом.

Фосфолипиды. Структурными компонентами этих соединений выступают фосфорная кислота, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, альдегиды, спирты (глицерин, диолы, сфингозин), азотистые основания (холин, этаноламин), аминокислоты, связанные между собой сложной или простой эфирной или амидной связью. Фосфолипиды разделяют на группы в зависимости от строения центрального структурного фрагмента: глицерофосфолипиды, имеют в структуре глицерин; в построении второй группы этих соединений принимают участие диолы и в составе третьей группы фосфолипидов обнаруживается сфингозин.

Глицерофосфолипиды (фосфоглицериды, фосфатиды) — наиболее важный компонент клеточных мембран. Они служат источником фосфорной кислоты в организме и сопутствуют жирам. В отличие от ацилглицеринов в фосфоацилглицеринах одна из первичных спиртовых групп глицерина этерифицирована не жирной, а фосфорной кислотой, в связи с чем исходным для этих соединений является не глицерин, а фосфатидная кислота (глицерофосфорная). Она представляет собой 1,2-диацилглицериновый остаток, этерифицированный в положении 3 фосфорной кислотой. Большинство фосфоацилглицеринов содержит еще и спиртовый компонент X—OH, этерифицированный фосфорной кислотой:



Свойства глицерофосфолипидов зависят от структуры компонента X и качественного набора входящих жирных кислот. Таким образом, в структуре глицерофосфатидов всегда имеются заместители двух типов: гидрофильные и гидрофобные. Компоненты X—OH в наиболее распространенных и важных глицерофосфолипидах представляют собой гидрофильную головку, а остатки высших карбоновых кислот — гидрофобный хвост (*рис.* 108).

Некоторые заместители, наиболее часто выступающие в качестве полярной (гидрофильной) головки, представлены на с. 431.

Все глицерофосфолипиды в той или иной степени имеют амфипатическую структуру. Например, при физиологических значениях pH (~7,0) фосфатная группа всегда несет отрицательный заряд, поскольку значение ее pH лежит в пределах 1—2, а X-группы фосфатидилхолина, фосфатидилэтаноламина при pH 7,0 несут положительный заряд, так как величины pK для их аминогрупп равны соответственно 13 и 10. Таким образом, эти соединения представляют собой биполярные ионы. Аналогичное объяснение можно применить и к другим представителям этой группы липидов. Этим и объясняется высокая гидрофильность полярных головок фосфоглицеридов.

В природе встречаются липиды, имеющие одну и ту же полярную головку, но большое разнообразие жирных кислот, включая насыщенные и ненасыщенные. Например, известно, что мембраны эритроцитов человека содержат по меньшей мере 21 тип фос-

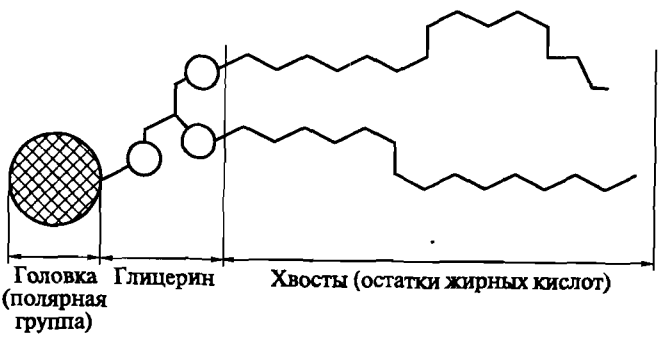
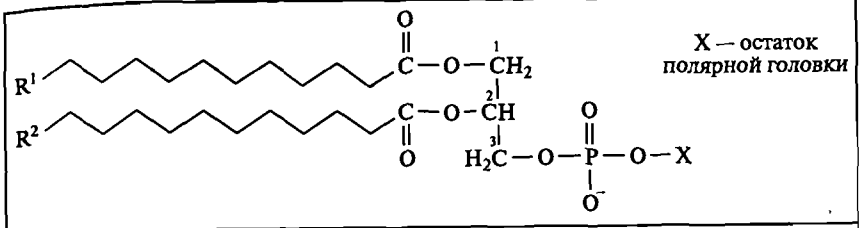
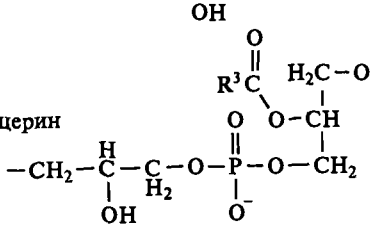
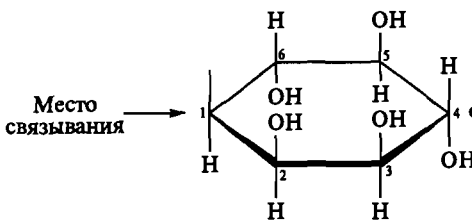


Рис. 108. Строение молекул фосфоглицеридов

Некоторые заместители в структуре гидрофильной головки фосфоглицеридов



(HO—X)	X	Название семейств фосфоглицеридов
Вода	—H	Фосфатидат
Холин	$-CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$	Фосфатидилхолин (лецитин)
Этаноламин	$-CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$	Фосфатидилэтаноламин
Серин	$-CH_2-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	Фосфатидилсерин
Глицерин	$-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$	Фосфатидилглицерин
Фосфатидилглицерин		Дифосфатидилглицерин (кардиолипин)
мио-Инозит		Фосфатидилинозит

фатидилхолина, каждый их которых отличается жирнокислотными ацильными остатками, этерифицирующими С-1- и С-2-атомы глицерина. Причем жирные ненасыщенные кислоты этерифицируют С-1-атом глицерина, а насыщенные — С-2-атом.

Дипальмитоилфосфатидилхолин — глицерофосфолипид, составляющий более 50 % секрета легочного сурфактанта, который снижает натяженность поверхности альвеол и обеспечивает эффективное поступление кислорода из воздухоносных путей внутрь

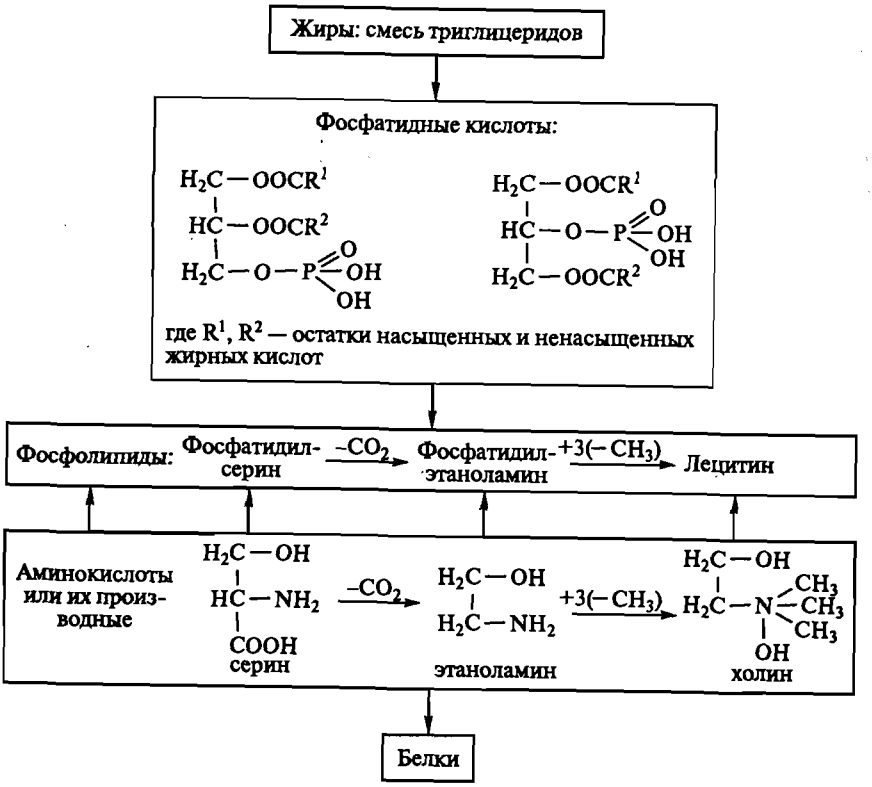


Рис. 109. Генетическая взаимосвязь природных фосфолипидов при их биосинтезе

клеток, представляет исключение из правил в структуре глицерофосфолипидов, так как пальмитиновая кислота этерифицирует в положениях С-1 и С-2 глицерина.

Фосфатидилинозит является предшественником более полярных липидов за счет добавления фосфатных групп к кольцу инозита. Они представляют значительный интерес, так как некоторые из них вовлечены в сигнальные процессы и участвуют в передаче нервных импульсов.

Таким образом, фосфатиды довольно многочисленны и разнообразны по своему строению. Наиболее изученными фосфатидами являются лецитины, этаноламинофосфатиды (или фосфатидилэтаноламины) и фосфатидилсерины, которые генетически связаны не только между собой, но и с жирами и белками (через аминокислоты и их производные, через фосфатидные кислоты) (рис. 109).

В состав лецитинов и фосфатидилэтаноламинов входят пальмитиновая, стеариновая, линолевая, линоленовая, олеиновая и другие кислоты. Эти фосфатиды нерастворимы в воде, но набухают в ней, образуя эмульсии или коллоидные растворы. Большинство фосфатидов нерастворимо в ацетоне. Они образуют непрочные соединения с белками и другими соединениями. Причем образующиеся соединения легче растворимы в воде, чем сами фосфатиды. Фосфатиды легче гидролизуются, чем простые триглицериды (триацилглицерины). При выделении из природных источников фосфатиды представляют собой, подобно жирам, смесь индивидуальных веществ. Фосфолипиды — бесцветные вещества без запаха. В водных растворах молекулы фосфолипидов вследствие поверхностной активности располагаются на поверхности, образуя мономолекулярный слой. При этом гидрофобные участки молекулы направлены наружу, гидрофильные — внутрь или образуют прямые мицеллы (рис. 110).

В неполярных растворителях, например в масле, лецитины образуют обращенные мицеллы. В масле фосфолипиды могут существовать как в истинно растворимом состоянии, так и в виде ассоциатов — димеров, мицелл различной формы.

Благодаря бифильности энергетически более выгодно расположение фосфолипидов на поверхности раздела фаз, так как их полярная часть (гидрофильная головка) может оставаться в водной фазе, т. е. быть гидратированной, а углеводородная часть (гидрофобный хвост) выталкивается в неполярную фазу, например масло:



Концентрация фосфолипидов на поверхности раздела фаз прямо пропорциональна их поверхностной активности. Повер-

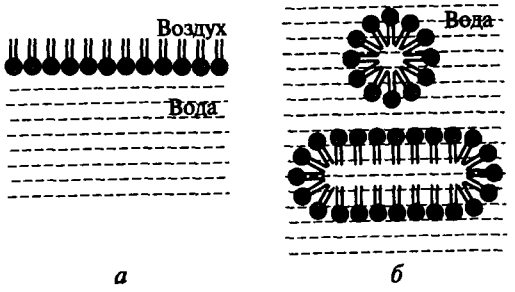


Рис. 110. Устойчивые системы фосфолипид—вода:

а — на границе вода—воздух; *б* — в воде

хностная активность лецитинов при этом гораздо выше, чем у ацилглицеринов, и обусловливается их полярностью и поляризуемостью.

По величине возрастающей поверхностной активности и полярности фосфолипиды располагаются в следующий ряд:

лецитины > фосфатидилэтаноламины >

> фосфатидилсерины > фосфатидилинозиты >

> фосфатидные кислоты

Наиболее распространенные фосфолипиды — *фосфатидилхолины* (собственно *лецитины*) и *фосфатидилэтаноламины*. Например, в фосфолипидах масличных семян и животных тканях содержание фосфатидилхолинов достигает 30—50 %, а фосфатидилэтаноламинов — 20—25 %.

Лецитины распространены в различных источниках пищи — в семенах, орехах и плодах растений, органах и тканях животных (% от суммарных фосфатидов): в желтке яйца 75, сердце и печени рогатого скота соответственно 68 и 50, подсолнечнике — 40, земляном орехе — 35, сое — 32.

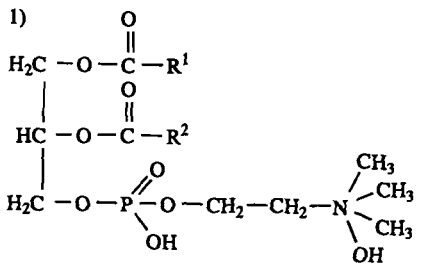
Многие источники служат объектами для разработки препаратов лецитинов.

Ввиду больших перспектив промышленного использования лецитинов, особенно в технологии пищевых продуктов и при производстве пищевых добавок, представляет интерес сделать обзор их физико-химических свойств, имеющих прикладное значение.

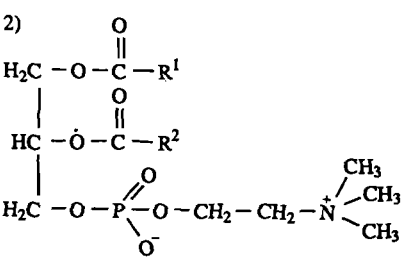
В чистом виде выделенные лецитины представляют собой белые гигроскопические воскообразные вещества, темнеющие на воздухе, с температурой плавления 60—70 °С. Они оптически активны — вращают плоскость поляризации света вправо. Они нерастворимы в ацетоне, но растворимы в этаноле. Физические свойства лецитинов легко объяснить особенностями строения молекулы и составом входящих компонентов.

Структурные формулы лецитина представлены в гидратированной (1), диполярной (2) и солевой (3) формах:

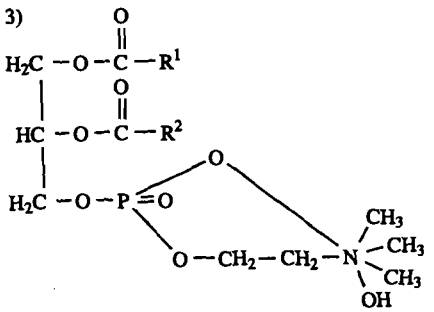
1)



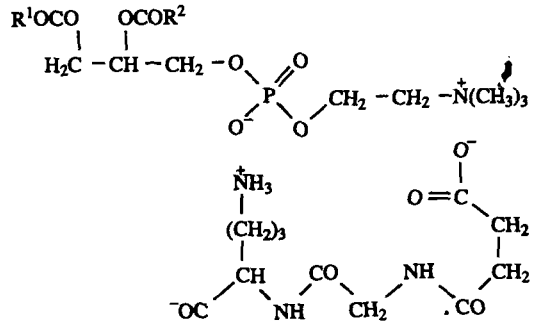
2)



3)



Лецитины химически активны. При взаимодействии с белками они своими фосфатидными группами и четвертичными атомами азота аминокислот, содержащих группы —OH, =NH, —NH_2, —S, проявляют сродство за счет электростатических сил:



а также за счет сил Ван-дер-Ваальса и гидрофобно-гидрофильных взаимодействий. Во взаимодействии с белками лецитин наиболее активен по сравнению с остальными фосфолипидами.

При окислении лецитинов происходит снижение содержания ненасыщенных жирных кислот в результате образования по месту двойных связей первичных, а затем вторичных продуктов окисления. Хотя жирнокислотный состав лецитинов отличается высоким содержанием насыщенных жирных кислот, содержание пероксидов в них высоко из-за каталитического воздействия аминогрупп и ионов металлов, особенно Fe^{3+} и Cu^{2+}, на жирные кислоты. При окислении фосфолипидов образуются коричневые пигменты. Вместе с тем механизм взаимодействия с кислородом и действие фосфолипидов как антиокислителей пока в деталях не установлены.

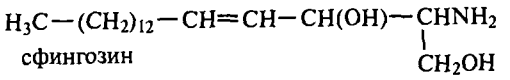
Лецитины подвержены гидролизу как в щелочной, так и в кислой среде. При щелочном гидролизе лецитина образуются глицерофосфаты. Кислотный гидролиз лецитина приводит к образованию холина, фосфорной кислоты, глицерина и жирных кислот.

Благодаря свойствам поверхностной активности эти фосфатиды прочно нашли применение как стабилизаторы эмульсий типа вода — масло, смачиватели и лиофилизаторы, стабилизаторы эмульсий типа масло — вода, при производстве моющих средств, при солюбилизации в водных растворах (микрогетерогенном растворении полярных и неполярных веществ в мицеллах ПАВ). Новым толчком в использовании лецитинов послужила расшифровка их медико-биологического значения. Основные биологические функции лецитина достаточно многогранны. В основе клеточных мембран лежит двухслойная липидная структура, значительную часть которой составляют, в частности, фосфолипиды и лецитин. Фосфолипиды обеспечивают бесперебойный обмен питательными и шлаковыми веществами между клетками и межклеточным пространством. Входя в состав желчи, лецитины вызывают эмульгирование и солюбилизацию жиров, что способствует высокой усвояемости жиров организмом. Лецитин необходим для образования ацетилхолина — нейромедиатора, вызывающего нормальное функционирование нервной системы. Лецитин усиливает антиокислительное воздействие токоферолов. Он является поставщиком холина, необходимого для нормального функционирования печени. Лецитин играет роль донора метиловой группы в процессе обмена веществ.

В медицинской практике фосфолипиды широко известны как биологически активные добавки к пище мембранного действия. Отдельные фракции фосфолипидов традиционно используются в качестве самостоятельных препаратов или входят в состав лекарств, нормализующих функции печени, желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой и иммунной систем, а также снижает уровень холестерина.

Инозитфосфолипиды (фосфатидилинозиты) — сложная группа соединений, объединяющая моно- и дифосфатсодержащие вещества. В природных фосфатидилинозитах в образовании связи с фосфатидильным остатком участвует первый углеродный атом *мио*-инозита: гидроксигруппы в *мио*-инозите могут быть этерифицированы кислотами различного строения, в том числе ортофосфорной кислотой. Такие липиды называют *полифосфоинозитидами*. Особую группу фосфоинозитидов составляют сложные фосфоинозитиды, содержащие остатки углеводов, аминокислоты и некоторые другие соединения. Сложные фосфоинозитиды, содержащие остатки моноз (галактозы, арабинозы), можно рассматривать как сложные гликолипиды, это еще раз подчеркивает трудность и несовершенство современной классификации липидов. Такие липиды обнаруживаются в мозге.

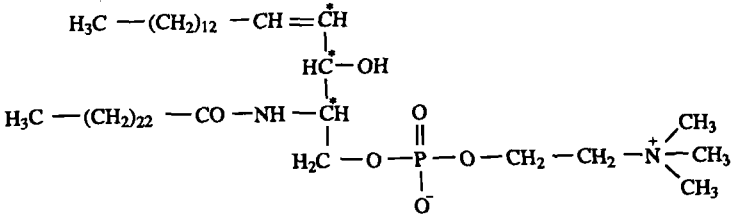
Сфинголипиды. Некоторые авторы выделяют их в отдельную группу липидов. Вместе с тем следует заметить, что сфинголипиды — структурные аналоги глицерофосфолипидов, где вместо глицерина используется сфингозин — ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминоспирт:



сфингозин

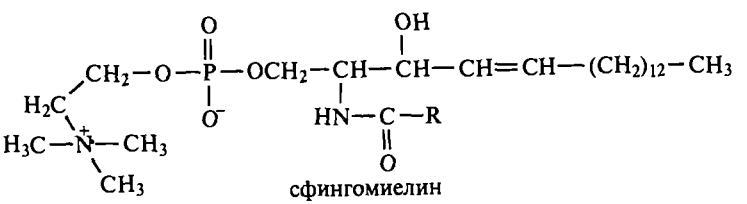
Сфинголипиды и гликолипиды имеют много общего в структуре, так как в качестве высших жирных кислот выступают лигноцериновая $CH_3(CH_2)_{22}COOH$ и нервоновая $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{13}COOH$ кислоты. Кроме того, в их составе обнаружена цереброновая кислота $CH_3(CH_2)_{21}CH(OH)COOH$.

В молекулах сфинголипидов остаток высшей жирной кислоты соединен с сфингозином пептидной связью:



Двойная связь в аминоспирте имеет *транс*-конфигурацию, а асимметрические атомы С-2 и С-3 — D-конфигурацию. Примером сфинголипидов служат *церамиды*, представляющие собой N-ацильные производные сфингозина, аминогруппа в которых ацилирована жирной кислотой. Они подразделяются на две большие группы: *фосфосфинголипиды* и *гликосфинголипиды*. Они широко представлены в животном организме, участвуют в построении мембран, а также процессах нервной деятельности животных. В организме животных содержание фосфосфинголипидов увеличивается по мере эволюции его нервной системы: у млекопитающих их до 10 % от суммы липидов, а у рыб — 1—2 %.

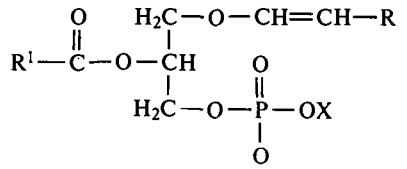
Важную группу составляют сфинголипиды, впервые обнаруженные в нервной ткани. В них гидроксильная группа у С-1 церамида ацилирована фосфорилхолиновой группировкой, в связи с чем их можно отнести и к фосфолипидам:



сфингомиелин

Следует остановиться на фосфорсодержащих *плазмалогенах* — фосфоглицеридах, содержащих группировку —OCH=CHR. Эти соединения присутствуют главным образом в фосфолипидах животных и человека. На их долю приходится до 30—40 % фосфоли-

пидов мозга, сердечной мышцы. Они также встречаются в составе растений и микроорганизмов. Их общая структура может быть представлена формулой



где R, R^1 — углеводородные радикалы; X — остатки холина $-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3$ и этаноламина $-CH_2-CH_2-NH_3^+$.

Гликолипиды. Эта группа включает углеводные остатки, чаще D-галактозу или ее производные, и не содержит фосфорной кислоты и связанных с ней азотистых оснований. Типичными представителями гликолипидов являются цереброзиды и ганглиозиды.

Поскольку *цереброзиды* (гликосфингозиды) и *ганглиозиды* (ацилсфингозилолигосахариды, содержащие сиаловую кислоту) — сфингозинсодержащие липиды, их можно также считать сфинголипидами. Цереброзиды в заметных количествах входят в состав оболочек нервных клеток. В них остаток церамида связан с D-галактозой или D-глюкозой β-гликозидной связью:



галактоцереброзид

Ганглиозиды впервые выделены из серого вещества мозга. Они богаты углеводами. В структурном отношении сходны с цереброзидами, в отличие от которых ганглиозиды вместо моносахарида содержат сложный олигосахарид.

Характерная особенность всех сложных липидов — бифильность, обусловленная наличием неполярных гидрофобных и высокополярных ионизированных гидрофильных групп. На границе раздела двух фаз они действуют как эмульгаторы.

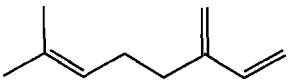
В особую группу неомыляемых липидов входят *терпены*, характерные для растений. Сюда относят терпеновые углеводороды $(C_5H_8)_{n\geq 2}$ и терпеноиды — их кислородсодержащие производные (спирты, альдегиды и кетоны), углеродный скелет которых построен из двух, трех и более звеньев изопрена.

Терпенами богаты эфирные масла растений (герани, розы, лаванды, лимона, перечной мяты и др.), смола хвойных деревьев и

каучуконосов. К терпенам относятся и различные растительные пигменты, а также жирорастворимые витамины.

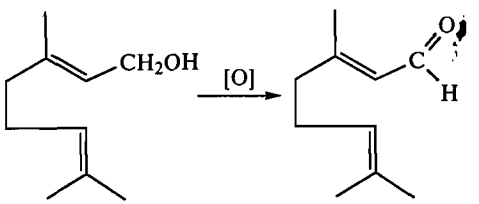
Группировка терпенового типа (изопреноидная цепь) входит в структуру многих биологически активных соединений.

В большинстве терпенов изопреновые звенья соединены друг с другом по принципу «голова к хвосту». Они могут иметь ациклическое и циклическое (би-, три- и полициклическое) строение. Примером ациклических терпенов служит *мирцен* — монотерпен, содержащийся в эфирных маслах хмеля и благородного лавра:



мирцен $C_{10}H_{16}$

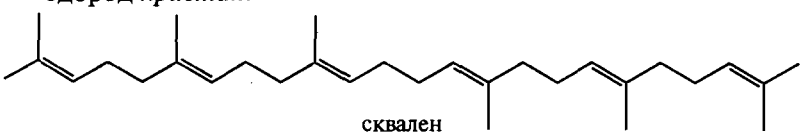
Родственный мирцену спирт *гераниол*, входящий в состав эфирных масел герани и розы, при мягком окислении образует альдегид — *цитраль а*:



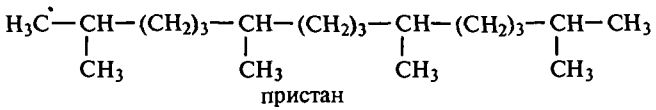
гераниол цитраль а

Их относят к так называемым *феромонам* — летучим веществам внутривидовой сигнализации, выделяемым животными и определенным образом влияющим на поведение особей того же или близкого вида.

В липидах морских организмов встречаются два высокомолекулярных углеводорода: тритерпен *сквален* ($C_{30}H_{50}$) и насыщенный углеводород *пристан*:



сквален

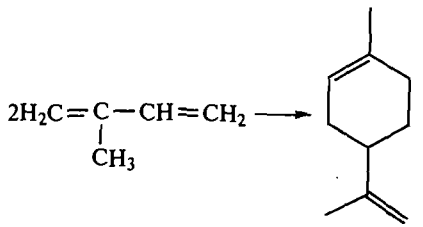


пристан

Сквален — промежуточный продукт в биосинтезе холестерина.

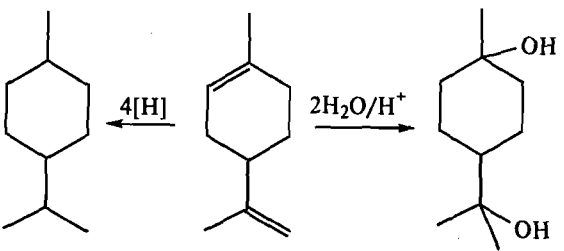
Среди циклических терпенов наиболее распространены моно- и бициклические. Многие из них непосредственно применяются в

медицине или служат исходными продуктами для синтеза лекарственных средств. Примером моноциклических терпенов является *лимонен*: (–)-лимонен содержится в лимонном масле и скипидаре, (+)-лимонен входит в состав масла тмина. Рацемат лимонена (дипентен) может быть получен в результате реакции диенового синтеза из изопрена при нагревании:



(±)-лимонен

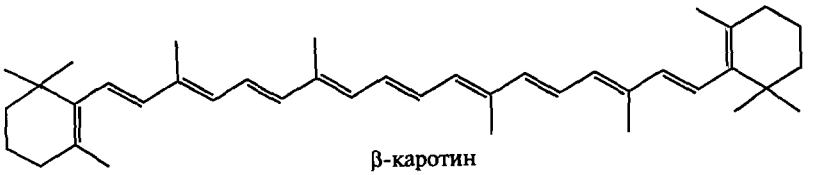
При восстановлении оптически активного лимонена получается *ментан*, а при полной гидратации лимонена в кислой среде, протекающей по правилу Марковникова, образуется двухатомный спирт *терпин*. Последний в виде гидрата применяется как отхаркивающее средство:



ментан лимонен терпин

В эфирном масле перечной мяты содержится (–)-*ментол*, имеющий скелет ментана в конформации «кресло», причем все три его заместителя занимают экваториальное положение.

Особую группу терпенов составляют *каротиноиды* — растительные пигменты. Некоторые из них играют роль витаминов или предшественников витаминов, а также участвуют в фотосинтезе (например, *хлорофилл*). Большинство каротиноидов относятся к тетратерпенам, содержат значительное число сопряженных двойных связей и поэтому окрашены. Для природных каротиноидов характерна *транс*-конфигурация двойных связей. Растительный пигмент желто-красного цвета, в большом количестве содержащийся в моркови, а также томатах и сливочном масле, называется *каротин*. Известны три его изомера (α-, β- и γ-каротины), различающиеся числом циклов и положением двойных связей. Все они предшественники витаминов группы А.



β-каротин

Каротиноиды, выделенные из моркови, плодов шиповника, а также полученные микробиологическим и синтетическим путями, применяют для окрашивания пищевых продуктов. Они устойчивы к изменению pH среды, но легко окисляются под действием света, кислорода воздуха, других окислителей.

7.3. МЕТАБОЛИЗМ И РОЛЬ ЛИПИДОВ В ПИТАНИИ

Важное структурное и функциональное значение липидов в организме делает их необходимыми компонентами пищи, которые должны присутствовать в рационах в определенных количествах и соотношениях с другими пищевыми веществами. Учитывая важное физиологическое значение и эссенциальность отдельных представителей липидов в обеспечении здорового питания, весьма важны их качественный состав и химическая природа.

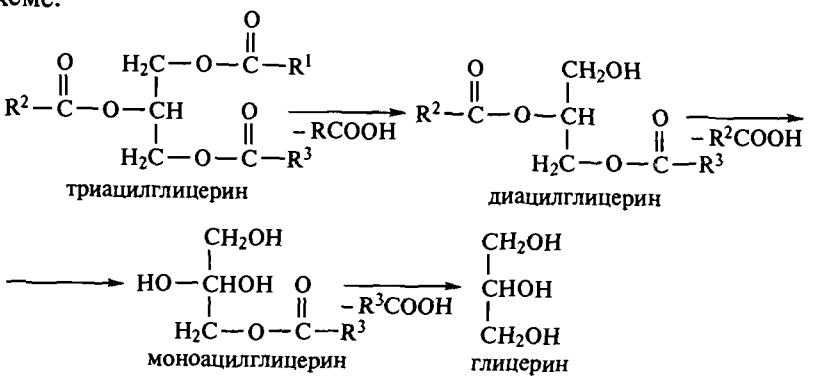
Необходимым свойством пищевых липидов является их переваримость и усвояемость.

Основными факторами переваривания жиров считаются: специфические ферменты — липазы; наличие оптимальных условий для проявления их активности; наличие эмульгаторов — веществ, понижающих поверхностное натяжение и предупреждающих склеивание частиц жира. Частично такие вещества, как следует из предыдущего раздела, содержатся в той или иной степени в природных маслах и жирах. Липазы способны гидролизовать жиры только в эмульгированном состоянии. В организме основными эмульгаторами жира являются соли желчных кислот и сывороточный альбумин. Пищеварительный канал — начальный путь превращения липидов в организме.

В ротовой полости отсутствуют условия переваривания жира, в связи с чем сколь-либо заметных изменений в жировых фракциях не наблюдается. В желудке присутствует липаза, но из-за сильной кислой внутренней среды желудка активность липазы весьма невелика, так как pH-оптимум ее действия находится в слабощелочной среде. Однако природные тонкодиспергированные (эмульгированные) жиры (молока, яичного желтка) в желудке расщепляются. Вместе с тем желудок в переваривании жиров имеет важное значение. Он регулирует поступление жиров в кишечник. Кроме этого протеолитические ферменты желудка (пепсин, ренин) переваривают (гидролизуют) липопротеиновые комплексы пищи, обеспечивая доступность жировых фрагментов для переваривания

в кишечнике. Необходимые условия для эффективного расщепления жиров под действием ферментов имеются в кишечнике. Именно поэтому тонкий кишечник является основным местом переваривания жиров. Соки поджелудочной железы и кишечника богаты липолитическими ферментами, к тому же слабощелочная реакция среды (pH 7,8—8,0) идеально обеспечивает эффективность их действия на субстраты. Эмульгирование жира происходит под действием двух основных факторов. Во-первых, в просвет кишечника поступают с желчью желчные кислоты, обладающие известным эмульгирующим действием и активирующие пищеварительную липазу; они синтезируются и секретируются поджелудочной железой и в кишечнике. Во-вторых, важную роль выполняет белковый кофактор — колипаза, которая связывает липазу в присутствии желчных кислот, в результате чего pH-оптимум действия липазы смещается с 9 до 6. Липазы поджелудочной железы и кишечника обладают позиционной специфичностью, т. е. разрывают сложноэфирные связи не все сразу, а по одной в соответствии со специфичностью действия. Дополнительно диспергирование жира обеспечивается перистальтикой кишечника и постоянно выделяющимся углекислым газом, который образуется при нейтрализации кислого содержимого желудка под действием бикарбонатов кишечника. Газ обеспечивает высокую дисперсность пищевых масс, в том числе жиров.

Таким образом, в тонком кишечнике в основном нейтральные жиры (триацилглицерины) расщепляются на составные части по схеме:



Липазы имеются также и внутри клеток. Кислая липаза, например, находится в лизосомах клеток мышечной ткани животных. Гидролиз внутриклеточных триацилглицеринов, однако, не приводит к накоплению жирных кислот и глицерина, так как скорость окисления продуктов гидролиза уравновешивается скоростью гидролиза. Последняя, как правило, повышается с увеличением числа остатков жирной кислоты в молекуле жира, с длиной цепи и со степенью непредельности жирной кислоты.

Итак, в тонком кишечнике в основном нейтральные жиры расщепляются на составные фрагменты — глицерин и высшие жирные кислоты. Часть жиров гидролизуется до ди- и моноглицеридов. Непереваренный жир поступает в толстый кишечник и выделяется с калом.

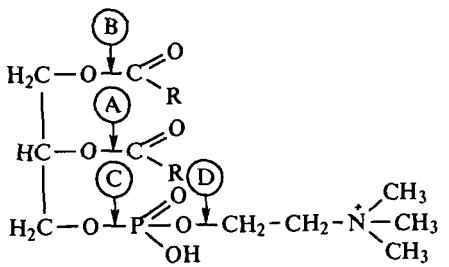
Процесс всасывания продуктов гидролиза жиров довольно сложен в случае жирных кислот, так как глицерин водорастворим и свободно всасывается и поступает в кровь. Жирные кислоты переходят в растворимое состояние путем предварительного образования так называемых холиновых комплексов, представляющих собой соединения 2—4 парных желчных кислот и одной жирной кислоты. Все желчные кислоты (стероидные монокарбоновые оксикислоты) образуются в печени из холестерина. Они (главным образом холевая и дезоксихолевая) способны взаимодействовать с гликоколом (глицином) или таурином с образованием пептидоподобной связи. Такие соединения называют *парными желчными кислотами.*

Холиновые комплексы растворимы в воде и свободно всасываются в стенку кишечника, где вновь распадаются до составных частей. При этом желчные кислоты поступают в воротную вену и попадают в печень, а затем в желчный пузырь и в составе желчи вновь поступают в кишечник. Таким образом, за счет кругооборота небольшое количество желчных кислот обеспечивает переваривание и всасывание значительных количеств жирных кислот.

Неполностью расщепленные или совсем нерасщепленные жиры также могут всасываться в кишечнике, если они тонкоэмульгированы и размер их частиц не превышает 0,5 нм.

В итоге в стенке кишечника накапливаются глицерин и жирные кислоты, что обеспечивает возможность первичного синтеза жиров, но уже специфичных для данного организма.

Переваривание и всасывание липоидов имеет особенности. Холин-, этаноламин- и серинфосфатиды расщепляются под действием ферментов фосфолипаз — типичных гидролаз. Обнаружены четыре фосфолипазы (A, B, C и D), действие которых можно представить на примере лецитина (фосфатидилхолина):



Образующиеся в результате гидролиза глицерин, фосфорная кислота и азотистое основание как водорастворимые вещества

всасываются непосредственно, а жирные кислоты — в виде холиновых комплексов. В стенке кишечника происходит первичный синтез специфических фосфолипидов.

Холестерин пищи содержится как в свободной форме, так и в виде стеридов. Последние подвергаются гидролизу до составных частей. Холестерин, подобно жирным кислотам, всасывается с помощью парных желчных кислот.

Накопившиеся в процессе пищеварения и всасывания глицерин, жирные кислоты, холестерин, фосфорная кислота, азотистые основания, синтезированные моно-, ди- и триглицериды, фосфолипиды, эфиры холестерина в стенке кишечника образуют хиломикроны — транспортные формы жира, структурная схема которых показана на рис. 111.

В составе хиломикронов основная часть жирорастворимых соединений поступает в лимфатическую систему, а затем в кровь.

После приема пищи содержание жира в крови повышается, в результате чего примерно через 3 ч она мутнеет, а через 4—6 ч постепенно осветляется за счет действия фермента липопротеинлипазы, которая вызывает распад хиломикронов на более мелкие части, а триглицеридов до жирных кислот и глицерина. Они переносятся к различным органам и тканям, где подвергаются специфическим превращениям.

Обобщенное представление об обмене жира в организме во взаимосвязи с функциями органов дает схема на рис. 112.

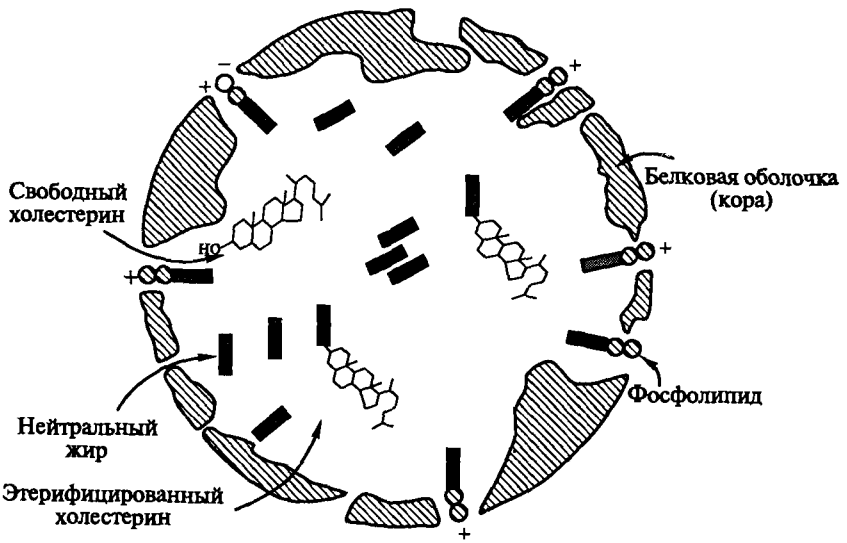


Рис. 111. Структурные компоненты хиломикрона

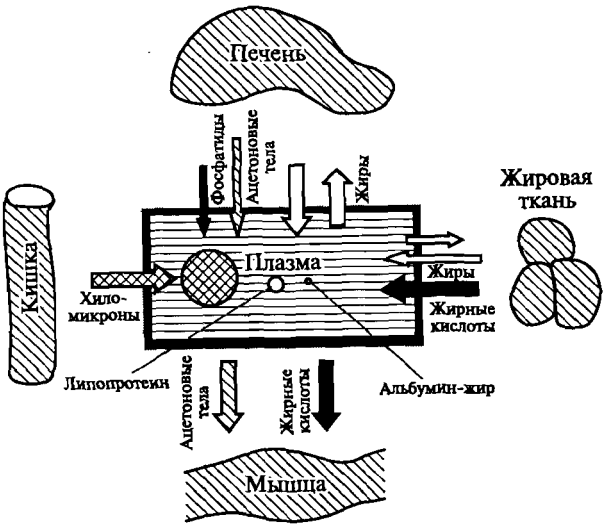


Рис. 112. Взаимоотношения органов в обмене жира

Как видно на рисунке, значительная часть жира поступает в печень, а меньшая часть резервируется в жировых депо. В мышцы, сердце поступают в основном комплексы жирных кислот, глицерина и белков, которые там распадаются, освобождая важные для этих органов жирные кислоты.

Из печени жиры в виде гликопротеинов распространяются по всему организму, где и используются по мере необходимости.

Поступивший в клетки нейтральный жир под действием тканевых липаз гидролизуется с распадом на глицерин и жирные кислоты. При этом глицерин активируется при участии специфического фермента глицерокиназы и АТФ, а затем превращается в фосфоглицериновый альдегид и включается в углеводный обмен, распадаясь до молочной кислоты или CO_2 и H_2O, а также участвует в синтезе гликогена, образовании глицерина путем, обратным его распаду. Жирные кислоты подвергаются β-окислению, которое начинается с их активации при участии АТФ, кофермента А (КоА), витаминов С и B_2 и фермента тиокиназы. В результате цепь жирной кислоты за один акт окисления укорачивается на 2 углеродных атома. Освобождающиеся при этом 4 атома водорода поступают в цепь биологического окисления и обеспечивают образование 5 молекул АТФ. Образовавшийся в свою очередь ацетил-КоА подвергается превращениям в цикле Кребса с получением 12 молекул АТФ. Таким образом, общий энергетический баланс составляет 17 АТФ. Акт окисления с отщеплением 2 углеродных атомов повторяется многократно до образования полностью

окисленной кислоты. Процесс β-окисления подтверждает большое энергетическое значение жиров. Например, при полном распаде одной молекулы пальмитина образуется более 412 молекул АТФ. Наиболее активно окисление жирных кислот протекает в печени, мышцах, жировых депо, сердце и в меньшей степени в других органах.

Ненасыщенные жирные кислоты имеют несколько иной путь окисления с участием специального набора ферментов.

Общая схема превращения нейтрального жира показана на рис. 113.

Наряду с распадом жиров в клетках постоянно происходит липогенез — синтез специфического для каждого органа нейтрального жира. Процесс включает образование глицерина, жирных кислот с последующим синтезом триацилглицеринов. При этом синтез глицерина возможен из продуктов распада углеводов и жи-

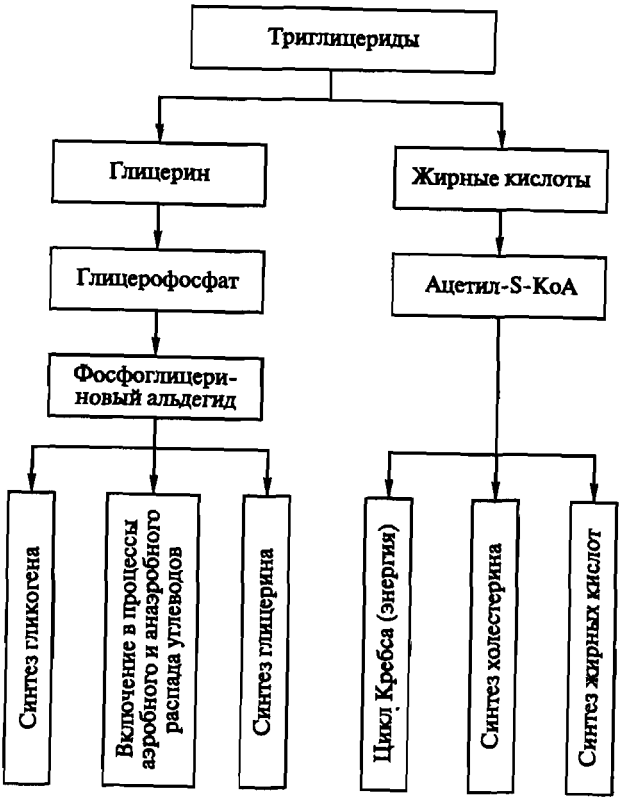


Рис. 113. Промежуточный обмен триглицеридов

ров. Именно в этом усматривается тесная связь углеводного и жирового обменов.

Биосинтез жирных кислот во многом напоминает их окисление, поскольку происходит последовательное наращивание углеродной цепи на два С-атома при образовании специфической для данной ткани жирной кислоты. В действительности процесс протекает более сложно и требует участия ацетил-КоА, малонил-КоА, который играет роль «стартового» вещества в каждом этапе синтеза, а также АТФ, водорода в виде восстановленных форм коферментов (НАД · H_2), системы ферментов (общее название *синтетаза*), специфического ацилпереносящего белка (АПБ) и т. д.

Ненасыщенные жирные кислоты не синтезируются в организме или синтезируются ограниченно, что требует их постоянного поступления с продуктами питания.

В тканях постоянно происходит также обмен фосфолипидов. Под действием тканевых фосфолипаз (A, B, C и D) они гидролизуются на составные части. Глицерин и жирные кислоты превращаются вышеописанными способами. Фосфорная кислота используется в неизменном виде, а азотистые основания превращаются специфически. При этом серин, например, участвует в биосинтезе белков и обмене некоторых других веществ. Холин как витаминоподобное вещество незаменим для обмена веществ, служит для синтеза ацетилхолина — одного из медиаторов нервной системы, а также участвует в синтезе фосфолипидов, препятствуя повышенному накоплению жира в печени.

В организме также происходит постоянный синтез липоидов, в котором участвуют глицерофосфат, активированные жирные кислоты, фосфорная кислота, активированные азотистые основания, АТФ. Схематично процесс отражен на рис. 114 на примере лецитина.

Холестерин в организме подвергается различным превращениям и служит источником важнейших соединений (гормонов, витамина D_3, желчных кислот). В клетках печени, мозга, других органов холестерин постоянно синтезируется в количестве 0,8—1,5 г в сутки. Установлено, что синтез холестерина начинается с конденсации трех молекул ацетил-КоА и образования промежуточного продукта — мевалоновой кислоты, а затем образуется циклическая форма сквален, который затем превращается в холестерин.

Процессы обмена жира в организме регулируются нейрогуморальным путем, т. е. при участии нервной системы всех уровней и гормонально. Большое значение имеют гормоны инсулин, адреналин, тироксин и гормон роста. Важными регуляторными механизмами обмена жиров являются физиологические и внешние факторы: пол, возраст, характер профессиональной деятельности, режим дня. Чрезвычайно важное значение имеет питание. Патологии при нарушениях обмена жиров могут быть наследственной природы или приобретаются в результате неправильного питания

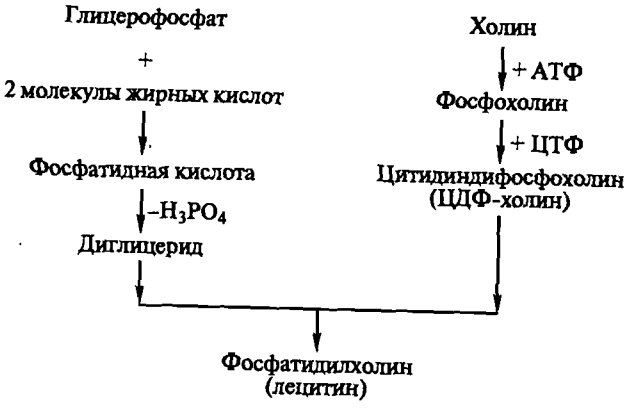


Рис. 114. Схема синтеза лецитина

и нездорового образа жизни. Так, например, нерегулярное и несбалансированное питание, избыточность углеводной пищи, малоподвижный образ жизни и труда и т. д. способствуют отложению повышенного количества жира, развитию ожирения и ряда сопутствующих заболеваний.

Очевидно, что за счет питания можно достичь хорошего эффекта профилактики и лечения заболеваний. Давая общую биологическую оценку жировым пищевым продуктам, следует подчеркнуть, что она определяется тремя основными факторами — количеством и качеством жирорастворимых витаминов, полиненасыщенных жирных кислот и фосфатидов.

Однако заметим, что практически ни один природный жир, используемый в питании, не является полноценным во всех отношениях. Биологическая полноценность пищевых жиров может быть достигнута сочетанием продуктов в рационах за счет использования растительных и животных источников. Оптимальное сочетание достигается при использовании 70—80 % (примерно $^2/_3$) растительных и 20—30 % (около $^1/_3$) животных жировых продуктов. Кроме этого в нормально сбалансированном рационе питания взрослого человека должно выдерживаться соотношение белков, жиров и углеводов 1 : 1 : 4. В пожилом возрасте, а также при малой физической нагрузке и занятости умственным трудом потребность в жире снижается.

Недостаточное поступление жира с пищей вызывает разнообразные нарушения обменных процессов, а также становится причиной развития авитаминозов жирорастворимых витаминов (поскольку для их всасывания необходим жир) и снижения количества эссенциальных жирных кислот. Оно может возникать при нарушении переваривания и всасывания липидов по причине недостаточного синтеза липолитических ферментов в пищевари-

тельном тракте и секреции желчи. Нарушения жирового обмена отмечаются и при недостатке в организме липотропных веществ типа холина, метионина, витамина F (фактора F), которые предохраняют печень от повышенного отложения жира путем участия в синтезе фосфолипидов. Следствием нарушения жирового обмена является развитие ожирения — болезни современной цивилизации. Сегодня в большинстве развитых стран более 50 % населения страдают от этого заболевания. Ожирение — патология, характеризующаяся повышенным отложением жира во всем организме.

Проблема ожирения — проблема долголетия, так как люди с избыточной массой тела живут в среднем на 7 лет меньше; смертность среди них в 3—4 раза выше из-за, как правило, сопутствующих сердечно-сосудистых заболеваний, сахарного диабета и рака.

Профилактика и лечение заболевания связаны с диетой, основанной на снижении калорийности пищевых рационов за счет углеводов при общем нормальном содержании и сочетании основных пищевых веществ: белков, жиров, витаминов и минеральных веществ.

Значительный интерес представляют нарушения обмена холестерина. Причиной гипохолестеринемии является нарушение равновесия между количеством распавшегося и синтезированного холестерина в организме. С пищей при нормальной диете его поступает около 0,2—0,5 г/сут, и это количество практически не влияет на уровень холестерина в организме. Считают, что основная роль, по-видимому, принадлежит эндогенному холестерину, количество которого в организме достигает 0,8—1,5 г в сутки. Отмечено, что увеличение его содержания наблюдается при избыточном потреблении жиров и углеводов и нарушении процессов использования ацетил-КоА. При избытке холестерина развиваются различные атеросклерозы. Лечение направлено на нормализацию жирового обмена и торможение эндогенного синтеза холестерина в организме. Вместе с тем безусловным фактором профилактики атеросклерозов выступают правильное питание и дозированное употребление в пищу продуктов с высоким содержанием холестерина и жиров. По этой причине большинство современных продуктов питания снабжены информацией о массовой доле холестерина.

В настоящее время знание химии пищевых липидов значительно продвинулось. Появились новые, более подробные и точные сведения об их физиологическом значении и, как следствие, получили развитие медико-биологические аспекты жирового питания.

В настоящее время установлено, что общее содержание жиров в рационе рекомендуется поддерживать на уровне 30—35 % энергетической ценности рациона, в массовом выражении это в среднем 107 г. Это количество может несколько изменяться за счет углеводов. Высокое содержание животных жиров нежелательно, поскольку при избытке насыщенных жирных кислот нарушается об-

мен липидов, повышается уровень холестерина в крови, увеличивается риск развития атеросклероза, ожирения, желчнокаменной болезни. Важно иметь информацию о качественном составе ненасыщенных жирных кислот в липидах (например, о содержании моно- и полиненасыщенных жирных кислот). К тому же полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК), не синтезируемые в организме человека, относят к незаменимым (линолевая, линоленовая, арахидоновая). Арахидоновая кислота образуется в организме из линолевой при участии витамина B_6. Линолевая образует и другие ПНЖК. По расположению первой двойной связи относительно метильной группы в молекуле ПНЖК относят к группам омега-6 (линолевая, γ-линоленовая, арахидоновая) и омега-3 (α-линоленовая, эйкозапентаеновая, докозагексаеновая). Установлена четкая обратная взаимосвязь между суточным потреблением омега-3 жирных кислот и степенью атеросклеротических поражений коронарных сосудов. При этом чем больше омега-3 содержится в тканях организма, тем меньше проявлений атеросклероза. Жирные кислоты омега-3 снижают уровень триглицеридов в сыворотке крови, уменьшают риск образования тромбов в сосудах, способствуют синтезу простагландинов, поддерживающих иммунный статус организма, и необходимы для нормальной функции надпочечников и щитовидной железы.

Кислоты омега-3 содержатся в жире рыб, льняном и соевом маслах, в масле грецкого ореха; источником жиров омега-6 служат подсолнечное, кукурузное и сафлоровое масла. Очень важно поддерживать оптимальный уровень соотношения между омега-3 и омега-6 жирными кислотами. Рекомендуемое соотношение в рационе омега-6: омега-3 составляет для здорового человека 10 : 1, для лечебного питания — от 3 : 1 до 5 : 1.

Основная биологическая роль ПНЖК, как было подчеркнуто выше, связана со структурно-функциональной организацией клеточных мембран, биосинтезом эйкозаноидов — медиаторов реакций метаболизма. Именно поэтому ПНЖК причисляют к витаминам (витамин F). Их значение трудно переоценить.

Наибольшей биологической активностью обладает арахидоновая кислота. Ее основным источником выступает подсолнечное масло (60 %). Содержание арахидоновой кислоты в пищевых продуктах незначительно и составляет (%): в мозге 0,5; яйцах 0,1; свиной печени 0,3; сердце 0,2; оптимальная потребность составляет 10 г в сутки, минимальная — 2—6 г. Среднее содержание ПНЖК в рационе в пересчете на линолевую кислоту должно составлять 4—6 % общей калорийности пищи. Избыток ПНЖК, как и недостаток, отрицательно сказывается на здоровье человека.

Важное значение в питании имеют и фосфолипиды. Напомним, что они также входят в состав мембран клеток человеческого организма и участвуют в липидном обмене, способствуя перевариванию и правильному обмену жиров, в частности их транспорту из печени

в другие участки организма. Недостаток фосфатидов в рационе приводит к накоплению жира в печени, к ее ожирению, а затем и к циррозу. Фосфатиды участвуют в регуляции обмена веществ, построении структуры нервной ткани, клеток печени, мозга. Снижают уровень холестерина в крови и препятствуют его отложению в стенках кровеносных сосудов, что является важнейшей профилактической мерой в отношении развития атеросклероза и сопутствующих ему сердечно-сосудистых заболеваний. Суточная потребность здорового взрослого человека в фосфатидах составляет 5—10 г.

Наиболее распространенный в пищевых продуктах фосфолипид — лецитин, содержание которого составляет (%): в яйцах 3,4; нерафинированном растительном масле 1—2; сырах 0,5—1,1; мясе 0,8; птице 0,5—2,5; зерне и бобовых 0,3—0,9. Он присутствует во всех клетках человеческого организма. За счет содержания метильных групп активно проявляет себя в липидном обмене, в частности предотвращает жировое перерождение печени, обеспечивает нормальное функционирование нервной ткани, повышает умственную работоспособность, положительно влияет на сексуальную активность, способствует снижению уровня холестерина в крови.

Из стеролов кроме холестерина в генетическом плане наиболее известен β-ситостерин, основным источником которого служит растительное масло. Обладает способностью образовывать с холестерином нерастворимые комплексы, что препятствует всасыванию холестерина и снижает его уровень в крови.

Следует придерживаться рекомендаций по ограничению содержания холестерина в рационах — в среднем не более 500 мг в сутки. Больше всего холестерина содержится (%): в яйцах 0,57; сливочном масле 0,17—0,27; печени 0,13—0,27; мясе 0,06—1,00; рыбе до 0,3.

Вместе с тем заметим, что характеристика основных пищевых липидов требует присутствия растительных и животных жиров в рационах, так как они в равной степени необходимы человеку. Животные жиры — единственный источник витаминов A и D, растительные — витаминов E и β-каротина. Нарушение требований к уровню и качеству липидов вызывает ряд специфических заболеваний. Как уже отмечалось, по рекомендациям специалистов в питании следует соблюдать соотношение животных и растительных жиров 70 и 30 %, а для жирных кислот: 10 % насыщенных, 30 % полиненасыщенных, 60 % мононенасыщенных.

Современные сведения о химии пищевых липидов и их влиянии на биологические функции организма во многом изменили взгляды на структуру питания, в частности, доказали обязательное содержание липидных компонентов в рационах и отрицают безжировые диеты. Ученые и специалисты Института питания РАМН рекомендуют применять оценку адекватности жирового компонента рациона по специальной методике на основании расчета так называемого *коэффициента эффективности метаболиза-*

ции эссенциальных жирных кислот (КЭМ). Этот коэффициент отражает отношение количества арахидоновой кислоты как главного представителя полиненасыщенных жирных кислот в мембранных липидах к сумме других ненасыщенных жирных кислот. Оценка качества липидных компонентов пищевых рационов широко используется при профилактике и лечении ряда заболеваний, включая ожирение, сердечно-сосудистые и др.

7.4. РОЛЬ ЛИПИДОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Пищевые продукты, содержащие 70 % и более триацилглицеринов, называют *жировыми*. Они представляют собой выделенные и очищенные резервные липиды. Современная промышленность выпускает жировые продукты, которые по своему происхождению делятся на растительные, животные, смешанные (комбинированные) и искусственные. Их получают путем соответствующей промышленной переработки сырья.

Растительные жиры. К жировым продуктам растительного происхождения относят *масла*, на 95—97 % состоящие из триацилглицеринов и небольшого количества сопутствующих веществ (фосфатидов, токоферолов, стероидов, пигментов). Масла получают из семян и плодов высокомасличных культурных растений (подсолнечное, хлопковое, льняное, конопляное, соевое, оливковое, кукурузное и другие масла). Сопутствующие вещества масла повышают его биологическую ценность, стойкость при хранении, обусловливают ароматические и вкусовые особенности, окраску. Их содержание колеблется в зависимости от природных факторов, условий выращивания, уборки, хранения, способов тепловой обработки и принятой технологии в целом.

Масличные семена и продукты их переработки содержат кроме масла и белка, являющегося побочным продуктом переработки, богатейший комплекс биологически активных соединений, в том числе витаминной и провитаминной природы. Они исключительно богаты жирорастворимыми витаминами и провитаминами — токоферолами, стероидами и каротиноидами, в их составе много водорастворимых витаминов — тиамина, рибофлавина, пиридоксина, биотина, фолиевой кислоты, пантотеновой кислоты, инозита, аскорбиновой кислоты и др. Богат и разнообразен фосфолипидный комплекс масличных семян — в его составе фосфатидилхолины, фосфатидилэтаноламины, фосфатидилсерины, инозитфосфатиды, фосфатидные кислоты и их соли. К тому же растительные источники жиров содержат уникальный набор макро-, микро- и ультрамикроэлементов, суммарное содержание которых почти в два раза превышает их количество в семенах других культур. Плодовые и семенные оболочки масличных семян служат сырьем для получения растительных восков и других веществ. Та-

ким образом, масличные культуры — ценный источник для получения разнообразных пищевых веществ и поэтому должны подвергаться комплексной переработке с максимальным использованием всех полезных человеку веществ.

В зависимости от вида растения липиды накапливаются главным образом в семенах и плодах, в эндосперме и семядолях. Например, основными маслосодержащими тканями в арахисе, льне, подсолнечнике, хлопчатнике являются семядоли, в клещевине, кориандре, пальме — эндосперм, а в сое — семядоли и эндосперм. Покровные ткани защищают зародыш и эндосперм семян от неблагоприятных внешних воздействий (механических повреждений, высыхания, перегрева, переохлаждения, лучистой энергии, проникновения чужеродных организмов и т. д.). Они состоят главным образом из восков, белков и других веществ.

В. Г. Щербаковым и В. Г. Лобановым на примере зародыша ядра подсолнечника установлено, что масло в растительных клетках физиологически зрелых семян распределено в виде липидных гранул (сферосом), плотно заполняющих весь свободный объем клетки между органоидами клетки (рис. 115). Несмотря на тесное примыкание липидных гранул друг к другу, они не сливаются, между ними всегда видна тонкая граница, свидетельствующая о замкнутом объеме, который занимает каждая отдельная липидная гранула — сферосома.

Для наиболее важных растительных масел: подсолнечного, хлопкового, льняного, соевого, арахисового характерно преобладание жирных кислот с 18 углеродными атомами, составляющими более 95 % всей суммы жирных кислот. Лишь масла семейства капустных (горчичное, рапсовое) наряду с кислотами C_{18} содержат кислоты C_{20} и C_{22}, присутствие которых в пищевых маслах нежелательно, а масла экзотических растений содержат жирные кислоты C_{14} и C_{16}. Двойных связей в молекулярной цепи жирных кислот масличных растений обычно не бывает более трех, и их число тем меньше, чем короче углеродная цепь.

В растительных маслах могут содержаться также и однокислотные триацилглицерины, однако их немного. Исключением являются масла, в которых одна из кислот является специфической или преобладающей. Так, например, в оливковом масле содержится до 80 % олеиновой кислоты, в касторовом — до 80 % рицинолевой кислоты, в тунговом — примерно столько же элеостеариновой кислоты.

В воде растительные масла практически нерастворимы. Они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях. Масла легче воды. Их плотность находится в пределах от 900 до 980 кг/м^3 при температуре 15 °С. Показатель преломления (коэффициент рефракции) у большинства масел составляет 1,44—1,48. Чем выше содержание непредельных жирных кислот, тем выше этот показатель. Температура застывания жидких растительных масел обычно находится в области отрицательных температур. Ра-

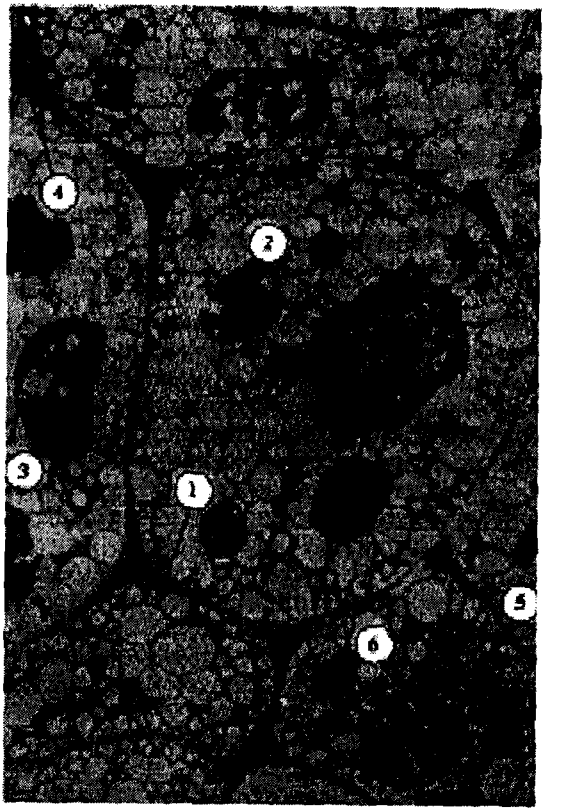


Рис. 115. Локализация липидов в клетках семян подсолнечника:

1 — клеточные стенки; *2* — липидные включения; *3* — алейроновые зерна; *4* — межклеточны
5 — ядро; *6* — ядрышко

стительные масла способны растворять газы, сорбировать летуч вещества и эфирные масла. С повышением температуры эта сп собность усиливается. Растительные масла вследствие высок молекулярной массы составляющих их триацилглицеринов нел тучи даже при значительном вакууме. При температуре масел б лее 240—250 °С они интенсивно разлагаются с образованием лет чих продуктов термического распада.

По содержанию липидов масличные семена условно подразд ляют на три группы:

низкомасличные — масличность (массовая доля липидов) 15 35 %; в ядре на 1 г нелипидной части приходится 0,18—0,5 масла;

среднемасличные — масличность 36—55 %; в ядре на 1 г нел пидной части приходится 0,55—0,82 г масла;

высокомасличные — масличность 56—75 %; в ядре на 1 г нелипидной части приходится 0,83—3,0 г масла и более.

Некоторые данные о содержащихся в растениях липидах приведены в табл. 70.

Состав *восков* масличных растений достаточно сложен и еще для многих видов окончательно не выяснен. Воски обнаружены в плодовых и семенных оболочках всех масличных растений. Содержание восков относительно невелико и неравномерно. Так, в семянке подсолнечника содержание восков составляет 1,2—1,3 % массы, в том числе в плодовой оболочке — до 83 % от общего содержания восков, в семенной оболочке — до 16 %, в зародыше и эндосперме — до 1 %. Присутствие восков снижает качество масел, поскольку отрицательно влияет на такой показатель, как прозрачность.

70. Растительное масличное сырье

Растение	Сырье	Содержание липидов, %	Растение	Сырье	Содержание липидов, %
Абрикос	Ядро	34—45	Мак	Семена	40—57
	Косточки	24—30			
Арахис	Ядро	54—61	Маслина	Мякоть плода	23—49
	Косточки	12—45			
Арбузы	Семена	12—45	Миндаль	Ядро	40—64
Виноград	Косточки	10—15	Пальма масличная	Мякоть плода	46—67
				Ядро плода	45—54
Вишня	»	20—30	Перилла	Семена	46—48
Горчица	Семена	25—49	Персик	Ядро и косточки	35—46
Грецкий орех	Ядро ореха	55—63	Подсолнечник	Семянка	33—57
Какао	Бобы	49—57	Пшеница	Зародыш	7—8
Катальпа	Семена	28—30			
Кедр	Ядро ореха	26—28	Рапс	Семена	38—45
Кешью	То же	38—48	Рис	Отруби	8—18
Клещевина	Семена	25—59	Рыжик	Семена	28—44
Кокосовая пальма	Копра	65—72	Сафлор	»	25—37
Конопля	Семена	30—38	Слива	Ядро и косточки	30—60
Кориандр	»	17—25	Соя	Семена	14—25
Крамбе	»	34—38	Сурепка	»	29—48
Кукуруза	Зародыш	18—50	Табак	»	34—46
Кунжут	Семена	52—65	Тунг	Ядро плода	48—66
Лавр	Мякоть плода	25—55	Тыква	Семена	20—40
Лен	Семена	27—47	Хлопчатник	»	19—29
Лялеманция	»	29—33	Чай	»	18—20

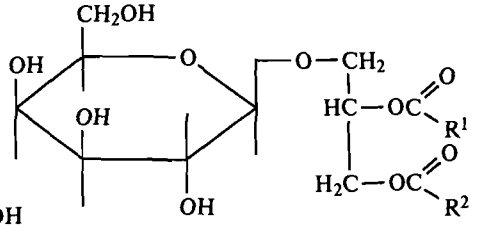
Общее содержание диольных липидов в составе растительных масел невелико: 0,2—0,5 % от общей суммы липидов. Их содержание возрастает в период созревания семян.

Фосфолипиды — важный компонент комплекса липидов растений. Они отличаются от триацилглицеринов тем, что состав жирных кислот характеризуется большей степенью ненасыщенности. Например, основное различие жирокислотного состава триацилглицеринов и фосфолипидов ядра подсолнечника заключается в более высоком содержании (в два раза) пальмитиновой кислоты в последних. Содержание пальмитиновой кислоты $C_{16:0}$ в фосфатидилинозитах составляет еще бóльшую часть (34 %), более чем в 5 раз превышая содержание этой кислоты в масле. Высоким содержанием $C_{16:0}$ отличаются также фосфатидные кислоты (21 %). Почти в 2 раза выше содержание стеариновой кислоты $C_{18:0}$ в фосфолипидах: 10,4—10,9 % против 4,3—4,6 % в триацилглицеринах. Суммарное содержание ненасыщенных кислот почти в 2 раза выше в фосфолипидах, а содержание насыщенных кислот на $\frac{1}{3}$ ниже по сравнению с триацилглицеринами, то же отмечено и для других масличных культур. Содержание фосфолипидов в масличных семенах колеблется в зависимости от вида (мас. %): соя 1,6—2,0; хлопчатник 1,7—1,8; лен 0,5—0,7; подсолнечник 0,7—0,8; клещевина 0,25—0,30. Однако оно подвержено значительным колебаниям в зависимости от условий и способа получения масла.

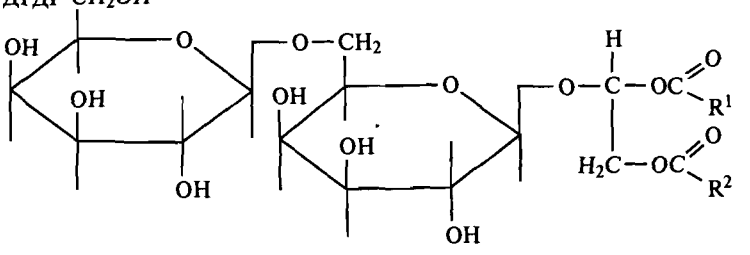
Гликолипиды в растениях достаточно разнообразны, однако детально не изучены.

В клетках растений обнаружены гликозилдиацилглицерины — соединения, у которых моно-, ди- или трисахариды соединены гликозидной связью с гидроксильной группой диацилглицеринов. Сюда относятся моногалактозилдиацилглицерины (МГДГ) и дигалактозилдиацилглицерины (ДГДГ):

МГДГ

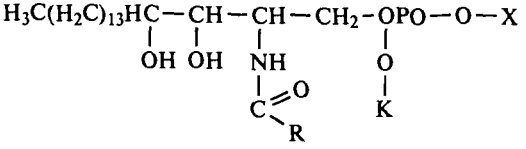


ДГДГ



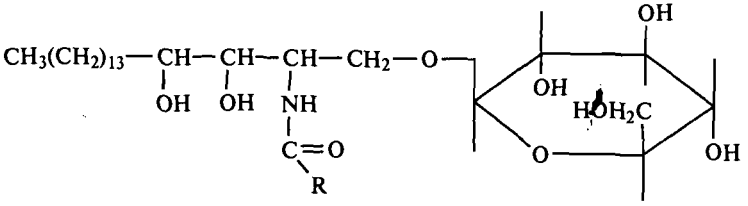
К диацилглицериновой части молекулы гликолипидов присоединена, как правило, линоленовая кислота ($C_{18:3}$). Эти соединения обнаружены в липидах овса, кукурузы, пшеницы, а также в семенах трав.

В растениях обнаружены *фитогликолипиды*, представляющие собой N-ацетилфитосфингозилфосфатидилинозиты, связанные гликозидной связью со сложными олигосахаридами:



где X (производные галактозы, арабинозы, фруктозы): инозит-О-манноза, глюкуроновая кислота, глюкозамин.

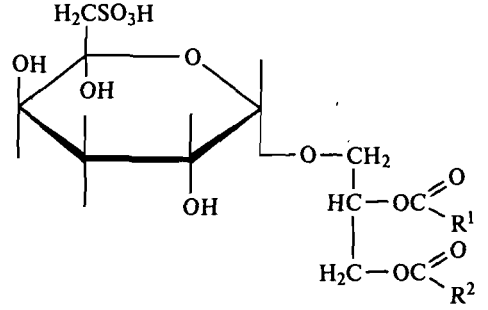
Цереброзиды растений — группа близких по строению соединений:



где R — гидроксипальмитоил, гидроксистеароил, гидроксибегеноил или гидроксилигноцерил.

Гликолипиды растений имеют выраженную полярность. Гидрофобная часть молекул образована жирными кислотами с большим числом атомов углерода.

В хлоропластах многих растений обнаружены липиды, представляющие собой сульфаты гликозилдиацилглицерина, — *сульфолипиды*:

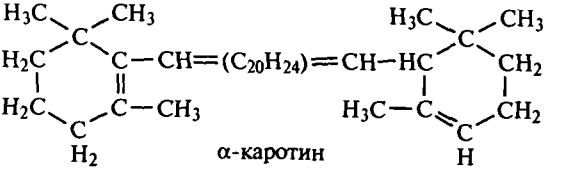


К *неомыляемым липидам* растительного происхождения относят соединения двух типов: *стероиды* и *терпены*. Они имеют одинако-

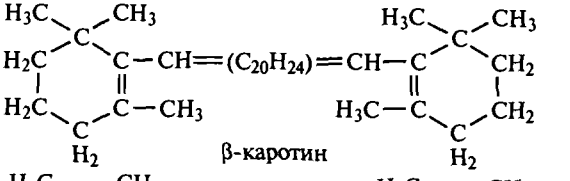
вые структурные фрагменты — пятиуглеродные блоки. В них также обнаруживаются спирты витаминов A, D, E. Общее содержание неомыляемых липидов в масличных семенах и маслах колеблется в зависимости от сортовых особенностей, условий выращивания растений, способа извлечения масла из семян. Их среднее содержание составляет (мас. %): подсолнечник 0,83—1,03; лен 0,96—0,97; арахис 0,52—0,62; кунжут 2,50—2,82; горчица белая 1,04; соя 0,70; клещевина 0,39.

Каротиноиды и хлорофиллы — наиболее изученные соединения, определяющие окраску природных масел; они являются производными изопрена или содержат в своем составе изопреновые группировки.

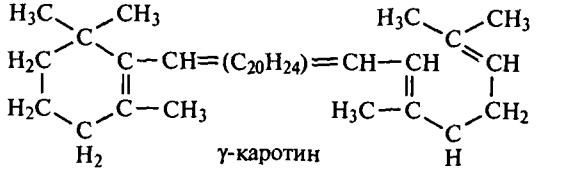
Группа *каротиноидов* представлена 65—75 природными пигментами, которые имеют цвет от светло-желтого до темно-красного. Они подразделяются на углеводороды и спирты. Углеводороды — каротины $C_{40}H_{56}$ — находятся в растительных маслах в виде смеси α-, β- и γ-каротинов:



α-каротин



β-каротин



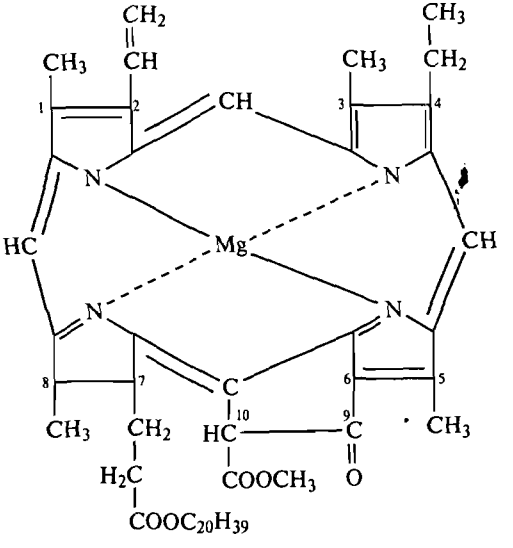
γ-каротин

Спирты-*ксантофиллы* (дигидроксикаротины) $C_{40}H_{56}O_2$ содержат две карбоксильные группы. Как и каротины, они образуют несколько изомеров. Из них наиболее изучен желтый пигмент (для зерен кукурузы — зеаксантин, для соевого масла — фукоксантин, тароксантин и лютеин).

Хлорофиллы высших растений представляют собой смесь двух близких по строению соединений: хлорофилла *a* ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) — сине-черного вещества с температурой плавления 117—120 °С и хлорофилла *b* ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$) — желто-зеленого вещества с температурой плавления 86—92 °С. Соотношение их в растительных тканях 3:1.

Хлорофиллы содержат четыре соединенных между собой замещенных пиррольных кольца, которые образуют порфириновое ядро, координационно связанное с ионом Mg^{2+}. Хлорофилл *a* отличается от хлорофилла *b* тем, что у него одно из пиррольных колец находится в восстановленной форме (в положении 3 вместо $-CHO$ стоит группа $-CH_3$).

Хлорофиллы — воскообразные вещества, хорошо растворимые в ацетоне, спирте и растительных маслах. Растворимость хлорофиллов в растительных маслах и органических растворителях обусловлена тем, что хлорофилл имеет длинную гидрофобную терпеноидную боковую цепь, которая представляет собой остаток спирта фитола, связанный сложноэфирной связью с остатком пропионовой кислоты.



хлорофилл *a*

Недозревшие масличные семена содержат значительное количество хлорофиллов. Затем, по мере созревания семян, хлорофиллы исчезают и в зрелых семенах присутствуют в виде следов.

Присутствие хлорофилла и его видоизменений в растительных маслах следует считать нежелательным. Установлено, что присутствие хлорофилла инициирует окислительные процессы и масло оказывается нестойким при хранении.

В растительных клетках стероиды присутствуют большей частью в виде следов, за исключением одного класса стероидов — стеролов. *Стеролы* (стерины) содержат спиртовую гидроксильную группу при С-3 и очень разветвленную алифатическую цепь из восьми и более атомов углерода при С-17. Чаще всего они встречаются в виде эфиров жирных кислот.

В составе неомыляемых липидов важнейших масличных рас ний — арахиса, рапса, сои, подсолнечника, кунжута — наибо полно представлены β-*ситостерины*. Они составляют у больш ства растений свыше половины стерольной фракции семян. П мерно ⅓ стерольной фракции семян составляют стигмастери кампестерин.

Содержание стерольной фракции в растительных маслах р личных культур приведено ниже (% от массы масла):

Арахис	0,25
Клещевина	0,5
Кунжут	0,6
Лен	0,4
Рапс	0,7—0,8
Соя	0,35
Хлопчатник	до 1,6

В масличных семенах всегда присутствуют жирорастворим витамины A, D, E, K в активной и неактивной форме (в виде пр витаминов). Их общей особенностью кроме растворимости в ма лах является то, что они построены из изопреновых остатков.

Растения содержат витамин А в виде α-, β-, γ-каротинов — пр витаминов, которые в организме млекопитающих превращаются витамин А.

Витамин Е представлен в масличных семенах и растительны маслах в виде токоферолов. В отличие от витаминов группы А, с держащихся в маслах в неактивной форме в виде каротиноидо витамин Е (токоферолы) в растительных маслах находится в а тивной витаминной форме в виде смеси токоферолов, различа щихся количеством и положением метильных групп, биологиче кой и антиокислительной активностью. Наибольшей биологиче кой (витаминной) активностью обладает α-токоферол. Наибол сильно выражены антиокислительные свойства у γ- и δ-токоф ролов.

Содержание остальных групп токоферолов в масле относител но невелико и изменяется в зависимости от сортовых особенно тей семян, из которых получено масло (табл. 71).

71. Содержание токоферолов в маслах различных культур

Культура	мг на 100 г	% от общего содержания		
		α	γ	δ
Подсолнечник	48,8—51,0	92,2—100,0	—	7,8
Хлопчатник	81	58,0—43,9	42,0—56,1	—
Арахис	195	35,5	64,5	—
Сурепица	56	27,0	73,0	—
Кукурузные зародыши	91—86	6,0—11,0	93,0—89,0	—
Горчица	32	26,8	55,0	18,2

Продолжение

Культура	мг на 100 г	% от общего содержания		
		α	γ	δ
Соя	83	15,0	51,0	34,0
Кунжут	64	37,6	37,6	24,8
Лен	19,6	38,8	30,6	30,6
Оливки	17,2	44,2	27,9	27,9

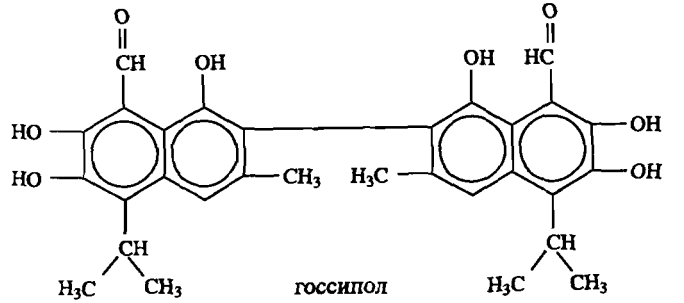
Общее содержание токоферолов в семенах различных масличных культур приведено в табл. 72.

72. Содержание токоферолов в семенах различных культур, %

Культура	Всего	α	γ	δ
Арахис	0,086	0,013	0,014	0,007
Подсолнечник	0,087—0,148	—	—	—
Соя	0,168	0,020	0,098	0,050
Хлопчатник	0,086	0,041	0,036	0,009

Витамины группы К по химической природе представляют собой производные нафтохинона. В зеленых листьях многих растений содержатся значительные количества витамина K_1, что позволяет допустить возможность извлечения его маслом при переработке масличных семян, содержащих растительные примеси.

В семенах некоторых масличных культур, например хлопка, содержится смесь очень близких по строению пигментов, растворимых в жирах и органических растворителях, важнейшим из которых является *госсипол*:



госсипол

Их суммарное количество и состав значительно варьируют в зависимости от вида, сорта, степени зрелости, условий хранения и методов извлечения масла (для хлопкового семени от 0,002 до 6,64 %).

Установлено, что госсипол обладает антимикробным действием. В процессе технологической обработки хлопковых семян происходят многочисленные превращения госсипола: он взаимодей-

ствует со свободными аминокислотами, белковыми веществами, фосфолипидами, диеновыми жирными кислотами. В результате разнообразных превращений с образованием специфических продуктов из госсипола образуются вещества, придающие маслу окраску от темно-желтой до коричневой с темно-бурым оттенком.

Вместе с тем госсипол и его производные являются клеточным, сосудистым и нервным ядом. Вследствие хорошей растворимости в липидах госсипол накапливается в нервных клетках, ингибирует ферментные системы, например полифенолоксидазу. Отравлению госсиполом подвержены все виды животных. Содержание свободного госсипола до 0,02 % в шротах является безвредным для животных, от 0,02 до 0,05 % вызывает слабое отравление, а содержание от 0,15 до 0,20 % может вызвать гибель животных. Токсичность госсипола остается высокой и при его связывании с белками в процессе тепло- и влагообработки и прессования.

В маслах обнаруживается фракция *полициклических ароматических углеводородов* (ПАУ), представляющих собой систему конденсированных ядер и являющихся канцерогенными веществами. Чаще всего в растительных маслах (сырое подсолнечное, хлопковое, соевое) обнаруживается 3,4-бензопирен, содержание которого колеблется в интервале 1—5 мкг/кг. Одним из наиболее вероятных путей попадания ПАУ в масличные семена считают сушку масличных семян, когда высушиваемые семена контактируют с продуктами неполного сгорания топлива; их источником может быть также окружающая среда — воздух, вода, почва. В технологическом процессе получения масла следует в связи с этим предусмотреть полное рафинирование и дезодорирование.

В аспекте рационального использования ресурсов, обеспечения экологичности производств и максимального получения полезных, особенно биологически ценных компонентов, весьма важна *максимальная переработка вторичных продуктов и отходов перерабатывающих производств.* Наибольшее значение по обьему представляют зародыши и отруби зерна злаковых культур, а также маслосодержащие отходы консервного эфирно-масличного, винодельческого, табачного, чайного и других производств. Они представляют существенный дополнительный источник для выработки растительных масел и отдельных ингредиентов, потребность в которых с каждым годом растет.

Способы получения масличных отходов на пищевых предприятиях разнообразны. Они варьируют в зависимости от особенностей основной технологии и, как правило, в той или иной степени сопровождаются повреждением клеточной структуры семян. В то же время в масличных отходах находится много масла, а их невысокая стоимость делает перспективной переработку маслосодержащих отходов пищевых производств.

В целях выработки непрогоркающей, стойкой при хранении муки из пшеницы и ржи зародыши отделяют в виде отрубей. При

этом в них попадают эндосперм и оболочки. В то же время в злаковых зародыши богаты липидами (в пшенице 10—17 %, ржи 11—13 %, рисе 24—25 %, просе до 27 %, кукурузе 30—48 % при соответственном выходе 2, 2, 8—16, 1,5 и 12 %). Весьма интересен и качественный состав липидов зерновых культур (табл. 73).

73. Химический состав липидов зерновых культур

Культура	Сумма липидов, %	Ненасыщенные жирные кислоты, % суммы		Фосфолипиды (в зерне), %	Каротиноиды в липидах, мг/100 г	Токоферолы в липидах, мг/100 г
		всего	$C_{18:2}$			
Пшеница	2,63	83,7	64,4	0,54	6,3	217,6
Рожь	2,54	86,9	62,8	0,60	18,4	292,1
Кукуруза	5,64	85,9	56,0	0,89	9,2	201,1
Рис	2,96	78,6	40,7	0,20	1,9	145,0
Овес	6,32	80,6	40,5	0,37	1,6	41,0
Просо	4,56	92,4	64,6	0,33	13,5	65,0
Гречиха	3,75	80,1	38,8	0,93	9,8	258,8

При этом обращает на себя внимание качественный состав фосфолипидной фракции (табл. 74) маслосодержащих отходов зерновых культур.

74. Состав фосфолипидов маслосодержащих отходов зерновых культур, % к общему содержанию фосфора

Зародыши зерновых культур	Фосфатидилхолины	Фосфатидилэтаноламины	Фосфатидилинозиты	Фосфатидилсерины	Лизофосфатидилхолины	Фосфатидные кислоты	Гликофосфатидилинозиты	Неидентифицированные
Пшеница	25,4	19,2	14,0	8,3	7,2	25,9	0	0
Рожь	35,9	18,1	14,7	10,7	4,7	13,4	2,6	0
Кукуруза	21,1	29,6	22,6	0	0	19,5	0	0
Рис	22,1	21,9	17,1	0	9,6	23,0	6,3	0
Овес	30,0	9,4	10,4	0	19,1	18,0	0	13,1
Гречиха	25,9	20,7	21,3	0	18,2	13,7	0	0

Содержание общих липидов в отрубях зерновых культур: пшеницы 5—12 %, риса 8—18, проса 10—24 %.

Липидный состав масел, извлекаемых из отходов переработки зерновых культур, близок к липидам плодовых и семенных оболочек масличных растений.

Масло возможно получать и из отходов эфиромасличного производства, например при переработке кориандра. После извлечения эфирного масла в отходах производства содержится 11,3—20,0 % липидов. Жирное кориандровое масло зеленовато-коричневого или темно-коричневого цвета, с приятным запахом; осво-

божденное от следов эфирного масла, имеет приятный вкус, свойственный пищевому маслу.

В качестве отходов консервного производства получают косточки при переработке абрикосов, персиков, слив, вишни, миндаля, которые также могут служить источником высокоценных липидов (табл. 75).

75. Жирнокислотный состав триацилглицеринов плодовых косточек, % от суммы

Жирные кислоты	Слива	Абрикос	Миндаль	Персик	Вишня
$C_{8:0}$	—	—	—	0,38	0,74
$C_{10:0}$	—	0,48	0,24	0,23	0,49
$C_{13:0}$	—	—	—	—	0,24
$C_{14:0}$	Следы	—	—	1,19	0,46
$C_{16:0}$	6,86	6,33	7,10	8,64	6,59
$C_{16:1}$	1,57	1,27	1,20	1,16	1,57
$C_{16:2}$	—	—	—	—	1,21
$C_{18:0}$	1,48	1,79	1,81	2,10	1,90
$C_{18:1}$	62,18	66,93	62,08	61,14	43,78
$C_{18:2}$	27,91	23,20	27,57	26,16	41,09
$C_{18:3} + C_{20:0}$	—	—	—	—	1,64

Не менее важным источником липидов являются семена, например винограда, томатов, арбуза, чая и табака.

При переработке винограда в виноделии формируется 20—23 % массы выжимок. Виноградное масло получают как из выжимок, так и из семян, в которых соответственно 5,5—9,0 и 15—20 % липидов. Виноградное масло, полученное из выжимок, отличается повышенной кислотностью, высоким содержанием нежировых веществ и очень темной окраской, в связи с чем его используют на технические цели.

Масло более высокого качества получают из семян. При этом липиды масла характеризуются следующим жирнокислотным составом:

$C_{8:0}$	0,52	$C_{16:1}$	0,91
$C_{10:0}$	0,22	$C_{16:2}$	0,60
$C_{13:0}$	0,32	$C_{18:0}$	5,40
$C_{14:0}$	0,65	$C_{18:1}$	23,98
$C_{16:0}$	9,61	$C_{18:2}$	55,73

Масличность семян томатов в среднем составляет 25—26 %. Из томатных семян получают масло от светло-желтого до темно-коричневого цвета. В нем содержится 0,8—1,0 % фосфолипидов, 112—150 мг/100 г токоферолов, до 1 % каротиноидов, 0,8—1,88 % других неомыляемых липидов.

В семенах томатов содержится 21—32 % липидов. При этом масличность ядра достигает 51 %, лузги — до 9,4 %. Жирнокислотный состав триацилглицеринов (%):

$C_{14:0}$	0,29
$C_{16:0}$	16,27
$C_{18:0}$	7,60
$C_{18:1}$	23,12
$C_{18:2}$	52,72

В семенах табака 34—37 % липидов, а чая — 18—20 %. Из них возможно вырабатывать масла, которые используют для пищевых, фармацевтических и технических целей в зависимости от способа очистки. В триацилглицеринах табачного масла 15—20 % жирных кислот, а в чайном масле 7—11 % с преобладанием моно- и полиненасыщенных жирных кислот.

Большое значение и практический интерес в разработке липидов с высокой биологической активностью представляют *фузы* — отходы масложирового производства, формирующиеся в процессе очистки жиров после их извлечения из сырья. Фузы представляют собой концентрат фосфолипидов, в частности лецитинов. В настоящее время на основе фузы вырабатывают препараты лецитинов различного назначения.

Животные жиры. Источником жиров животного происхождения служат ткани животных (твердые и мягкотные), молоко, ткани рыб.

Жиросодержащие ткани образуются при первичной обработке скота и мяса. *Жир-сырец* формируется из жировой ткани и разделяется на 1—2 группы в зависимости от анатомического участка, особенностей извлечения и подготовки к переработке, а также от жирокислотного состава липидов.

В зависимости от вида сельскохозяйственных животных животный жир-сырец делят на говяжий, бараний, свиной. К мягкотному жиру-сырцу относят сальник, околопочечный, брыжеечный, щуповый, подкожный, средостенный (с ливера), свежий курдюк, жировую обрезь от зачистки туш, жировую обрезь, получаемую в колбасном и консервных производствах, обрезь при обрядке и мездрении шкур, кишечный жир и т. д.

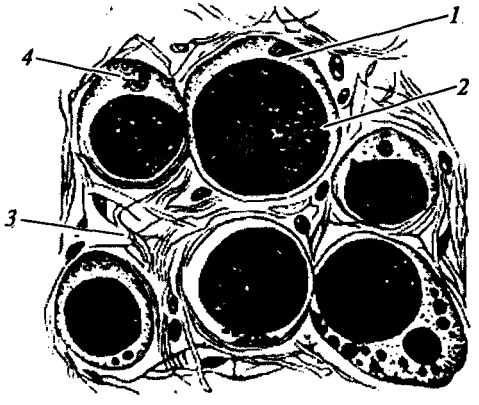


Рис. 116. Жировая ткань:

1 — жировая клетка; *2* — жировые капли; *3* — межклеточное основное вещество; *4* — ядро

Разновидности жира-сырца представляют собой специализированную ткань (рис. 116).

Жировая ткань — это рыхлая соединительная ткань, состоящая из жировых клеток и белковых волокон. Жировые капли в клетках представляют собой эмульсию жира в водной среде. В них в основном располагается нейтральный жир. Количество жировых клеток и общее количество жира в них колеблется в широких пределах. При голодании животного количество жира в клетках уменьшается, а при обильном питании увеличивается, причем в этот период возрастает и общее число жировых клеток. При этом чем выше упитанность животного, тем больше величина жировых клеток. Содержание специфических балластных тканей варьирует в жировых тканях в зависимости от анатомического участка. Например, спинная жировая ткань у свиней содержит остатки подкожной мышечной ткани, а также волосяные луковицы и даже волосяные сумки. Брыжеечный жир-сырец крупного рогатого скота и свиней характеризуется наличием лимфатических узелков, околопочечный жир окружен мочеточниками. Кроме липидов в жировой ткани обнаруживаются соединительнотканные белки — коллаген, эластин, ретикулин, придающие прочность, относительное содержание их в жировой ткани тем выше, чем ниже упитанность животного.

Качественная характеристика вырабатываемого жира зависит от вида, возраста, пола животных, а также кормовых рационов, мест отложения и глубины залегания жира в туше, условий содержания скота, его физиологического состояния. В зависимости от этого жир-сырец имеет различные теплофизические характеристики.

Средние данные о химическом составе жира-сырца (по М. Л. Файвишевскому) представлены в табл. 76.

76. Содержание основных компонентов в жире-сырце от разных животных, %

Скот	Вода	Жир	Белок	Минеральные вещества
Крупный рогатый	9,45—9,96	88,6—88,9	1,16—1,62	0,35
Мелкий рогатый	10,5	87,9	1,6	—
Свиньи	6,4	92,2	1,35	0,05

Жир-сырец в зависимости от вида животных характеризуется разными органолептическими показателями. Жирнокислотный состав жировых тканей также зависит от анатомического участка и вида животных В табл. 77 приведены сравнительные данные говяжьего и бараньего жира.

Важным источником жирового сырья для получения животных жиров является *кость убойных животных.* Кость составляет от 9,4 до 40,5 % массы туши животного в зависимости от вида и упитанности.

77. Состав различных видов жировой ткани, %

Жирные кислоты	Околопочечный жир		Сальник		Подкожный жир	
	говяжий	бараний	говяжий	бараний	говяжий	бараний
Декановая (каприновая), C_{10}	0,02	0,10	0,02	0,10	—	0,10
Додекановая (лауриновая), C_{12}	0,05	0,05	0,05	0,07	—	0,08
Изотетрадекановая (изомиристиновая), $C_{14изо}$	0,1	0,05	0,13	0,05	—	0,02
Тетрадекановая (миристиновая), C_{14}	2,6	2,10	2,2	2,55	2,8	2,45
Тетрадеценовая + изопентадекановая (миристолеиновая + изопентадециловая), $C_{14} + C_{15}$	1,1	0,60	1,1	0,70	1,9	0,80
Пентадекановая (пентадециловая), C_{15}	0,7	0,45	1,0	0,50	0,8	0,45
Изогексадекановая (изопальмитиновая), $C_{16изо}$	0,3	0,15	0,4	0,15	0,3	0,10
Гексадекановая (пальмитиновая), C_{16}	23,7	17,7	25,3	21,8	28,1	24,2
Гексадеценовая (пальмитолеиновая), C^{I}_{16}	1,6	1,2	1,7	1,8	5,5	1,7
Гексадекадиеновая + изогептадекановая, $C^{II}_{16} + C_{17изо}$	1,4	1,2	1,7	1,6	1,6	1,3
Гептадекановая (маргариновая), C_{17}	2,0	1,7	2,0	1,8	1,3	1,4
Гептадеценовая (маргаринолеиновая), C^{I}_{17}	0,7	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6
Октадекановая (стеариновая), C_{18}	35,3	40,4	35,0	30,5	11,6	21,2
Октадеценовая (олеиновая), C^{I}_{18}	28,3	26,4	26,6	28,5	43,9	39,8
Октадекадиеновая (линолевая), C^{II}_{18}	1,4	4,4	1,4	6,4	1,3	3,3
Октадекатриеновая (линоленовая), C^{III}_{18}	0,8	2,1	1,0	2,3	0,3	1,8
Эйкозановая + эйкозеновая (арахиновая + гадолеиновая), $C_{20} + C^{I}_{20}$	—	0,7	—	0,5	—	0,4

Кость состоит из костной ткани, костного мозга и надкостницы. Наиболее важным структурным элементом кости являются костная ткань и костный мозг, имеющие практическое значение. Костная ткáнь — твердая опорно-трофическая соединительная ткань, составляющая основу скелета животных. Она состоит из клеточных элементов и межклеточного вещества.

Источником жиров служит главным образом трубчатая кость, в которой располагается костный мозг. Основой костного мозга является сетчатая ретикулярная ткань, в которой расположены разнообразные клеточные элементы: эритроциты,

эритробласты, лимфоциты, лейкобласты и другие кровяны клетки. Превалирующим компонентом костного мозга выступа ют жировые клетки.

Костный мозг подразделяется на красный, желтый и серы В наибольшей степени богат жиром желтый мозг.

Костный мозг как источник жира содержит в своем состав фосфатиды, холестерин. Данные химического состава костно мозга представлены в табл. 78.

78. Химический состав костного мозга, %

Костный мозг	Вода	Жир	Минеральные вещества	Белок	Лецитин	Холестерин	Железо
Желтый	1,5	95,85	0,17	2,0	0,18	0,3	0,008
Красный	67,0	17,90	3,0	11,6	0,20	0,28	0,0014

В нем также содержатся витамины A, D, E. Желтый мозг богаче олеиновой кислотой, но беднее насыщенными жирными кислотами. В желтом костном мозге трубчатых костей крупного рогатого скота 52,1 % приходится на долю непредельных жирных кислот.

В настоящее время при реализации различных способов и методов (вытопка, экстракция, импульсная обработка) отечественной промышленностью вырабатывается ассортимент животных пищевых жиров, которые характеризуются специфическим триглицеридным составом (табл. 79).

79. Триглицеридный состав животных жиров, %

Глицериды	Говяжий жир	Бараний жир	Свиной жир	Костный жир
Тринасыщенные	13,6	20,0	11,0	7,7
Динасыщенные, мононенасыщенные	58,4	40,1	32,6	14,8
Мононасыщенные, диненасыщенные	26,4	31,6	40,2	43,1
Триненасыщенные	2,6	7,3	16,2	34,4

Сравнительный состав жирных кислот различных видов животных жиров представлен в табл. 80, а костного жира, полученного из различных видов говяжьей кости, приведен в табл. 81.

80. Жирнокислотный состав животных жиров, %

Жирные кислоты	Говяжий жир	Бараний жир	Свиной жир	Костный жир
Лауриновая, $C_{12}H_{24}O_2$	0,1	—	0,1	0,3
Миристиновая, $C_{14}H_{28}O_2$	4,3	2,2	1,8	5,3
Тетрадеценовая, $C_{14}H_{26}O_2$	1,4	1,2	—	0,4
Пентадециловая, $C_{15}H_{30}O_2$	0,7	1,0	0,3	0,4
Пентадеценовая, $C_{15}H_{28}O_2$	—	0,4	—	0,4
Пальмитиновая, $C_{16}H_{32}O_2$	27,1	21,0	25,9	26,7

Продолжение

Жирные кислоты	Говяжий жир	Бараний жир	Свиной жир	Костный жир
Гексадеценовая, $C_{16}H_{30}O_2$	5,3	3,0	3,4	7,3
Гексадекадиеновая, $C_{16}H_{28}O_2$	—	0,9	—	—
Маргариновая, $C_{17}H_{34}O_2$	1,6	2,1	0,8	0,8
Гептадеценовая, $C_{17}H_{32}O_2$	1,4	0,7	0,4	1,1
Стеариновая, $C_{18}H_{36}O_2$	15,7	27,1	14,8	4,4
Олеиновая, $C_{18}H_{34}O_2$	38,6	34,5	43,7	27,5
Линолевая, $C_{18}H_{32}O_2$	3,4	3,0	6,3	9,9
Линоленовая, $C_{18}H_{30}O_2$	—	2,9	1,1	14,2
Гадолеиновая, $C_{20}H_{38}O_2$	—	—	1,1	—
Арахиновая, $C_{20}H_{40}O_2$	0,2	—	—	0,8
Арахидоновая, $C_{20}H_{32}O_2$	0,2	—	0,3	—

81. Жирнокислотный состав костного жира, %

Жирные кислоты	Кость крупного рогатого скота				Свиная трубчатая кость
	кулак	позвонки	тазовая	кулаки + позвонки	
Тридеценовая, C^{I}_{13}	Следы	Следы	Следы	0,22	Следы
Тетрадекановая (миристиновая), C_{14}	2,0	2,2	2,1	1,8	1,1
Тетрадеценовая (миристолеиновая), C^{I}_{14}	0,6	0,9	0,9	1,3	1,1
Пентадекановая, C_{15}	0,6	0,7	0,8	0,9	0,1
Пентадекадиеновая, C^{II}_{15}	0,1	0,2	0,2	0,7	0,03
Гексадекановая (пальмитиновая), C_{16}	23,7	26,7	24,4	22,7	22,3
Гексадеценовая (пальмитолеиновая), C^{I}_{16}	2,8	4,3	3,7	5,8	4,4
Гептадекановая (маргариновая), C_{17}	1,0	0,8	1,2	1,4	0,7
Гептадеценовая (маргаринолеиновая), C^{I}_{17}	0,7	0,6	1,0	1,3	0,8
Октадекановая (стеариновая), C_{18}	14,0	19,4	15,2	11,7	9,7
Октадеценовая (олеиновая), C^{I}_{18}	51,7	41,2	48,2	45,9	50,3
Октадекадиеновая (линолевая), C^{II}_{18}	2,7	3,0	2,3	3,7	10,1
Октадекатриеновая (линоленовая), C^{III}_{18}	Следы	Следы	Следы	1,1	0,02
Эйкозеновая (гадолеиновая), C^{I}_{20}	Следы	Следы	Следы	0,6	0,11

Отличительной особенностью костных жиров является наличие полезных ненасыщенных жирных кислот и лецитина, что наделяет их более высокими эмульгирующими свойствами.

Животные жиры существенным образом различаются по усвояемости. Для говяжьего жира она равна 80—94 %, для свиного — 96—98, бараньего — 80—90, костного — 97 %. Это связано прежде всего с составом триглицеридов и входящих в них жирных кислот, определяющих температуру плавления, а следовательно, эмульгирующую способность в процессе переваривания. Ввиду пониженной усвояемости говяжьего и бараньего жиров они имеют ограниченное применение в качестве пищевых продуктов, их значительная часть направляется на технические цели. Для повышения биологической ценности прибегают к различным способам их дополнительной обработки.

Рациональное и максимальное использование побочных продуктов и отходов производства животных жиров также актуально, так как они представляют собой потери жира. Например, в технологии жиров методом вытопки значительную долю отходов представляет шквара, состоящая в основном из белков и жиров. Шквару используют в составе начинок и мясных фаршей, а также дополнительно обрабатывают методом биокатализа, прессованием и т. д. для выделения жира.

Особый интерес представляет *жир рыб*, липидному составу которого в настоящее время придается огромное значение. Гидробионты и продукты их переработки — высокоценные продукты питания, способствующие укреплению здоровья, повышению работоспособности человека, профилактике старения и серьезных заболеваний.

Население постоянно информируется о последних достижениях в области лечебных свойств рыбы и других морепродуктов. Во многих странах мира, таких как Япония, Норвегия, Дания и другие развитые страны, активно используют так называемые «продукты здоровья», вырабатываемые из океанического сырья.

Благодаря высокой пищевой и биологической ценности, вкусовым качествам рыба широко применяется в повседневном рационе, а также в детском и диетическом питании. В рыбе и морепродуктах содержатся незаменимые жирные кислоты, включая уникальные (эйкозапентаеновая и докозагексановая), которых нет в других продуктах, а также жирорастворимые витамины. Содержащийся в рыбах жир, богатый полиненасыщенными жирными кислотами, заметно уменьшает риск возникновения атеросклерозов, сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, а также оказывает терапевтическое действие.

Содержание общих липидов в сырье морского происхождения подвержено значительным колебаниям и в зависимости от вида, возраста, сезона улова может составлять от 1 до 30 %. Жиры рыб характеризуются не слишком высокой энергетической ценностью, но выполняют функцию биологически активных веществ. Высокое содержание ненасыщенных жирных кислот (до 84 % общего количества), включая уникальные, позво-

ляет использовать жирную рыбу для лечебного и профилактического питания при болезнях системы кровообращения. Напомним, что эйкозапентаеновая кислота является предшественником пропростагландинов, которые представляют собой гормоноподобное вещество, участвующее в образовании протромбина. Совместно с селеном и витамином Е, содержащимися в рыбах, липиды участвуют в обезвреживании тяжелых металлов (ртути и кадмия) в организме человека. К числу рыб, богатых фракцией полиненасыщенных жирных кислот, относят в первую очередь сардину, иваси, скумбрию, мойву, сельдь, некоторые другие виды рыб, традиционно повсеместно используемые в питании человека.

Установлено, что практически не страдают сердечно-сосудистыми заболеваниями люди, ежедневно потребляющие рыбу в количестве, эквивалентном примерно 0,5 г эйкозапентаеновой кислоты, т. е. около 40 г сардины или анчоуса, или 90 г мяса скумбрии, или 125 г мяса лосося. По интегральному скору суточная потребность в жирах за счет рыбы в рационах удовлетворяется на 0,1—12,0 %, в том числе в полиненасыщенных жирных кислотах — на 0,1—18,0 %.

Подобно наземным животным, в организме рыб жир представлен протоплазматическим и резервным (запасным) жиром.

Состав жирных кислот суммарных липидов некоторых рыб приведен в табл. 82, из данных которой видно, что наличие и баланс насыщенных, моно- и полиненасыщенных кислот доказывает их высокую биологическую ценность, особенно в случае путассу и скумбрии. В сумме с незаменимыми линолевой, линоленовой и арахидоновой кислотами полиненасыщенные фракции выступают безусловным фактором в поддержании здоровья человека и его корректировке.

82. Состав жирных кислот липидов некоторых рыб

Кислота	Содержание в мясе рыбы, % к массе жира			
	Горбуша	Сельдь	Скумбрия	Путассу
Насыщенные жирные кислоты (НЖК)				
Миристиновая	3,4	4,6—8,4	4,9	4,5
Пентадекановая	—	—	0,5	—
Пальмитиновая	10,2	10,1—15,0	28,2	33,3
Маргариновая (гептадекановая)	—	—	1,0	—
Стеариновая	4,4	0,7—2,1	3,9	2,7
Мононенасыщенные жирные кислоты (МНЖК)				
Пальмитолеиновая	5,0	6,3—11,6	5,3	5,2
Гексадекадиеновая	—	—	0,7	—
Олеиновая	17,6	9,3—21,4	19,3	14,1
Гадолеиновая	4,0	11,0—19,9	3,1	2,4
Эруковая	3,5	14,7—30,6	2,8	1,1

Продолжение

Кислота	Содержание в мясе, % к массе жира			
	Горбуша	Сельдь	Скумбрия	Путассу
Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК)				
Линолевая	1,6	0,6—2,9	1,1	—
Линоленовая	1,1	0,2—1,0	1,3	3,4
Октадекатетраеновая	2,9	1,1—2,5	3,4	—
Арахидоновая	0,7	0,2—0,7	3,9	1,4
Эйкозапентаеновая	13,5	3,9—8,8	7,1	11,6
Докозапентаеновая	3,1	0,5—1,3	1,2	0,6
Докозагексаеновая	18,9	2,0—6,2	10,8	15,0
Итого				
Насыщенные	21,3	16,3—24,2	38,5	41,1
Мононенасыщенные	31,2	52,1—71,5	31,3	23,3
Полиненасыщенные	46,0	12,0—23,8	30,0	35,6

Следует заметить, что за счет моделирования комбинаций пищевых систем на основе мяса рыбы возможно максимально достигнуть желаемого уровня соотношений НЖК, МНЖК и ПНЖК, а также регулировать общее соотношение жир: белок, приближая его к установленным рекомендациям Института питания АМН РФ. На этом основаны перспективы производства рыбных фаршевых продуктов, включая полуфабрикаты, желейные продукты, колбасы и т. д.

Из жирных видов рыб вырабатывают рыбьи жиры для медицинской и пищевой промышленности. Однако эти производства нельзя назвать массовыми и повсеместными, что связано с дефицитом сырья, его высокой стоимостью и ограниченными сроками хранения ввиду быстро развивающихся окислительных и микробиологических процессов.

Оценивая большие перспективы липидов рыб в создании функциональных продуктов питания, следует отметить, что в процессе разделки рыб формируется достаточно большой объем вторичных продуктов и отходов, богатых липидами. Например, много липидов обнаруживается в коже, костях, головах, плавниках рыб. В зависимости от вида массовая доля липидов в этих отходах может колебаться от 0,68 до 22,58 % при соотношении жир : белок — 0,8 : 1,2 и общем уровне потенциальной энергетической ценности 400—3000 кДж. Очень богаты липидами внутренности рыб, особенно печень, которая часто обладает высокими вкусовыми качествами и широко используется в производстве консервов. Массовая доля печени в зависимости от вида рыбы достигает от 0,6 до 6,8 % массы. У тресковых, скатов она достигает 9—12 %, а у акулы — 20—21 % массы целой рыбы. В печени рыб относительно мало азотистых веществ, зато она имеет высокую массовую долю липидов, особенно в начальный период, например у тресковых — более 70 %. Наряду с тресковыми, акулами и скатами в качестве

источника жиров в промышленном отношении интерес представляет макрурус. Однако печень многих рыб обладает низкими вкусовыми качествами и поэтому на пищевые цели не используется (например, у акул и скатов), но с успехом может быть использована в качестве источника для приготовления технического, а в ряде случаев и медицинского жира. Безусловно, жиросодержащие отходы рыбного производства могут быть успешно использованы для получения биологически активных и эссенциальных ингредиентов для питания и поддержания здоровья человека.

Вполне определенную ценность в питании человека представляет *молочный жир*. По сравнению с жирами мяса наземных животных он лучше усваивается в организме человека. Этому способствует относительно низкая температура плавления (28—33 °С), а также тонкодисперсное природное состояние. Коэффициент *переваримости* молочного жира составляет 97—99 %. Молочный жир содержит сравнительно мало незаменимых полиненасыщенных жирных кислот. Однако 0,5 $дм^3$ молока покрывают около 20 % суточной потребности человека в этих кислотах. К тому же в молочных липидах присутствуют незаменимая арахидоновая кислота, жирные кислоты с короткой цепью, а также значительное количество фосфолипидов и витаминов A, D, E, что повышает его биологическое значение.

Дополнительно можно констатировать, что соотношение жир : белок в молоке приближено к рекомендуемому физиологическими нормами человека.

Содержание жира в молоке (молочного жира) колеблется от 2,8 до 5,0 %. Главный химический компонент — ацилглицерины (глицериды), составляющие 98—99 % в массе липидов, сумма сопутствующих омыляемых и неомыляемых липидов составляет около 2,0 %. Глицеридный состав липидов довольно сложен. Содержание диглицеридов в них может достигать 1,0—1,6 %, моноглицеридов — от 0,2 до 1,0 %, количество свободных жирных кислот невелико и составляет сотые грамма (0,02—0,06 г) на 100 г жира. Молочный жир состоит из довольно большого количества (несколько тысяч) триглицеридов, главным образом разнокислотных, причем в положениях 1, 3 преобладают стеариновая, олеиновая низкомолекулярные жирные кислоты (C_4—C_{10}), а в положении 2 — лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, пальмитолеиновая. Поэтому жир молока имеет относительно низкую температуру плавления, обладает высокой эмульгирующей способностью. Физические свойства жира (температура плавления, затвердевания и т. д.) зависят от качественного состава триглицеридов (тринасыщенные, динасыщенные и мононасыщенные).

В липидах молока обнаружено 140 жирных кислот с числом атомов углерода от C_4 до C_{26}. Несмотря на большое разнообразие, лишь 10—12 кислот с четным числом атомов углерода ($C_{4:0}$—$C_{18:0}$ и др.) обнаруживаются в количестве 1—5 % каждая, их называют *главными*.

Вместе с тем установлено, что соотношение жирных кислот может меняться в зависимости от стадии лактации, сезона, породы животного, рациона кормления и других факторов. Основной состав жирных кислот и некоторые физические свойства молочного жира представлены в табл. 83.

83. Жирнокислотный состав и основные физические показатели молочного жира

Жирная кислота	Число атомов углерода и принятое обозначение	Температура плавления, °С	Летучесть с водяным паром	Растворимость в воде при 20 °С, г на 100 г	Содержание кислот в жире молока, мас. %
Насыщенные жирные кислоты					
Бутановая (масляная)	$C_{4:0}$	–7,9	+	Хорошо растворима	2,5–5
Гексановая (капроновая)	$C_{6:0}$	–3,4	+	0,968	1–3,5
Октановая (каприловая)	$C_{8:0}$	16,7	+	0,068	0,4–1,7
Декановая (каприновая)	$C_{10:0}$	31,6	+	0,015	0,8–3,6
Додекановая (лауриновая)	$C_{12:0}$	44,2	+	Практически нерастворима	0,8–3,9
Тетрадекановая (миристиновая)	$C_{14:0}$	53,9	–	То же	7,6–13,2
Гексадекановая (пальмитиновая)	$C_{16:0}$	62,9	–	»	20–36
Октадекановая (стеариновая)	$C_{18:0}$	69,6	–	»	5,5–13,7
Эйкозановая (арахиновая)	$C_{20:0}$	75,3	–	Нерастворима	0,3–1,3
Ненасыщенные жирные кислоты					
9-Деценовая (капролеиновая)	$C_{10:1}$	12,0	–	То же	0,1–0,4
9-Додеценовая (лауролеиновая)	$C_{12:1}$	15,0	–	»	0,2–0,4
9-Тетрадеценовая (миристолеиновая)	$C_{14:1}$	18,5	–	»	1,5–3,5
9-Гексадеценовая (пальмитолеиновая)	$C_{16:1}$	0,5	–	»	1,5–5,6
9-Октадеценовая (олеиновая)	$C_{18:1}$	13,4	–	»	16,7–37,6
9,12-Октадекадиеновая (линолевая)	$C_{18:2}$	–5,0	–	»	1–5,2
9,12,15-Октадекатриеновая (линоленовая)	$C_{18:3}$	–11,0	–	»	0,1–2,1
5,8,11,14-Эйкозатетраеновая (арахидоновая)	$C_{20:4}$	–49,5	–	»	0,1–0,5

Как видно из данных табл. 83, в глицеридах молока преобладают (суммарно) насыщенные жирные кислоты (от 58 до 77 % их суммы) при наибольшей доле пальмитиновой, миристиновой и стеариновой. В среднем до 35 % ненасыщенных жирных кислот составляет олеиновая. Количество биологически важных полиненасыщенных жирных кислот (линолевой, линоленовой и арахидоновой) в молочном жире по сравнению с растительными маслами невысокое и составляет 3—5 %.

Физические и химические показатели (константы) жиров, в том числе и молочного, служат не только способом идентификации данного жира в вопросах их фальсификации, но и являются важной характеристикой технологического процесса и контроля качества вырабатываемых жировых продуктов. Сравнительные данные представлены в табл. 84.

В состав омыляемой части липидов молока входят наряду с простыми липидами разнообразные фосфолипиды, продукты их распада и гликолипиды.

К фосфолипидам молока относятся фосфоглицериды: фосфатидилхолин (лецитин), фосфатидилэтаноламин (кефалин), фосфатидилсерин, фосфатидилинозит и фосфосфингозин (сфингомиелин). Общее содержание фосфолипидов и цереброзидов в молоке составляет 0,03—0,05 %, из них на долю лецитина приходится 28—40 %, кефалина — 29—43, сфингомиелина — 19—24, фосфатидилсерина — 10, фосфатидилинозита и цереброзидов — до 6 %. Примечательно, что большая часть фосфолипидов и цереброзидов молока (60—70 %) входит в состав оболочек шариков жира. Их количество в молочном жире составляет около 1 %. Интересно, что в процессе технологической обработки молока происходит перераспределение фосфолипидов между фазами. Содержание фосфолипидов в молочных продуктах (%): сливки 0,15—0,18; обезжиренное молоко 0,018—0,020; масло 0,38; пахта 0,15—0,21.

Среди липидных фракций жира молока обнаруживаются стеролы (стерины), суммарное количество которых составляет 0,2—0,4 %. В основном это холестерины и их производные. Молочный жир пигментирован. Интенсивность желтой окраски зависит от присутствия каротиноидов (α-, β-, γ-каротинов) и спиртов — ксантофиллов. Содержание этих веществ колеблется от 0,05 до 0,09 мг/кг и сильно зависит от кормовых рационов, времени года, физиологического состояния животных и других факторов.

В молоке присутствуют, главным образом в жировой фракции, жирорастворимые витамины A, D, E, K в активной и неактивной формах. Их особенность состоит в том, что структура представлена остатками изопрена.

В молоке также обнаружены стероидные гормоны: кортикостероиды и половые гормоны — андрогены, эстрогены и прогестерон.

84. Химические и физические свойства основных животных жиров и растительных масел

Жир и масло	Число омыления	Иодное число	Число Рейхарта—Мейселя	Число Поленске	Температура, °С		Показатель преломления*
					плавления	отвердевания	
Жир молока	220—234	28—45	20—32	1,9—5	28—33	18—23	1,453—1,456
			*Животный жир***				
Говяжий	190—200	32—47	0,25—0,5	0,3—1	42—52	30—38	1,4545—1,4587
Бараний	192—198	31—46	0,1—0,2	0,1—0,9	44—45	32—45	1,45—1,452
Свиной	193—203	46—66	0,3—0,9	0,4—0,6	36—42	26—32	1,458—1,461
			Растительное масло				
Подсолнечное	186—194	125—145	До 0,6	0,5—1,8	—	От –1 до –19	1,474—1,478
Хлопковое	189—199	101—116	0,2—1	0,2—0,7	—	От 0 до —6	1,472—1,476
Кукурузное	187—190	111—133	0—2,5	До 0,5	—	От –10 до –20	1,471—1,474
Соевое	189—195	120—140	0,5—0,8	0,8—1,1	—	От –15 до –18	1,474—1,478
Кокосовое	251—264	8—12	4—8	12—18	20—25	14—26	1,448—1,45

Примечания: 1. Число Рейхарта—Мейселя характеризует содержание в 5 г жира летучих, растворимых в воде низкомолекулярных жирных кислот (масляной и капроновой). Находится в прямой зависимости от числа омыления (разница между ними равна в среднем 200). 2. Число Поленске характеризует наличие в 5 г жира низкомолекулярных летучих нерастворимых в воде жирных кислот (каприловой, каприновой и частично лауриновой).

* Для жира молока, говяжьего, свиного жира, кокосового масла — при 40 °С, для бараньего жира — при 60 °С, для жидких растительных масел — при 20 °С.

** Костный жир, используемый при производстве заменителей цельного молока (ЗЦМ), имеет иодное число 50—62, температуру плавления 35—45 °С, показатель преломления 1,4579.

Молоко — удивительный и чудесный природный продукт, который по своей физико-химической сущности является типичной и уникальной природной эмульсией жира в воде, так как молоко безтканевая жидкость. Жировая фаза в ней находится в плазме молока в виде мелких капель (жировых шариков) более или менее правильной формы, окруженных липопротеиновой оболочкой. Это замечательное природное свойство молока сделало его необходимым для новорожденных и ослабленных организмов, а также при технологической обработке молока.

Молоко — типичная разбавленная *природная эмульсия.* При технологической обработке молока можно получить концентрированные (сливки) или высококонцентрированные (или желатинизированные) системы — основы сливочного масла, маргарина, кремов. Последние являются структурированными системами, так как имеют довольно плотную консистенцию и способны сохранить определенную форму, что имеет важное практическое значение.

Размер и количество шариков жира в молоке непостоянны и зависят от пород животных, стадии лактации, кормовых рационов и т. д. В 1 $см^3$ молока содержится 1,5—3,0 млрд шариков жира со средним диаметром 2,0—2,5 мкм с колебаниями от 0,1 до 10,0 мкм. Размер шариков имеет практическое значение, так как определяет степень перехода жира в продукт при производстве сливок, масла, сыра, творога и других молочных продуктов.

В соответствии со схематическим строением (рис. 117) стабильность молока как природной эмульсии обеспечивается присут-

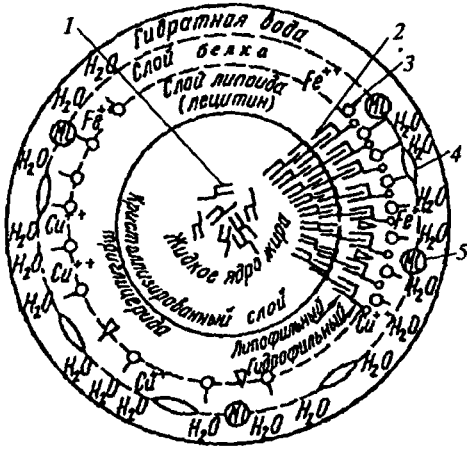


Рис. 117. Схематическое строение жирового шарика и его оболочки:

1 — молекулы триглицеридов; *2* — молекулы фосфатидов; *3* — молекулы белка; *4* — микросомы; *5* — мембранная липаза; H_2O — гидратная вода; Cu^{++} — адсорбированные ионы меди; Fe^{++} — адсорбированные ионы железа

ствием тонкого защитного слоя стабилизатора на поверхности жировых шариков, наиболее важным компонентом которых являются комплексы фосфолипидов и протеинов. После разрушения этого слоя каким-либо способом жировые шарики молока способны к агрегации. Укрупнение шариков — желательный процесс при отстаивании сливок из сырого молока, а также при получении масла.

Установлено, что в липидной фракции оболочек шарика содержатся фосфолипиды, высокоплавкие триглицериды, цереброзиды, холестерин, каротины, витамины.

По данным электронно-микроскопических исследований, оболочка шариков жира состоит из двух слоев различного состава — внутреннего тонкого, плотно прилегающего к кристаллическому слою высокоплавких триглицеридов жировой глобулы и внешнего рыхлого (диффузного) слоя, легко десорбируемого молока.

Внутренний слой образуется из плазматической мембраны секреторной клетки молочной железы в процессе выведения секрета. На тонкой мембране адсорбирован внешний слой оболочки из водорастворимых липопротеиновых мицелл различного размера, представляющих собой фрагменты разрушенной плазматической мембраны (мембран) эндоплазматического ретикулума секреторных клеток, которые сворачиваются и образуют замкнутые структуры (микросомы). Микросомы содержат фосфолипиды, гликолипиды, нуклеиновые кислоты и белки (гликопротеины и ферменты оболочки). Примерная модель представлена на рис. 118.

Производство жировых молочных продуктов сводится к дестабилизации эмульсий. Наиболее широкое распространение получили способы сбивания и преобразования высокожирных сливок, которые сводятся к изменению агрегатного состояния шариков жира сливок с последующим освобождением и концентрированием жировой фазы при одновременном образовании структуры масла. Масло получают главным образом способом сбивания или преобразования высокожирных сливок. В готовом масле содержится около 82—83 % жира, в том числе фосфолипидов 0,124—

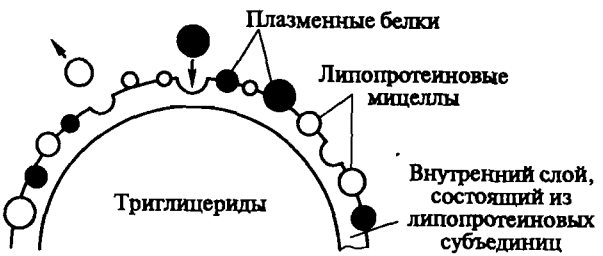


Рис. 118. Структура оболочки жирового шарика (модель строения оболочки)

0,133 мг%, из них лецитинов 0,036—0,039 мг% при наличии холестерина 0,22—0,27 мг %. Сбивание сливок приводит к разрушению белковой защитной оболочки, жир коалесцирует в крупные кусочки сливочного масла.

Итак, природная эмульсия молоко — основной источник питания человека, начиная с самых ранних физиологических периодов развития. Молоко как эмульсия имеет огромное биологическое значение, так как эмульгирование лежит в основе переваривания жиров в животных организмах, поскольку пищевые продукты всасываются в тонких кишках в виде эмульсий, образованных при участии желчных кислот и жиров. Растворы желчных кислот, содержащихся в желчи, обладают очень низким поверхностным натяжением. Эмульгированный жир легче подвергается действию липазы кишечника. Наиболее высокодисперсная часть эмульсии может всасываться в стенку кишечника и без предварительного гидролиза пищеварительной липазы.

В настоящее время молочные жировые продукты широко используются населением и являются поистине любимыми и необходимыми компонентами питания человека.

Применение растительных и животных жиров. В зависимости от направления использования пищевые растительные масла подразделяют на кулинарные, столовые (салатные) и консервные. В кулинарии растительные масла используют в чистом виде или в виде маргарина и специальных кухонных жиров. К столовым относят масла, полученные из семян методом механического отжима при относительно низкой температуре, и все рафинированные независимо от метода и способа получения. Пищевые животные жиры также применяют при выработке различных видов продукции. Значительное их количество (особенно свиного жира) используют для кулинарной обработки продуктов в домашних условиях, в системе общественного питания, производстве детского питания на молочной основе. Пищевые жиры все шире используют в производстве некоторых видов колбас и консервов.

Животные жиры снискали популярность при выработке кулинарных жиров — смесей, составленных из жиров различных видов (говяжьего, бараньего, свиного и костного) и растительного масла (подсолнечного, хлопкового и др.) так, чтобы температура плавления кулинарного жира находилась на уровне 38—40 °С. Кулинарные жиры, выработанные с использованием животных жиров, называют также *комбинированными.* В них доля животных жиров достигает 30—40 %, а степень усвояемости — около 96 %.

Применение животных жиров в качестве ингредиента пищевых продуктов важно не только с точки зрения энергетического обогащения, но и тем, что с ними в организм поступают важнейшие биологически активные вещества (жирорастворимые витамины и полиненасыщенные жирные кислоты). Использование олеомаргарина и лярд-ойля полезно еще и потому, что в процессе кристал-

лизации они освобождаются от холестерина и благодаря этому способствуют развитию атеросклероза и других сердечно-сосудистых заболеваний.

Жирные кислоты, вырабатываемые из животных жиров, содержат до 24 атомов углерода. Стеариновая, олеиновая и пальмитиновая кислоты наиболее ценны для использования в продуктах питания. Свободные жирные кислоты с короткой углеродной цепью применяются в качестве ароматизаторов в маргаринах и молочных продуктах.

Сложные эфиры жирных кислот с короткой цепью применяют в качестве составляющих в смесях ароматизаторов. Например, каприлат является компонентом синтетического виноградного ароматизатора. Важное производное, широко применяемое в пищевой промышленности, — соли стеарол-2-лактиловой кислоты, представляющие собой продукт реакции стеариновой и молочной кислот. Их применяют для улучшения теста при производстве хлеба, как комплексообразующие реагенты крахмала в обезвоженном картофеле, в качестве текстурирующих средств в консервированных пудингах и эмульгаторах, при получении отбеливателей кофе.

Моно- и диглицериды являются самыми распространенными эмульгаторами и стабилизаторами, применяемыми в пищевой промышленности. В основном их получают путем реакции свободных жирных кислот с глицерином.

Стеараты алюминия и кальция используют в пищевых продуктах как связующее средство и средство против комплексообразования, а стеарат магния еще и как пеногаситель в процессе производства пищевых систем. Стеараты также применяют в производстве пластиков, красок, смазок и покрытий для бумаги.

Жирные кислоты и их эфиры применяют для выработки пленочных материалов, предназначенных для пищевых продуктов.

Перспективным направлением в использовании животных жиров является производство заменителей масла экзотических растений, например какао, путем фракционирования и выделения тугоплавких фракций.

Из животных жиров путем гидролиза и очистки (дистилляции) получают высокомолекулярные спирты для производства поверхностно-активных веществ. Стабилизированный свиной жир применяют в производстве пищевых концентратов: супов, каш, сухих бульонов.

В странах Европы и США пищевые животные жиры применяют для выработки шортингов, представляющих собой смесь животных жиров и растительных масел в натуральном, гидратированном или переэтерифицированном виде с добавлением моноглицеридов жирных кислот и лецитина. Шортинги применяют в производстве кондитерских, хлебобулочных изделий и для жарения. Они имеют высокую точку дымообразования, хорошую способность к расслаиванию теста. Использование шортингов позво-

ляет повысить упругость теста, сделать изделия более легкими, пышными и сладкими.

В технологии мясных продуктов достаточно часто встречаются случаи использования жировых тканей. Подмороженная и измельченная подкожная жировая ткань (шпик) применяется в технологии структурных колбас широкого ассортимента (вареных, полукопченых, варено-копченых, сырокопченых); из жировых тканей вырабатывают и готовые к употреблению продукты (сало, венгерский шпик и т. д.).

Вместе с тем следует отметить, что в технологии подавляющего большинства пищевых продуктов лежит получение эмульсий. *Эмульсии* широко распространены в природе. Так, природная эмульсия молоко является основным продуктом питания. Эмульсии — важная составляющая организма человека. Например, эритроциты крови по ряду свойств можно рассматривать как частички гидрофобной эмульсии. На их поверхности адсорбированы молекулы белков, аминокислот и ионы электролитов, которые придают эритроцитам отрицательный заряд. При патологических процессах в крови увеличивается содержание белков, снижающих заряд на поверхности эритроцитов, благодаря чему они агрегируют и оседают с той или иной скоростью. Это имеет большое значение в диагностике при определении показателей РОЭ и СОЭ. Эмульгирование лежит в основе процесса переваривания жиров: преимущественно в виде эмульсии, стабилизированной желчными кислотами и их солями, жиры всасываются в тонких кишках. Эмульгированные жиры легче подвергаются расщеплению под действием липазы и всасываются в кишечнике.

Эмульгирование имеет большое значение в процессе приготовления пищевых продуктов. Физиология питания ставит перед технологией приготовления пищи задачу не только увеличить усвояемость пищи, но и уменьшить энергетические затраты на усвоение, а также обеспечить нормальное течение биохимических реакций в пищеварительном тракте.

Многие виды пищевого сырья и продуктов являются примером природных эмульсий. Их разрушают при получении ингредиентов или получают из отдельных компонентов в процессе составления рецептуры пищевых продуктов, например, при отстаивании молока образуется слой концентрированной эмульсии (сливки). Сбивание сливок приводит к разрушению белковой защитной оболочки, жир коалесцирует в крупные кусочки сливочного масла. Маргарин — эмульсия мелкораздробленных гидрогенизированных жиров. Майонез и мороженое — тоже эмульсии, стабилизированные белками.

При производстве майонеза, например, происходит механическое взбивание жира (растительное масло) в дисперсной среде (вода, желатин, уксус). Эмульгаторами часто выступают лецитин и вителлин желтка, а также белки порошка горчицы. Чем меньше

размеры шариков жира, тем устойчивей эмульсия и тем боль... увеличивается поверхность раздела фаз, что значительно облег... ет взаимодействие между жирами и водой под действием фермен... тов пищеварительного тракта.

Эмульгирование в технологии приготовления пищи может иг... рать и отрицательную роль. Например, эмульгирование жира при варке бульонов (при сильном кипячении), когда жиры легко гид... ролизуются (омыляются) и выделяющиеся шарики придают буль... ону вкус сала и запах мыла.

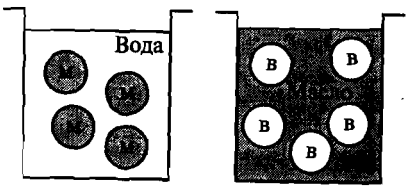
Примером разрушения эмульсий служит производство жиров методом вытопки. При вытопке животных жиров образуется эмульсия воды в масле, которая стабилизирована белками, соединенными с поливалентными металлами. При обработке поваренной солью она подвергается инверсии, и в критической точке такая эмульсия расслаивается.

Соль — высокогидрофильное вещество, результатом ее действия является высаливание белков оболочек жировых шариков, что и обеспечивает разрушение эмульсии.

В кондитерском производстве масляные кремы получают взбиванием сливочного масла с сахарным сиропом с добавлением молока и яиц. Белково-взбивные кремы готовят из белков и сахара с добавлением небольшого количества соли. Такие кремы представляют собой концентрированную прямую эмульсию, содержащую газ.

Коллоидно-химические процессы, происходящие при получении, стабилизации и разрушении фаз эмульсий, весьма важны в организации технологических процессов получения пищевых продуктов и обеспечении их стабильного качества.

Различают два основных вида эмульсий: *прямые* — дисперсия «масло в воде» и *обратные* — дисперсия «вода в масле». Под «маслом» в данном случае подразумевают любую неполярную жидкость, а под «водой» — полярную. В прямых эмульсиях дисперсной (раздробленной) фазой является масло (рис. 119, *а*). Примером прямой эмульсии служат молоко и сливки, а маргарин и нефть — представители обратных эмульсий, при этом в нефти капли воды распределены в среде жидких углеводородов (рис. 119, *б*). Тип эмульсии определяют по различию в коллоидно-химических свойствах. Дисперсионная среда прямой эмульсии окрашивается водорастворимыми красителями, например метилоранжем. Такая эмульсия не



а *б*

Рис. 119. Эмульсии:

а — прямого типа, «масло в воде» (м/в); *б* — обратного типа, «вода в масле» (в/м)

смачивает гидрофобные поверхности и хорошо проводит электрический ток. Эмульсии обратного типа не проводят электрический ток, смачивают гидрофобные поверхности; дисперсионную среду окрашивают жирорастворимыми красителями, а дисперсную фазу — водорастворимыми, например эозином.

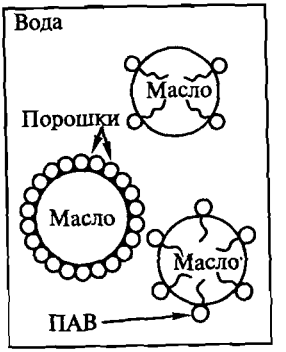


Рис. 120. Схема стабилизации эмульсий первого типа (м/в)

Большинство эмульсий относятся к лиофобным системам. Они термодинамически неустойчивы, не образуются самопроизвольно, не могут длительно существовать и нуждаются в стабилизации, что достигается введением эмульгаторов, которые стабилизируют эмульсию. Эмульгаторы определяют не только устойчивость, но и тип эмульсии. Эмульсии первого типа (прямые) стабилизируются в водном растворе белков и фосфолипидов. Стабилизаторами пищевых эмульсий являются водорастворимые ПАВ: белки (альбумин, глобулины, желатин и т. д.); полисахариды (агар-агар, пектин, каррагинан и т. д.); высокодисперсные гидрофильные порошки (крахмал, мука, мелкокристаллическая целлюлоза и т. д.); лецитины. Стабилизаторы адсорбируются на поверхности жировых капель и обеспечивают их дробление на более мелкие частицы (рис. 120).

Для повышения стабильности эмульсий второго типа (обратных) вводят высокодисперсные гидрофобные порошки или другие вещества (холестерин или ПАВ, имеющие большее сродство к маслу, чем к воде: олеиновая, стеариновая кислоты и их соли).

Большинство эмульсий являются грубо- или среднедисперсными, диаметр их частиц колеблется от 0,1 до 10 мкм.

Эмульсии на практике получают при механическом диспергировании несмешивающихся жидкостей в эмульгаторах и гомогенизаторах при перемешивании, встряхивании и вибрации.

При разрушении эмульсий наблюдается образование фаз, т. е. переход эмульсии одного типа в другой, что представляет собой случай разрушения эмульсий, когда объем дисперсной фазы примерно равен объему дисперсионной среды (рис. 121).

Для обращения эмульсий используют: механическое воздействие; добавление электролитов, коагулирующих защитные коллоиды и стабилизаторы; изменения температуры (нагревание или замораживание); химическое разрушение защитных слоев эмульсий.

Разрушение эмульсий происходит, например, при сепарировании молока, получении топленого масла; при переработке нефти и т. д. В биотехнологических процессах разрушение эмульсий применяют при мицеллярном ферментативном катализе, при разрушении и использовании маложировых эмульсий сточных вод,

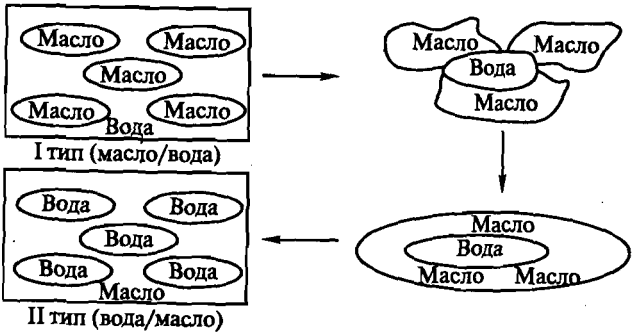


Рис. 121. Схема обращения фаз в эмульсиях

при выращивании микроорганизмов — продуцентов липолитических ферментов и т. д.

Механизм разрушения эмульсий м/в хорошо изучен на примере молочных сливок. В результате механической обработки сливок при их взбивании в маслоизготовителе жировая эмульсия полностью разрушается; шарики жира окончательно лишаются оболочек. Агрегаты кристаллов жира (микрозерна) объединяются сначала в мелкие, а затем в более крупные комочки — масляные зерна, которые подвергаются дальнейшей механической обработке. Интенсивность механической обработки масляного зерна определяет степень разрушения микрозерен жира и диспергирования плазмы и воздуха в непрерывной фазе жидкого жира, т. е. формирования масла определенной структуры и консистенции. Процесс сбивания сливок и получения масла методом сбивания имеет несколько стадий. При низких температурах созревания сливок ослабляется связь оболочек с глобулами жира, уменьшается их толщина, снижается прочность и эластичность. В процессе отвердевания тугоплавких триглицеридов жира и фосфолипидов оболочек может нарушаться целостность оболочек некоторых шариков жира. В оболочках образуются трещины, через которые выдавливается жидкий жир, способствующий гидрофобизации шариков жира. После частичной или полной гидрофобизации поверхности шари-

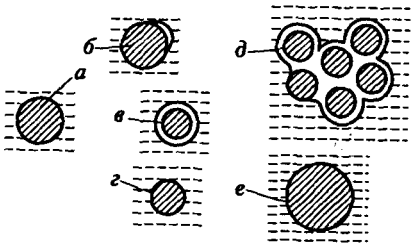


Рис. 122. Стадии дестабилизации жировой эмульсии сливок:

а — исходный шарик жира; *б* — частичная гидрофобизация поверхности шарика; *в* — полная гидрофобизация шарика путем «замасливания»; *г* — полная гидрофобизация поверхности шарика путем оголения; *д* — комкование шариков жира с помощью жидкого жира; *е* — коалесценция шариков жира и образование вторичного шарика

ков жира образуются их скопления и комки (рис. 122). Возможна коалесценция отдельных шариков жира с образованием вторичных шариков большего размера. Заметим, однако, что в настоящее время существует несколько теорий, объясняющих образование масла при сбивании сливок.

Разрушение эмульсии имеет место и при получении масла способом преобразования высокожирных сливок. В маслообразователе горячие высокожирные сливки подвергаются одновременному воздействию низких положительных температур и интенсивному механическому перемешиванию. В результате происходит почти полное разрушение оболочек жировых шариков и освобождение не успевшей отвердеть жидкой жировой фазы.

Мясное сырье, так же как и рыбное, многокомпонентно, вариабельно по составу и свойствам, что значительно сказывается на качестве готовой продукции. Физическая структура и свойства не подвергнутого термической обработке мясного (рыбного) фарша близки к классическим эмульсиям. Их стабильность также зависит от наличия в системе эмульгаторов — веществ, в состав которых входят полярные и неполярные группы.

В мясной или рыбной эмульсии, образованной в результате интенсивного механического измельчения тканей (например, при куттеровании), дисперсная система состоит из дисперсной фазы — гидратированных белковых мицелл и жировых частиц различных размеров и из дисперсионной среды — раствора белков и низкомолекулярных веществ. В такой эмульсии белок и вода образуют матрицу, которая окружает жир, т. е. в результате образуется эмульсия жира в воде (см. рис. 71, с. 276). При этом солерастворимые белки (белки миофибрилл, глобулины) являются эмульгаторами и стабилизаторами.

Образование эмульсий играет весьма важную роль в переваривании пищи. Эффект эмульгирования достигается в желудке и является необходимым условием для полноты переваривания биополимеров пищи под действием ферментов поджелудочной железы и кишечника с последующим максимальным усвоением организмом. Это обеспечивается как компонентами самой пищи, так и соляной кислотой желудочного сока. Значение имеет правильное пережевывание (измельчение).

На эмульгирующих свойствах белков основана разработка технологии высококачественных эмульгированных мясных продуктов, например ветчин. Еще более популярны эмульгаторы белковой природы в составе пищевых добавок.

Белки мышечных волокон по убыванию величины эмульгирующей способности располагаются в следующий ряд: актин (без NaCl) > миозин > актомиозин > саркоплазматические белки > актин (в растворе соли с концентрацией 0,3 моль/дм^3).

Эмульгирующая способность белков вместе с тем зависит от большого числа факторов. Одна из важнейших характеристик бел-

ка как эмульгатора — структура его молекулы. Обусловлено это тем, что структура адсорбционных пленок и свойства стабилизируемых белком эмульсий являются функцией нативной структуры белка.

Поверхностная активность белков определяется особенностями их пространственной структуры. Молекулы глобулярных белков в одном растворе представляют собой компактные частицы со специфической топографией поверхности с асимметрично локализованными полярными и неполярными группами атомов (рис. 123).

Фибриллярные белки характеризуются лучшими эмульгирующими свойствами по сравнению с глобулярными. Они быстро снижают межфазное натяжение и имеют более низкое его равновесное значение. Пленки белков по сути являются гелями, реологические свойства которых зависят от конформации молекул, причем пленки с большей упорядоченностью, включающие глобулярные молекулы в нативном состоянии, дают рост более жестким, устойчивым к механической деформации гелям. При этом структура адсорбированных слоев, образованных как глобулярными, так и фибриллярными молекулами, в значительной степени определяется концентрацией белка на межфазной поверхности. При высокой концентрации белка или в условиях интенсивного перемешивания время формирования межфазных адсорбционных слоев определяется стадиями: адсорбции, изменения конформационного состояния макромолекулы и образования большого числа нековалентных межмолекулярных связей, обусловливающих прочность возникающих межфазных структур, причем дисперсность эмульсии обеспечивается уже на первой стадии формирования межфазных слоев. Несмотря на популярность использования низкомолекулярных ПАВ, например лецитина, для эмульгирования пищевых систем, а водорастворимых полисахаридов (каррагинан, ксантан и др.) для их стабилизации, применение белков является предпочтительным, так как они обладают свой-

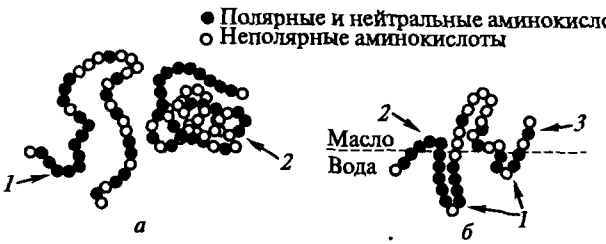


Рис. 123. Особенности пространственной структуры белков:

а — белок с преимущественным расположением полярных аминокислот в интерьере белковой глобулы (элементы вторичной структуры не показаны): *1* — денатурированная молекула; *2* — нативная молекула; *б* — наиболее вероятное расположение адсорбированной молекулы белка на межфазной поверхности: *1* — петля; *2* — сегмент; *3* — хвост

ствами и эмульгаторов, и стабилизаторов. Последнее имеет большое значение при переработке пищевого сырья и хранении продуктов.

Жиры пищевого сырья и продуктов подвергаются в процессах хранения, переработки и использования физико-химическим и биохимическим превращениям.

Основную роль при хранении играют окислительные превращения, развивающиеся по механизму самоокисления. Окисление может происходить при низких температурах в присутствии газообразного кислорода. На свету и при повышении температуры процесс резко ускоряется.

В основе современных представлений о механизме реакций окисления органических соединений лежит перекисная теория Баха—Энглера и теория вырожденно-разветвленных цепных реакций акад. Н. Н. Семенова.

Существенную роль в начальных стадиях цепных реакций играют свободные радикалы, образующиеся в жире под влиянием света. Молекула вещества (жир, жирная кислота), поглощая квант света, получает энергию $h\nu$ и переходит в возбужденное состояние:

$$RH + h\nu \rightarrow R^*H$$

Возбужденная молекула крайне непрочна и обычно тотчас же распадается на радикалы

$$R^*H \rightarrow R^\bullet + H^\bullet \text{ (зарождение цепи)}$$

Эти радикалы очень активны в химическом отношении и обычно быстро вступают во взаимодействия — происходит рекомбинация радикалов.

В присутствии кислорода радикалы реагируют с ним, образуя активные пероксирадикалы:

$$R^\bullet + O_2 \rightarrow R{-}O{-}O^\bullet$$

$$H^\bullet + O_2 \rightarrow H{-}O{-}O^\bullet$$

Пероксирадикалы реагируют с новыми молекулами окисляемого вещества, отнимая у них водород:

$$R{-}O{-}O^\bullet + RH \rightarrow R{-}O{-}OH^\bullet + R^\bullet$$

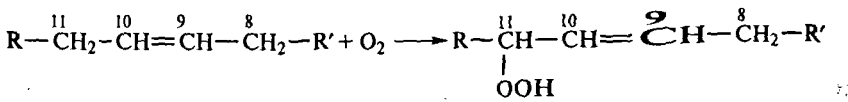
Образуется гидропероксид и новый радикал. А. Н. Бах, а также К. Энглер еще в прошлом веке указали на то, что пероксиды (перекиси) являются первичными продуктами автоокисления и играют важную роль в развитии его, активируя окисление других молекул.

Зарождение цепей может происходить и в отсутствие света по реакции

$$RH + O_2 \rightarrow R + H{-}O{-}O^\bullet$$

С энергетической точки зрения такой процесс для системы жирный углеводород — кислород является наиболее выгодным.

Большая или меньшая трудность реакции зарождения цепи определяется прочностью связи С—Н соответствующего соединения (первичная С—Н — около 93 ккал, вторичная — 89, третичная — 86 ккал). У ненасыщенных соединений связь С—Н в α-положении к двойной связи разрывается значительно легче. Поэтому гидропероксидная группировка образуется у α-углеродного атома по отношению к С=С:

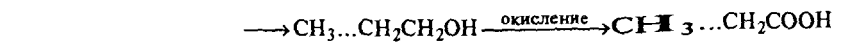


Однако в результате перемещения двойной связи в данном примере эта группировка может возникнуть и у девятого, и у десятого атомов углерода.

Реакционная способность ненасыщенных соединений возрастает с ростом числа двойных связей в молекуле. Например, линолевая кислота окисляется в 10—12 (по некоторым источникам — даже в 20) раз быстрее олеиновой; еще быстрее — в 40 раз — окисляется линоленовая кислота.

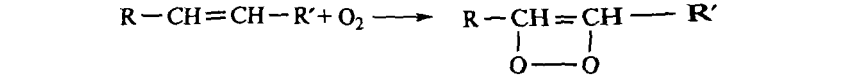
Насыщенные кислоты окисляются медленнее ненасыщенных, причем вначале они превращаются в ненасыщенные, выделяя водород. На скорость окисления насыщенной кислоты влияет длина цепи ее молекулы: так, стеариновая (*н*-октадекановая) кислота окисляется легче, чем лауриновая (додекановая).

Окислители могут действовать на атом углерода, стоящий в α-положении к карбоксильной группе. Появление кислорода вблизи карбоксила ослабляет его связь с молекулой, приводит к отщеплению CO_2 и укорочению длины цепи молекулы:



На скорость окисления остатков кислот в триглицеридах оказывает влияние положение их в молекуле. Например, пальмитиновая кислота в β-положении окисляется легче, чем в α-положении.

На первых стадиях окисления практически все пероксидные продукты являются гидропероксидами. На более глубоких стадиях и при окислении жиров при повышенных температурах могут образоваться и циклические пероксиды как результат присоединения кислорода к двойной связи:



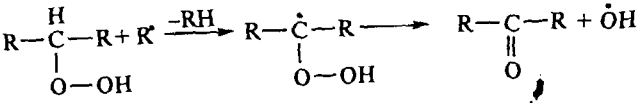
Гидропероксиды в силу относительно малой энергии разрыва связи O—O (30—40 ккал) являются высокоактивными и неустойчивыми соединениями. Вскоре после образования они начинают распадаться, давая свободные радикалы:

$$\left.\begin{array}{l} ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \\ 2ROOH \rightarrow ROO^{\bullet} + RO^{\bullet} + H_2O \end{array}\right\} \text{Разветвление цепи}$$

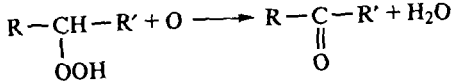
Радикалы вступают в различные вторичные реакции, в результате чего образуются промежуточные и конечные вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны, эпоксисоединения, эфиры и соединения со смешанными функциями гидроксикислоты, кетоэфиры и другие.

Непосредственно из пероксидов (после распада их на радикалы) образуются спирты и карбонильные соединения:

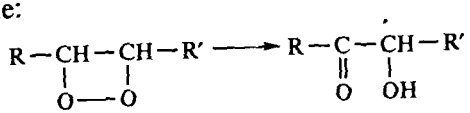
$$RO^{\bullet} + RH \rightarrow R{-}OH + R^{\bullet}$$



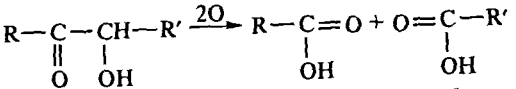
При окислении образовавшихся спиртов также получаются кетоны



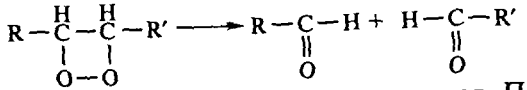
В результате изомеризации циклического пероксида образуется кетосоединение:



Дальнейшее окисление кетонов приводит к образованию низкомолекулярных кислот:

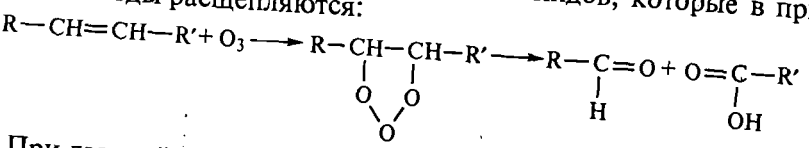


Циклический пероксид при распаде может образовывать альдегиды:



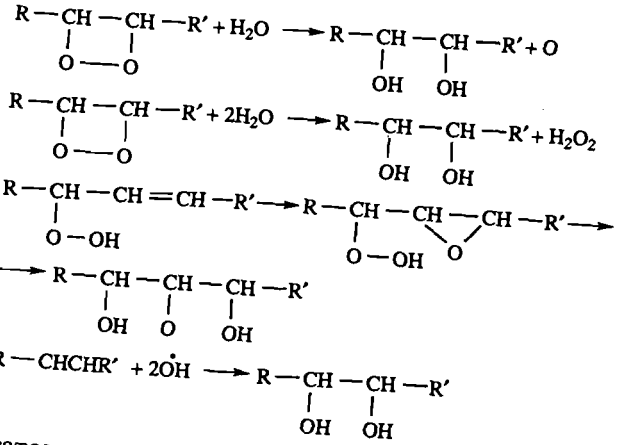
Альдегиды образуются и при распаде озонидов. Под действием солнечного света в воздухе всегда образуется небольшое количество озона. Озон взаимодействует с ненасыщенными алифатичес-

кими углеводородами с образованием озонидов, которые в присутствии воды расщепляются:



При дальнейшем окислении альдегидов также образуются кислоты.

В результате распада пероксидов могут образовываться полигидроксисоединения:



Результатом этих превращений является уменьшение содержания гидропероксидов в жирах и появление таких вторичных продуктов самоокисления, как альдегиды (альдегидное прогоркание), кетоны (кетонное прогоркание), оксикислоты (осаливание). Прогоркшие жиры становятся непригодными к употреблению в пищу из-за неприятного жгучего вкуса и запаха. Наиболее легко прогоркают жиры, богатые ненасыщенными жирными кислотами, а говяжий, бараний и гидрогенизированные жиры в меньшей степени подвержены прогоркнию.

При неправильном хранении сливочного, топленого коровьего масла, маргарина поверхность их изменяет цвет, а по вкусу и запаху эти жиры становятся похожими на сало.

На скорость процессов, происходящих в жирах при хранении, влияет целый ряд факторов:

а) химический состав жира, который в свою очередь зависит от вида, сорта и качества исходного сырья, способа и режима получения жира, материала оборудования, в котором извлекают жир из сырья, степени свежести жира, закладываемого на хранение, и др. При прочих равных условиях жир, в котором больше ненасыщенных кислот, окисляется быстрее;

б) содержание в жире естественных антиокислителей существенно влияет на устойчивость его при хранении. Так, растительные масла, хотя и более ненасыщенные, чем животные жиры, но богатые жирорастворимыми витаминами, обладающими антиокислительными свойствами, не уступают животным жирам в устойчивости к окислению при хранении;

в) содержание в жирах катализаторов окисления, в частности металлов с переменной валентностью, заметно понижает их устойчивость к окислению при хранении; оказывает влияние также возможность перехода в жир металлов из тары или упаковочного материала;

г) повышение температуры хранения, как правило, увеличивает скорость химических реакций, поэтому количество пероксидов, образующихся при окислении жиров, тоже возрастает с повышением температуры. С другой стороны, повышение температуры, особенно до 40—45 °С и выше, резко увеличивает скорость распада гидропероксидов с образованием вторичных продуктов окисления;

д) поскольку зарождение цепи окислительных превращений происходит по реакции $RH + O_2$, то скорость инициирования процесса зависит от парциального давления кислорода (т. е. от доступа кислорода);

е) свет является инициатором зарождения цепи окислительных превращений в жирах.

Приведенные данные подтверждают справедливость санитарных требований к хранению жиров.

Пероксисоединения в большинстве своем токсичны для организма человека, поэтому используемые на пищевые цели жиры и жировые продукты подвергаются строгому контролю на содержание в них соединений пероксидного характера. Одним из важнейших показателей их качества является *пероксидное число*, значение которого устанавливает возможность длительного хранения, немедленного использования или невозможность использования в питании человека.

Жировое сырье и продукты подвергаются биохимическим изменениям, которые обусловлены действием тканевой липазы в процессе жизнедеятельности и автолиза, а также липазы микроорганизмов, которые загрязняют продукты после извлечения, хранения и переработки жиросырья. Скорость развития процесса зависит от многих факторов: места локализации в организме, наличия загрязнений биологического происхождения (сгустки крови, лимфатические узелки, кусочки кровеносных сосудов, содержимое кишок и желудков), температуры, влажности, наличия бивалентных металлов и др. Продукты гидролиза наделяют сырье и продукты неприятными органолептическими свойствами и снижают качество продуктов. Об интенсивности и уровне гидролитических процессов судят по *кислотному числу* — еще одному важному показателю качества жировых продуктов.

Для стабилизации качественных показателей жировых продуктов наряду со строгим соблюдением рекомендуемых условий хранения используют консервирование солью, применение различных антиоксидантов.

Условия хранения масел и жиров отражаются и на степени разрушения жирорастворимых витаминов и каротиноидов, что снижает их способность к хранению и биологическую ценность. В связи с этим в последнее время приобрело популярность обогащение жирорастворимыми витаминами А, Е и каротиноидами.

На предприятиях общественного питания и пищевой промышленности широко применяется технологический прием тепловой обработки изделий из мяса, рыбы, овощей, теста — *фритюрная* жарка. С его помощью получают вкусную, калорийную, с привлекательным внешним видом продукцию, которая пользуется большим спросом у потребителей.

Однако при фритюрной жарке жиры подвергаются довольно жесткому воздействию: они нагреваются при высоких температурах (160—190 °С) в течение нескольких часов, иногда дней; к поверхности горячего жира, как правило, имеется свободный доступ воздуха; через слой жира постоянно проходит влага, выделяемая продуктом, при этом жир пенится, что увеличивает поверхность соприкосновения его с воздухом; в жир попадают частицы обжариваемого продукта и, если нет постоянной фильтрации жира или «холодной» зоны у аппарата, обугливаются и загрязняют жир продуктами пирогенетического распада содержащихся в них органических веществ. Такие условия нагрева вызывают глубокие изменения в жирах.

При термическом воздействии в жирах проходят четыре основных процесса: окисление, полимеризация, гидролиз и декструкция. В маслах, богатых полиненасыщенными жирными кислотами, процессам окисления и полимеризации предшествует (а затем и сопутствует) процесс конъюгирования двойных связей. На рис. 124 показана схема этих изменений. Видно, что это не параллельно протекающие, а взаимосвязанные, переплетающиеся процессы.

Окисление жирных кислот, входящих в состав жира, протекает в несколько этапов.

В первый так называемый индукционный период, как и при самоокислении, не происходит еще внедрения кислорода в молекулу кислоты, потому что свободные радикалы, образующиеся под действием света и тепла из молекул окисляющегося вещества и дающие начало цепи окислительных реакций, связываются естественными антиокислителями. Продолжительность этого периода зависит от вида жира, способа его получения, концентрации антиокислителей, условий хранения и других факторов. Затем происходит образование пероксидов, в основном гидропероксидного типа.

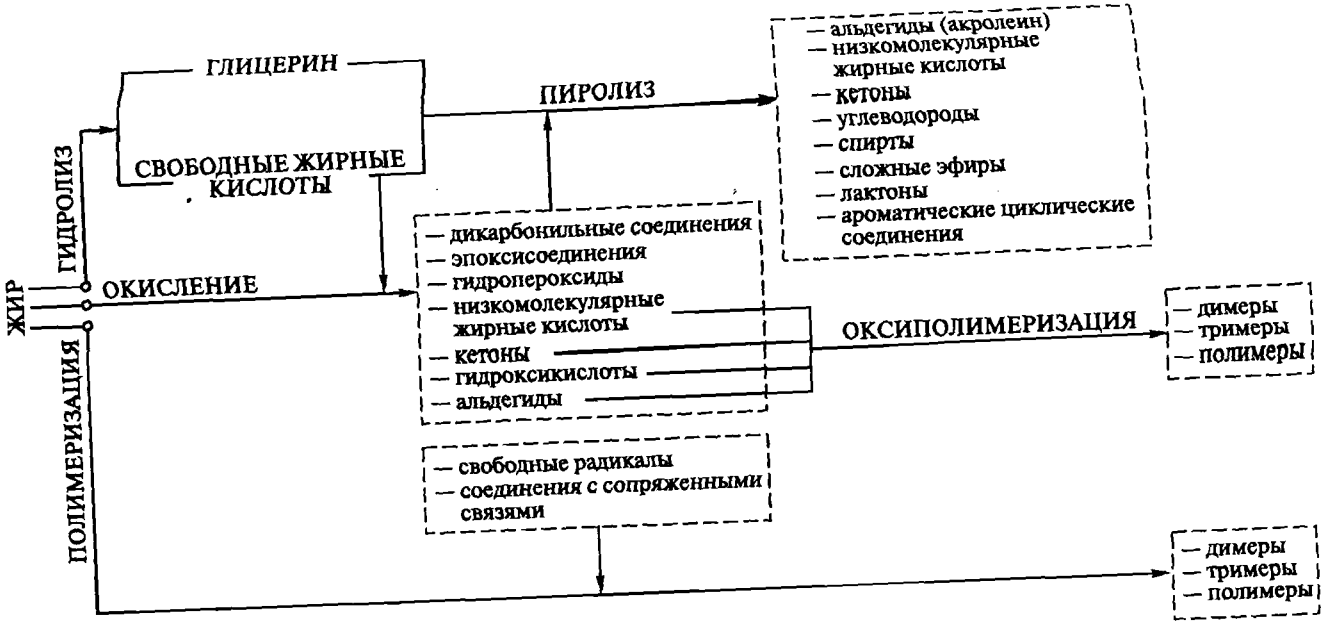


Рис. 124. Схема процессов, происходящих при гидротермическом воздействии на жиры

На более поздних стадиях окисления образуются вторичные стабильные продукты окисления, среди которых обнаружены дикарбонильные соединения, продукты сополимеризации, гидроксикислоты (моно-, ди- и поли-) и производные кислот с двумя сопряженными связями.

При термическом окислении проявляется катализирующее действие металлов переменной валентности, содержание которых во фритюре может увеличиваться за счет перехода их из материала жарочной ванны.

Степень термоокисления зависит от природы жира и обжариваемого продукта, от температуры и длительности нагрева, от величины удельной поверхности жира во фритюрнице. Вспенивание, перемешивание увеличивают термоокисление. Напротив, защита жира поверхностной пленкой из инертных полимеров, нагрев в атмосфере инертных газов или в вакууме значительно замедляют его. Глубина термоокисления зависит также от конструкции жарочных аппаратов и режимов жарки.

Продукты полимеризации при термическом воздействии на жиры образуются путем реакций между неокисленными жирными кислотами, между этими же кислотами и продуктами их окисления и, наконец, между продуктами окисления. Свободные радикалы, образующиеся при окислении липидов, также могут вступать в реакции полимеризации.

Вода всегда присутствует в составе жировых продуктов, образуется как один из продуктов окисления последних, а при жарке — поступает из обжариваемого продукта. При жарке изделий в жирах протекают два процесса:

образование свободных жирных кислот в результате гидролиза триглицеридов;

вторичные изменения свободных жирных кислот с образованием низкомолекулярных летучих продуктов, в результате чего их количество уменьшается.

В разные периоды термического воздействия на жиры доминирует то первый, то второй процесс и содержание свободных жирных кислот то возрастает, то уменьшается.

Важно подчеркнуть, что гидролизоваться могут не только неизмененные глицериды жиров, но и подвергшиеся окислению и полимеризации.

Главной особенностью термоокисления является расщепление (деструкция) окисляющихся жирнокислотных цепочек жира с образованием колоссального числа низкомолекулярных летучих соединений, что закреплено в понятии «термоокислительная деструкция жира и жирных кислот». Расщепляться могут как кислотные остатки в составе молекулы жира, так и свободные жирные кислоты, образующиеся при гидролизе жира. При высокой температуре становятся летучими и соединения с относительно большой молекулярной массой, например свободные жирные кисло-

ты, особенно ненасыщенные. Улетучиванию способствуют вспенивание жира и пары воды, выделяемые обжариваемым продуктом.

При температуре выше 200 °С жиры претерпевают сильное разложение (пиролиз) и резко возрастает концентрация токсичных продуктов термоокисления, поэтому при фритюрной жарке нагрев жиров выше 190 °С не допускается.

В опытах на животных термически окисленные жиры вызывают задержку роста, заболевания кожи, желудочно-кишечного тракта и печени, а жиры после длительного прогрева при 250 °С и выше — развитие злокачественных опухолей.

Глубину окислительных процессов, происшедших в жирах при термообработке, характеризуют несколько показателей. Необходимо, однако, помнить, что самым важным при контроле качества жиров является установление момента, когда жир достигает допустимого предела использования его в технологических процессах по содержанию токсичных веществ.

Содержание первичных продуктов окисления — пероксидов — характеризует пероксидное число. Группу промежуточных вторичных продуктов окисления составляют главным образом карбонильные соединения.

Скорость изменения содержания в жире окисленных жирных кислот (ОЖК) тесно связана с понятием о *фритюрной стойкости жира*, под которой подразумевают время в часах, в течение которого при данной температуре (обычно 180 °С) уровень продуктов термоокисления в данном жире достигает критического значения (процент ОЖК, равный 1, или процент полярных веществ, равный 27) и жир нужно сменить.

Фритюрная стойкость тем выше, чем лучшего качества исходный жир, т. е. чем ниже его пероксидное, кислотное, тиобарбитуровое числа, чем выше у него точка дымообразования.

Для стабилизации фритюрных жиров применяют различные методы, которые делят на химические, физико-химические и физические.

К *химическим методам стабилизации* относят ингибирование цепной реакции окисления, в частности применение природных и искусственных антиоксидантов различной химической природы.

К *физико-химическим методам* относят применение таких добавок, которые образуют пленку по границе раздела фаз жир и воздух и характеризуются термостабильностью и инертностью. К таким добавкам относят кремнийорганические полимеры, например полиметилсилоксановые жидкости.

К *физическим методам* относят замедление нежелательных окислительных и полимеризационных процессов во фритюре путем ограничения доступа воздуха к поверхности горячего жира (например, с помощью «паровой» подушки при негерметично закрытой крышке, а также путем создания атмосферы инертных

газов — диоксида углерода, азота либо путем вакуумирования пространства над разогретым жиром и т. д.). Такие подходы реализуются путем совершенствования конструкции жарочных аппаратов.

Для решения задачи продовольственного обеспечения населения нашей страны необходимо не только увеличение производства продуктов питания, повышение их качества и биологической ценности, но и снижение потерь на всех стадиях их производства и потребления. Одним из перспективных и рациональных путей сбережения продовольственных ресурсов является повторное использование масел и жиров после их очистки. Количество отработанного жира в отдельных технологических процессах значительно. Универсального приема, который позволил бы сразу очистить жир от всех разнообразных по структуре и составу примесей, не существует. На практике в зависимости от состава примесей и назначения жира применяют несколько последовательных операций, которые разделяют на: механические (отстаивание, фильтрация, сепарирование); физико-химические (адсорбция, дезодорация, дистилляция); химические (гидратация, нейтрализация, этерификация, окисление, восстановление).

7.5. АНАЛИЗ ЛИПИДОВ

В связи с необходимостью сбалансированного питания исследование жира сводится не только к определению его массового содержания, но и к анализу жирнокислотного состава, пищевой, биологической ценности и других показателей.

Методы количественного определения суммарных липидов в сырье и пищевых продуктах разнообразны и отличаются способами анализа, приемами экстракции, применяемыми экстрагентами, подготовкой образцов к анализу, продолжительностью и условиями экстрагирования и т. д.

По способам анализа методы делятся на две группы: методы определения массовой доли жира непосредственно в объекте и методы, связанные с предварительным извлечением липидов или жира.

К первой группе относятся методы ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, турбидиметрии, ультразвуковые и др.

Вторая группа объединяет методы, в которых липиды или жир извлекаются в органическую фазу с последующим их количественным определением гравиметрическим или другим способом.

Полное извлечение липидов из клеток или тканей представляет собой довольно трудную задачу, поскольку они являются весьма гетерогенной группой соединений, находящихся в клетках как в свободном, так и в связанном состоянии. Причем в последнем

случае липиды образуют более или менее прочные комплексы с гидрофильными компонентами клетки (белками, углеводами и др.). В образовании этих комплексов участвуют вандерваальсовы силы, гидрофобные взаимодействия, водородные и ковалентные связи. Преобладание того или иного типа связей обусловливает различную экстрагируемость связанных липидов из биологического материала.

В зависимости от степени экстрагируемости из клеток липиды условно разделяют на *свободные*, *связанные* и *прочносвязанные*. Свободные липиды легко переходят в слабополярные растворители (петролейный и диэтиловый эфиры, хлороформ, бензол и др.), способные разрушать комплексы, образованные за счет гидрофобных взаимодействий и вандерваальсовых сил. Для извлечения связанных липидов, удерживаемых в комплексах водородными связями (например, в липопротеинах мембран), применяют более полярный растворитель (метанол или этанол) в смеси со слабополярными. Прочносвязанные липиды, удерживаемые ковалентными связями, выделяют после того, как проведен гидролиз комплекса слабыми растворами кислот или щелочей в органическом растворителе.

По приемам экстракции и полноте извлечения липидов или жира эти способы можно разделить на три подгруппы:

1) методы экстракции сырого жира из измельченного обезвоженного материала неполярным или слабополярным растворителем;

2) методы экстракции сырого жира из измельченного невысушенного материала полярным растворителем или его смесью со слабополярным или полярным растворителем;

3) методы экстракции сырого жира из бесклеточного или полностью разрушенного (гидролизом, гидродинамической кавитацией) клеточного материала полярным растворителем или его смесью со слабополярным растворителем.

Отличительной особенностью методов первой подгруппы является извлечение главным образом только свободных липидов, которые сорбированы и механически удерживаются гелевой частью клетки. Эти методы, как правило, предполагают использование специальных приборов и аппаратов, в том числе на основе аппарата Сокслета.

Главная особенность методов второй подгруппы — обеспечение оптимальных условий для максимального извлечения липидов из клеточного материала, не подвергнутого разрушению химическим или физическим способом. Однако отсутствие специальных экстракторов приводит, как правило, к потере экстракта при отделении липидов от нелипидной части и других операциях.

Методы третьей подгруппы можно условно отнести к приемам, обеспечивающим практически полное выделение липидов, в том числе и прочносвязанных. Условность связана с тем, что химичес-

кое разрушение клеточного материала при гидролизе изменя фракционный состав выделяемых липидов, а физическое — затрагивает липиды, связанные с белками ионной связью, в то числе через ионы двухвалентных металлов. К методам третье подгруппы примыкают методы концентрирования жира в бутиро мерах с помощью поверхностно-активных веществ. В последнее время для оценки полного содержания липидов, а также количества прочносвязанных липидов в различных пищевых продуктах биологических объектах нашел применение метод динамическо кавитации.

Анализ смесей жирных кислот, полученных в результате гидролиза липидов, наиболее четко и точно проводится методом газо жидкостной хроматографии. С целью перевода жирных кислот летучие соединения их превращают в метиловые эфиры жирны кислот. Эфиры впрыскивают в нагретую до высокой температуры колонку, изготовленную в виде полой спирали, внутренняя част которой покрыта неподвижной жидкой фазой. В качестве жидко фазы применяют высокотемпературную парафиновую или сили коновую смазку. В качестве «носителя» используют какой-либо инертный газ (азот, аргон). Метиловые эфиры жирных кислот введенные в нагретую колонку вместе с газом-носителем под давлением, движутся через колонку. Распределение основано на различной растворимости эфиров в неподвижной жидкой фазе. Поскольку жидкая фаза в колонке находится при повышенной температуре, адсорбированный на ней эфир вновь испаряется и поступает в подвижную газовую фазу. Чем ниже растворимость эфира в неподвижной жидкой фазе, тем быстрее он улетучивается вместе с газом-носителем из колонки. Газовая смесь попадает детектор для обнаружения и количественного определения отдельных соединений. Анализ основан на каком-либо чувствительном физическом методе, например ионизационных свойствах, обусловленных действием γ-излучения.

Результаты анализа регистрируются в виде пиков, каждый из которых соответствует определенной жирной кислоте. Метод характерен быстротой, высокой разрешающей способностью и чувствительностью (~ 10^{-12} моль).

В исследовании химических свойств жиров и масел существенное значение имеют качественные показатели: кислотное, иодное, пероксидное числа и *число омыления*.

Кислотное число — количество миллиграммов гидроксида калия, пошедшее на нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира (масла).

Иодное число — количество граммов иода, связываемое 100 г жира (масла). Поскольку иод присоединяется по месту двойных связей в структуре ненасыщенных жирных кислот, иодное число определяет степень ненасыщенности жиров. Значение числа коррелирует с температурой плавления: чем выше иодное число, тем

ниже температура плавления и тем быстрее продукт окисляется. Степень окисления определяется по *пероксидному числу*, указывающему на количество первичных продуктов — веществ перекисного характера.

Число омыления — количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации как свободных, так и связанных с глицерином жирных кислот, образующихся при гидролизе 1 г жира или масла.

Многообразие липидов, их различная химическая структура, сложность состава источников делает анализ липидов затруднительным. Вместе с тем следует отметить значительный прогресс в химии липидов, которая формирует подходы, принципы и методы анализа липидов всех классов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какова химическая природа липидов? 2. Какова современная классификация липидов? 3. Какие вещества относят к липидам? 4. Дайте общую структурную формулу нейтрального жира и фосфатидов. Обозначьте входящие компоненты. 5. Что служит источником пищевых жиров? 6. Какие липиды входят в класс простых? 7. Назовите представителей сложных липидов. 8. Какими физическими и физико-химическими свойствами обладают липиды? Приведите схемы наиболее важных реакций. 9. Что такое воски? Каковы их биологическая роль и распространение? 10. Чем объясняется бифильность липидов? Приведите примеры бифильных липидов и дайте их структурные формулы. 11. Что такое поверхностная активность липидов? Какое практическое значение имеет этот показатель? 12. Приведите структурную формулу лецитина и охарактеризуйте его значение в получении пищевых систем. 13. Чем различаются жиры и масла? 14. Какова роль липидов в питании? 15. Приведите схему переваривания липидов под действием пищеварительных ферментов. 16. Какова роль желчных кислот в переваривании липидов? 17. В чем состоит биологическое значение эмульгирования жиров? 18. Дайте понятие биологической ценности жиров. По каким показателям она оценивается? 19. Какие органы и ткани выступают источником жира в растениях и у животных? 20. Каков химический состав растительных масел? 21. Каков химический состав животных жиров? При переработке каких тканей получают пищевые животные жиры? 22. В чем состоят особенности химического состава липидов рыб? 23. В чем состоят особенности структуры молочного жира как тонкодисперсированной системы? 24. Каковы химические свойства молочного жира? 25. Каковы основные направления использования липидов на пищевые цели? 26. Что такое эмульсии? 27. Эмульсии каких типов встречаются в производстве пищевых продуктов? 28. Что такое обращение фаз эмульсии и в каких случаях оно наблюдается? 29. В каких случаях разрушают эмульсию и как этого достигают при получении пищевых продуктов? 30. Какие вещества могут быть эмульгаторами и стабилизаторами? В чем состоит физико-химическая сущность эмульгирования и стабилизации жировых систем? 31. Дайте схему мясных эмульсий. Какова роль белков в их стабилизации? 32. Каким превращениям подвергаются липиды в процессе хранения и переработки? 33. По каким показателям оценивают качество жиров? На что указывает рост показателей при хранении и переработке жиров? 34. Каковы теоретические основы окисления жиров? Дайте характеристику продуктов окисления. 35. Каким изменениям подвергаются жиры (масла) при высокотемпературной обработке? 36. Каковы принципы, подходы, методы стабилизации качества жиров при хранении и переработке? 37. На чем основаны принципы анализа липидов? 38. В чем состоит сущность определения количества липидов в аппарате Сокслета? 39. Какими методами можно определить холестерин в пищевых продуктах? 40. Каково физиологическое и функциональное значение фосфо-

липидов? 41. Дайте формулу холестерина. Какова медико-биологическая роль этого вещества? 42. Укажите на различия в структуре и свойствах насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Приведите примеры таких кислот, наиболее часто встречающихся в пищевых жирах животного и растительного происхождения. 43. В каком триацилглицерине больше биологически доступной энергии при одном и том же количестве атомов углерода: а) триацилглицерин с высоким иодным числом; б) триацилглицерин с низким иодным числом? 44. Жир может служить источником воды для животных пустыни. Рассчитайте, сколько воды образуется при полном окислении 100 г триацилглицерина. 45. Чем объяснить биологическую роль липидов как запасников энергии? Почему при их окислении выделяется больше энергии, чем при окислении углеводов и белков?

ГЛАВА 8
УГЛЕВОДЫ

●

Углеводы — полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны с общей формулой $(CH_2O)_n$ — наиболее распространенный на Земле класс органических соединений, входящих в состав всех живых организмов. В клетках животных их содержится в количестве около 2 % сухой массы (в мышечных клетках гликоген может достигать 4—6 % в зависимости от степени тренированности мышц), в клетках растений — 80 % и более.

Углеводы как первичные продукты фотосинтеза в круговороте веществ в природе играют роль своеобразного моста между неорганическим и органическим миром. Выделяемая при биологическом окислении углеводов химическая энергия используется в реакциях синтеза, активном транспорте веществ через клеточные мембраны, преобразуется в механическую работу. Промежуточные продукты распада углеводов служат исходными веществами для синтеза других соединений, необходимых живой клетке. На долю углеводов приходится 60—70 % пищевого рациона. Они содержатся преимущественно в растительных продуктах как основные компоненты хлеба, круп, макаронных, кондитерских изделий, служат исходными субстратами при производстве пива, спирта, вина, пищевых кислот (уксусной, молочной, лимонной), продуктов микробиологического синтеза (ферментов, антибиотиков и др.). Их источником животного происхождения служит молоко. Некоторые виды растительного сырья (кукуруза, картофель, сахарная свекла, тростник и др.) используются для получения подсластителей (пищевого сахара, сахарозы) и чистых углеводных продуктов (крахмала). В связи с развитием пищевой индустрии и науки о питании углеводы вырабатываются из растений, животных и гидробионтов и используются в качестве пищевых добавок для структурообразования как загустители и балластные вещества пищи (пищевые волокна).

Углеводы — наиболее ранний класс органических соединений, который был получен в чистом виде, подвергнут кислотному и ферментативному гидролизу, сбраживанию микроорганизмами. Они одни из первых были синтезированы химическим путем. Большой вклад в изучение строения и химии углеводов внесли А. М. Бутлеров, Э. Фишер, В. Н. Хеуорс. Благодаря развитию химии углеводов, установлению их химической и пространственной

структуры во многом расширились ранее существовавшие представления об их физиологической и технологической роли при производстве продуктов питания.

8.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРУКТУРА УГЛЕВОДОВ

Углеводы играют в организме роль энергетического субстрата. Биополимеры, относящиеся к классу полисахаридов, выполняют дополнительно ряд важных биологических функций in vivo. Они участвуют в построении клеточных стенок и межклеточного матрикса, в регулировании обмена ионами между клеткой и ее окружением, выполняют роль энергетического резерва. Изучение полисахаридных систем, заметно активизированное в последнее время, приближает нас к пониманию различных аспектов функционирования живой материи и поэтому имеет большое теоретическое значение. В то же время, обладая уникальными способностями к загущению, студнеобразованию, эмульгированию, водоудержанию и стабилизации структурно-слоеных систем, полисахариды находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. К тому же низкомолекулярные углеводы используют для подслащивания пищевых продуктов, а их производные — пищевые кислоты применяют для обеспечения низкого pH при консервировании пищевых продуктов. Наряду с белками полисахариды являются основными компонентами пищи, определяющими ее структуру, органолептические качества, степень переваримости и усвоения. Адсорбционные свойства полисахаридов наделяют продукты радиопротекторными и шлаковыводящими свойствами, что обусловливает их применение в рационах для коррекции и поддержания здоровья. В связи с этим ежегодный

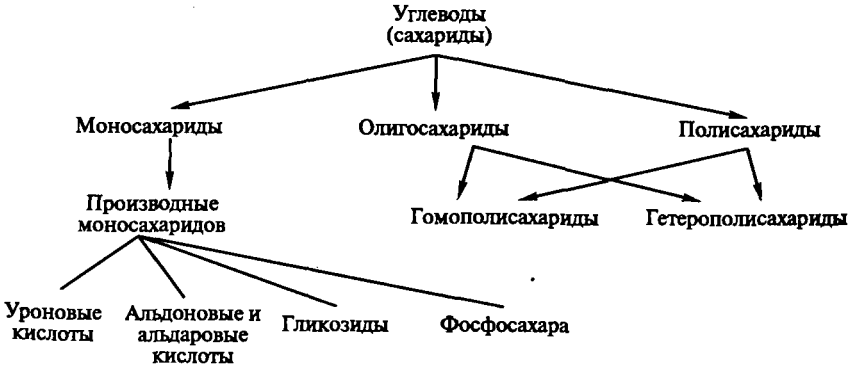


Рис. 125. Классификация углеводов

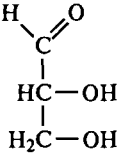
прирост потребления их в пищу человека составляет около 3,8 % при тенденции к дальнейшему росту.

Классификация углеводов основана на их структуре и физико-химических свойствах. Современная классификация представлена тремя подклассами углеводов (рис. 125). К *моносахаридам* относят углеводы, содержащие от 3 до 10 углеродных атомов в структуре, к *олигосахаридам* — от 2 до 10 остатков моносахаридов; *полисахариды* включают свыше 10 моносахаридных звеньев.

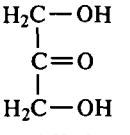
По физико-химическим свойствам углеводы делят на *нейтральные*, содержащие только гидроксильные и карбонильные группы; *основные*, включающие кроме названных еще и аминогруппу (аминосахара); *кислые*, содержащие кроме гидроксильных и карбонильных групп также карбоксильные группы.

Моносахариды. В зависимости от количества углеродных атомов их делят на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы, нонозы, соответственно содержащие 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 углеродных атомов.

Триозы — самые простые моносахариды:



глицеральдегид



дигидроксиацетон

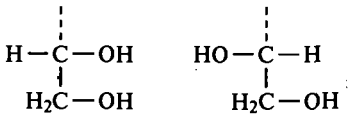
За исключением дигидроксиацетона, все простые сахара содержат асимметрические углеродные атомы. Общее их число равно числу расположенных внутри углеродной цепи групп C(H)OH, а число стереоизомеров равно 2^n, где n — число асимметрических атомов углерода. Глицеральдегид (простейшая альдоза с $n = 1$) может существовать в виде двух различных стереоизомеров. Альдогексоза $C_6H_{12}O_6$ с $n = 4$ может быть представлена любым из 16 возможных стереоизомеров, 8 из которых относятся к D-ряду, а 8 — к L-ряду. Если два стереоизомера различаются конфигурацией одного из асимметрических углеродных атомов, они называются *эпимерами*. Например, манноза — эпимер глюкозы по второму углеродному атому, галактоза — эпимер глюкозы по четвертому углеродному атому.

Из-за наличия асимметрических углеродных атомов моносахариды обладают оптической активностью. Интенсивность вращения плоскополяризованного луча для разных сахаров различна, что находит практическое применение при анализе количества сахаров методом поляриметрии.

В наибольшей степени в природе распространены гексозы и пентозы.

По расположению гидроксильной группы у асимметрического углеродного атома, дальше всех отстоящего от карбонильной

группы, все моносахариды относят к D- или L-ряду (право- и левовращающие):



D-ряд L-ряд

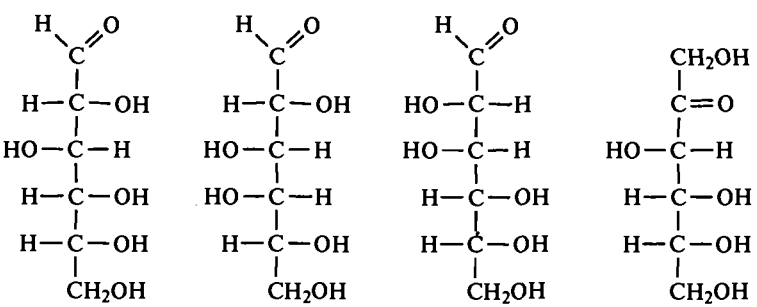
Распространенные в природе моносахариды, относящиеся к D-ряду, приведены ниже.

Альдозы	*Кетозы*
Глицеральдегид	Дигидроксиацетон
Эритроза	Ксилулоза
Рибоза	Рибулоза
Галактоза	Фруктоза
Маннноза	Седогептулоза
	Октулоза

Наиболее важные в физиологическом отношении гексозы представлены на рис. 126.

D-Глюкоза лучше всего усваивается организмом. Она входит в состав фруктов, зеленых растений, семян хлебных злаков и т. д. Она легко сбраживается дрожжами и поэтому используется как один из основных субстратов в технологии бродильных производств (виноделии, хлебобулочном, молочнокислом, спиртовом). Ее получают для промышленных целей путем гидролиза картофельного или кукурузного крахмала, а также при гидролизе целлюлозосодержащих источников путем ферментативного гидролиза.

D-Фруктоза содержится в растениях, в большом количестве в меде, плодах. Из всех моносахаридов — она самый сладкий сахар; в 1,5 раза слаще сахарозы и в 2 раза — глюкозы. На практике применяют ферментативный способ получения фруктозы из глюкозы. Потребность во фруктозе значительно увеличилась из-за роста заболеваемости сахарным диабетом, в силу чего ее получают и ис-



D-глюкоза D-галактоза D-манноза D-фруктоза

Рис. 126. Формулы гексоз

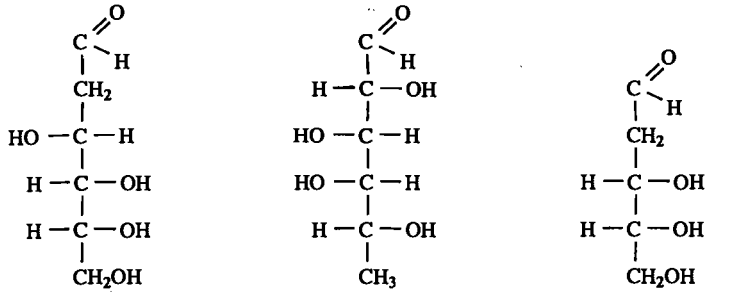


Рис. 127. Наиболее распространенные дезоксиальдозы

пользуют в диетах и при производстве пищевых продуктов из инулина — полисахарида топинамбура с применением фермента инулазы. Она также хорошо сбраживается дрожжами, в связи с чем фруктозосодержащее растительное сырье используют в процессах брожения.

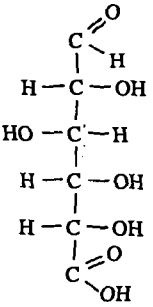
D-Галактоза широко используется в молочной промышленности, так как сбраживается дрожжами при молочнокислом брожении в результате гидролиза молочного сахара лактозы. Как побочный продукт она в большом количестве образуется в целлюлозной промышленности при обработке древесины.

D-Манноза медленнее сбраживается, чем глюкоза и фруктоза. В составе щелоков она в больших количествах используется при производстве кормовых дрожжей, этанола.

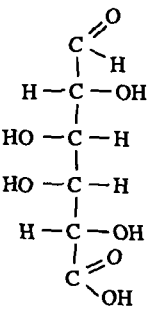
В природе известны дезоксисахара. Они по строению и конфигурации групп при асимметрических атомах подобны соответствующим альдозам или кетозам, но в них одна или несколько спиртовых гидроксильных групп заменены атомом водорода. Изучены главным образом природные дезоксиальдозы. Название их происходит от соответствующих альдоз, при этом добавляется приставка дезокси-, перед которой ставят цифру — номер углеродного атома, не имеющего гидроксильной группы. Из дезоксиальдогексоз можно отметить 2-дезокси-D-глюкозу и 6-дезокси-D-галактозу, а из дезоксиальдопентоз — 2-дезокси-D-рибозу (рис. 127).

2-Дезокси-D-рибоза входит в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), а фруктоза — в состав сложных сахаров молока.

Уроновые кислоты представляют собой моносахариды (альдозы), в которых первичная спиртовая группа при последнем атоме углерода окислена в карбоксильную группу. Названия их производят от названия соответствующих альдоз по числу углеродных атомов и по пространственной конфигурации, заменяя окончание добавлением «уроновая кислота». Примеры уроновых кислот приведены на рис. 128.

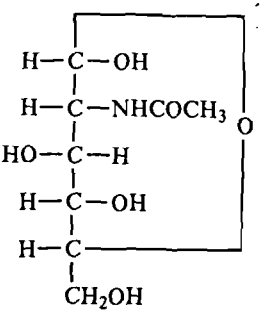


D-глюкуроновая кислота

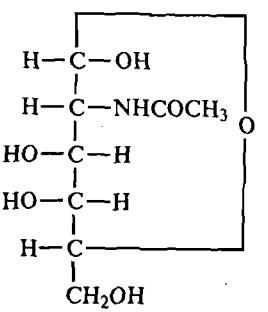


D-галактуроновая кислота

Рис. 128. Уроновые кислоты



N-ацетил-D-глюкозамин
(N-ацетилхитозамин)



N-ацетил-D-галактозамин
(N-ацетилхондрозамин)

Рис. 129. Примеры аминосахаров

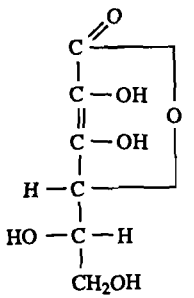
Уроновые кислоты широко распространены в природе, имеют большое биологическое значение. D-Галактуроновая кислота входит в состав пектиновых веществ. Благодаря наличию альдегидной, спиртовой и карбоксильной групп они обладают всеми свойствами моносахаридов и кислот. Подобно моносахаридам, они существуют в цепной и циклической полуацетальной формах. В живых организмах они оказывают атоксическое действие, обезвреживая ядовитые вещества.

Аминосахара — также важнейшие производные сахаров, среди которых наиболее известны D-глюкозамин и D-галактозамин. Они встречаются у животных и растений в форме N-ацетильных производных, примеры которых приведены на рис. 129.

Аминосахара входят в состав мукополисахаридов животных, растений и бактерий. Они выступают компонентами различных гликопротеинов и гликолипидов. В составе этих высокомолекулярных соединений аминогруппа чаще всего ацилирована, а иног

да сульфирована. Аминосахара встречаются в тканях, органах, биологических жидкостях и слизи рыб, беспозвоночных и морских млекопитающих в связанном виде. Они участвуют в регенерации тканей, оказывают влияние на проницаемость и эластичность тканей, регулируют свертываемость крови и т. д. При тепловой обработке рыбопродуктов аминосахара участвуют в реакции неферментативного покоричневения (реакция карамелизации, или меланоидинообразования), что приводит к снижению качества готовой продукции. В химическом отношении эти соединения обладают всеми свойствами аминов, спиртов и альдегидов.

К моносахарам L-ряда по химической природе близок витамин С (аскорбиновая кислота), которая является циклическим эфиром (лактоном) одной из альдоновых кислот:



аскорбиновая кислота

Витамин С содержится в большом количестве в соке лимонов, черной смородины, апельсинов, в плодах шиповника, свежей капусте и др. Его дефицит в питании вызывает заболевание цингой. Современная промышленность выпускает синтетическую аскорбиновую кислоту из D-глюкозы.

В водных растворах моносахариды образуют равновесные системы, состоящие из молекул с развернутой цепью и молекул с циклической структурой (рис. 130). Циклические структуры отсутствуют у триоз, тетроз. Начиная с пентоз, происходит самопроизвольная реакция внутримолекулярной конденсации одной из гидроксильных групп и карбонильной группы моносахарида с образованием цикла.

В случае гексоз формируются шестичленные кольца, при этом возникает эфирная связь $C_1—C_5$ (точнее, $C_1—O—C_5$). Кетогексозы образуют пятичленные кольца, и возникает соответственно связь $C_2—C_5$. Таким образом, углеродный атом карбонильной группы становится дополнительным центром асимметрии — аномерным углеродным атомом. При линейном изображении D-сахаров по Фишеру структуру с гидроксильной группой, расположенной справа от аномерного углеродного атома (С—ОН), называют α-*аномером*, слева (НО—С) — β-*аномером*. Реакция образования полуацеталя обратима, а два аномера способны превращаться друг

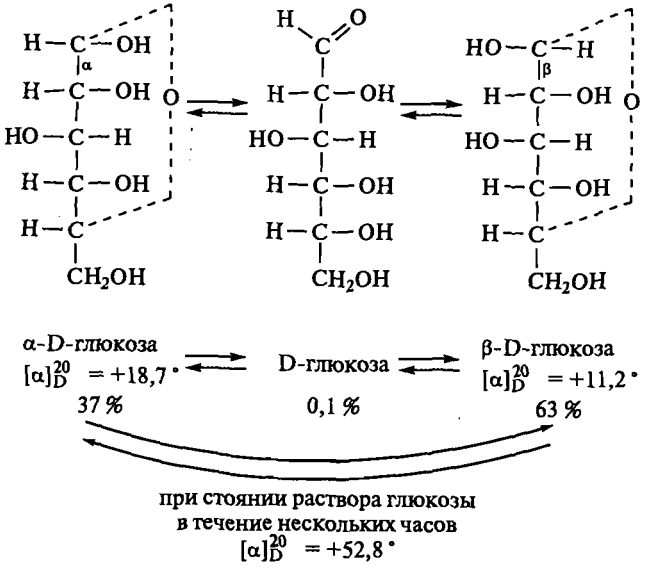


Рис. 130. Равновесная система α- и β-D-глюкозы (явление мутаротации) в изображении в виде формул Фишера

в друга, проходя через стадию образования молекулы со свободной карбонильной группой. При этом в растворе оптическая плотность этих веществ изменяется по-разному. Это явление получило название *мутаротации*. В биохимических реакциях возможно участие одного или обоих изомеров, а иногда — сахара со свободной карбонильной группой.

Изомеры значительно отличаются друг от друга по физико-химическим свойствам. Входя в структуру олиго- и полисахаридов в качестве строительных блоков, они образуют разные вещества (например, α-D-глюкоза — амилозу, а β-D-глюкоза — целлюлозу). Эти вещества имеют разные свойства и различаются биологическими функциями в клетке, играют различную роль в питании.

В отличие от линейных структурных формул в проекции Фишера (рис. 131) изображение этих веществ в проекции Хеуорса в виде планарных циклических систем дает более полное представление о реальной структуре моноз. В проекции Хеуорса гидроксильные группы у каждого углеродного атома ориентированы либо вверх, либо вниз от плоскости кольца. При этом передний край плоскости изображается утолщенной линией. Такое изображение структуры моноз удобно для быстрой оценки относительной ориентации гидроксильных групп в молекуле моносахарида. Шестичленный цикл принято называть *пиран*, пятичленный — *фуран*, а соответствующее полуацетальное кольцо — *пираноза* или *фураноза*.

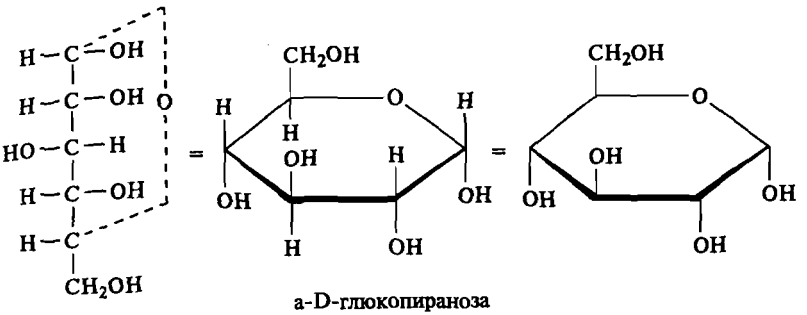


Рис. 131. *Формулы α-D-глюкопиранозы в проекциях Фишера и Хеуорса*

Для упрощения написания структур пираноз или фураноз углеродные атомы в составе колец не обозначают. При написании формул придерживаются следующих правил:

все группы, расположенные справа от углеродного остова в обычных формулах, располагают под плоскостью кольца;

группы слева — над плоскостью кольца;

концевую группу $—CH_2OH$ также помещают над плоскостью кольца.

Для D-моносахаридов, имеющих α-конфигурацию, гидроксильная группа при аномерном углероде ориентирована вниз, а для β-конфигурации — вверх.

В действительности пиранозные кольца могут принимать две конформации — «кресло» и «ванна» (рис. 132). С энергетической точки зрения форма кресла более устойчива, а поэтому именно она преобладает у большинства встречающихся в природе моносахаридов. Следует, однако, заметить, что плоское изображение моносахаридных колец лучше иллюстрирует химические свойства и поэтому широко используется.

Моносахариды со спиртами образуют простые эфиры. Аномерный атом углерода обладает наибольшей реакционной способностью, при этом образующаяся химическая структура называется

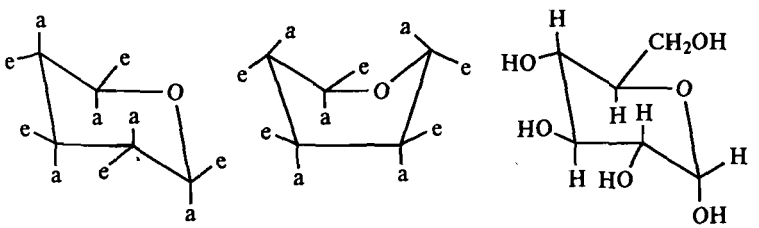


Рис. 132. Конформации углеводов:

a — *аксиальное положение заместителя*, т. е. *под или над плоскостью кольца*; e — экваториальное положение, т. е. в плоскости кольца

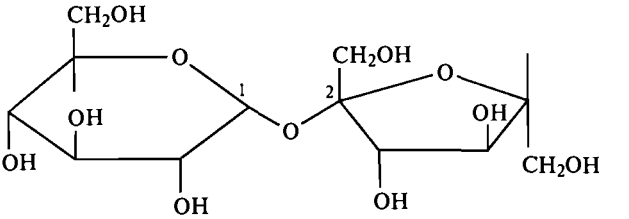
гликозидом, а связь — *гликозидной*. Благодаря такой способности легко образуются метилгликозиды. Реакция используется при изучении структуры моносахаридов. Гликозидная связь легко образуется с другими спиртами, а также с гидроксильной группой других моносахаридов. При этом получаются дисахариды — самые простые соединения из подкласса олигосахаридов.

Олигосахариды. Углеводы, построенные из небольшого количества моносахаридов (от греч. *oligos* — немногий), образуются из циклических форм моносахаридов, соединенных О-гликозидными связями между полуацетальными или между полуацетальными и гидроксильными группами в реакциях с отщеплением воды. Олигосахариды делят на ди-, три-, тетрасахариды и т. д. по числу остатков моносахарида. Если это повторяющийся остаток одного и того же моносахарида, то вещество называют *гомоолигосахаридом*, а если молекула построена из остатков различных моносахаридов — *гетероолигосахаридом*. В зависимости от характера карбонильной группы в каком-либо остатке моносахарида они делятся на *редуцирующие* (восстанавливающие, так как есть свободный полуацетальный гидроксил; в α- или β-аномерных формах) либо *нередуцирующие* (с отсутствием этих форм). Олигосахариды различают также и по типу связи между остатками моносахаридов. При образовании гликозидной связи конфигурация относительно аномерного атома углерода становится стабильной.

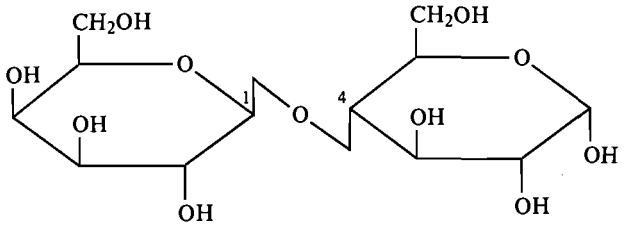
Олигосахариды имеют небольшую молекулярную массу, хорошо растворимы в воде, легко кристаллизуются и, как правило, сладкие на вкус; легко гидролизуются кислотами, ферментами, а также легко разрушаются с разрывом межуглеродных связей. В биологических объектах они находятся как в свободном виде, так и в составе смешанных углевод-белковых комплексов (гликопротеинов).

В питании человека особое значение имеют дисахариды: сахароза, содержащаяся в растениях; лактоза — молочный сахар; мальтоза — солодовый сахар (рис. 133); целлобиоза и гентибиоза.

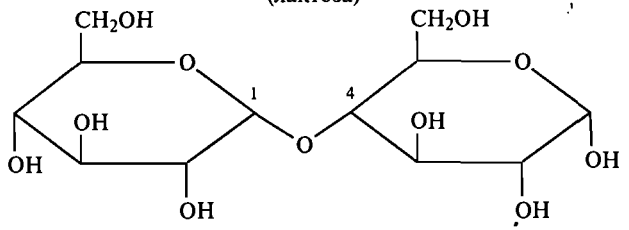
Сахароза не обладает редуцирующей способностью, так как в ней нет свободного полуацетального гидроксила. С повышением температуры растворимость сахарозы повышается, что широко используется при ее выделении из растворов в кристаллическом виде. При действии кислот и специфических ферментов (β-фруктофуранозидазы) происходит гидролиз сахарозы с образованием эквимолекулярной смеси глюкозы и фруктозы, при этом изменяется знак удельного вращения раствора. Такое явление называется *инверсией*, а образующийся сахар — *инвертным сахаром*. Сахарная свекла, сахарный тростник накапливают сахарозу, массовая доля которой составляет соответственно 14—20 и 12—18 %. Продукты, полученные на основе этих растений, называются *свекловичным* или *тростниковым сахаром*, а соответствующее сырье используется в ряде пищевых отраслей и других видах практической деятельности человека. В большом количестве (до 50 %) сахароза содер-



α-D-глюкопиранозил-(1→2)-β-D-фруктофуранозид
(сахароза)



β-D-галактопиранозил-(1→4)-α-D-глюкопираноза
(лактоза)



α-D-глюкопиранозил-(1→4)-α-D-глюкопираноза
(мальтоза)

Рис. 133. Структурные формулы наиболее распространенных дисахаридов

жится также в побочном продукте сахарного производства — мелассе, что имеет значение для решения проблем безотходного производства.

Источником *лактозы* в пищевой технологии служат молоко и молочные продукты, именно поэтому ее называют *молочным сахаром*; в растениях она встречается редко; содержится также, например, в каучконосном растении *Achras sapota* и в пыльнике цветков *Torsytha*. Аномерный атом углерода остатка глюкозы не участвует в образовании гликозидной связи, поэтому лактоза относится к редуцирующим сахарам. Это свойство используется при ее количественном анализе. Она может существовать в α- и β-формах, которые различаются по растворимости в воде, зависящей от температуры, по форме кристаллов и физиологическому действию. При установлении равновесия этих форм они мутаротируют. Гликозидная

связь прочная и расщепляется при гидролизе, например, под действием крепких соляной и серной кислот, при высокой температуре. Поскольку лактоза содержится в молоке всех видов млекопитающих, она обеспечивает пищевую ценность молока, является важным компонентом питания новорожденных, играет роль субстрата в процессах брожения молока, используется в получении кисломолочных продуктов и продуктов для искусственного вскармливания новорожденных. В силу этих же свойств лактоза — одна из причин быстрой порчи молока при хранении. Лактозу получают в промышленности из молочной сыворотки. Ее широко применяют и в микробиологической промышленности в составе питательных сред, а также в фармацевтической при изготовлении таблеток.

К *гомоолигосахаридам* относятся мальтоза, изомальтоза, трегалоза, целлобиоза, гентибиоза. При их кислотном гидролизе образуется глюкоза. Различия в физико-химических свойствах обусловлены природой гликозидной связи.

Мальтоза обнаружена во многих растениях в небольших количествах; ее массовое содержание весьма высоко в солоде, именно поэтому мальтозу часто называют *солодовым сахаром*; она также содержится в семенах ячменя, проросших в определенных условиях. Мальтоза образуется при гидролизе крахмала под действием ферментов амилаз; она существует в α- и β-форме, обладает редуцирующими свойствами, что также используется при ее анализе. Мальтоза кристаллизуется в виде игл с одной молекулой воды, ее раствор проявляет мутаротацию. Мальтозная патока широко применяется в кондитерской промышленности как продукт ферментативного гидролиза кукурузного или картофельного крахмала.

Изомальтоза отличается от мальтозы лишь тем, что вместо α(1 → 4)- имеет α(1 → 6)-гликозидную связь. Она входит в состав амилопектина растительного и животного крахмала, в качестве продукта возникает при ферментативном гидролизе крахмала.

Трегалоза имеет аналогичный тип α-связи. Поскольку она в достаточно высоких дозах встречается в грибах, ее называют *грибным сахаром*, а также она обнаруживается в синезеленых и красных водорослях. Ее много (до 18 % сухой массы) в пекарских дрожжах. Она не относится к восстанавливающим сахарам.

Целлобиоза и *гентибиоза* содержат в отличие от вышеназванных дисахаров β-гликозидную связь. Оба дисахарида имеют аномерный атом углерода и относятся к восстанавливающим сахарам. Целлобиоза не синтезируется в растениях, а присутствует в них в свободном виде в результате ферментативного гидролиза целлюлозы; при этом она может накапливаться в сравнительно высоких количествах в соке некоторых деревьев. Гентибиоза, напротив, практически не встречается в свободном виде, но входит в состав многих гликозидов. Считают, что она образуется в крахмало-паточном производстве при кислотном гидролизе крахмала вследствие реакции конденсации глюкозы (реверсия глюкозы).

Все дисахариды делят условно по относительной сладости: сахароза — 1,0; фруктоза — 1,25; мальтоза — 0,60; лактоза — 0,25.

Три-, тетра- и пентасахариды были выделены из многих растений, где они обнаруживаются, как правило, в небольших количествах. Однако в последнее время появились сведения о том, что они в достаточном количестве находятся в бобовых (сое, чечевице, фасоли, горохе, бобах и т. д.), особенно раффиноза, стахиоза и вербиоза, а также в семенах хлопчатника, сахарной свекле.

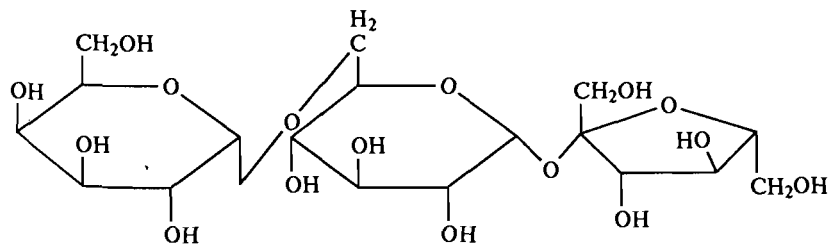
Раффиноза имеет в своей структуре звенья галактозы, глюкозы и фруктозы (рис. 134).

В свежеубранных корнях сахарной свеклы, содержащих до 20 % сахарозы, раффиноза составляет от 0,2 до 1,0 % в пересчете на сахарозу. В процессе переработки сахарной свеклы раффинозой обогащается меласса. Раффиноза — невосстанавливающий сахар. Она является первым представителем олигосахаридов, основу структуры которых составляет сахароза плюс один или несколько остатков D-галактозы. Так, например, тетрасахарид *стахиоза* содержит раффинозу плюс галактозу [D-галактопиранозил-(α1→6)-D-галактопиранозил-(α1→6)-D-глюкопиранозил-(α1→β2)-D-фруктофуранозид].

Пентасахарид *вербиоза* — это стахиоза плюс галактоза, формулу которой легко представить. Эти олигосахариды обнаруживаются главным образом в семенах бобовых: сое, вике, чечевице, люцерне. Считают, что они представляют некоторую опасность в питании, так как вызывают кишечный метеоризм.

Известны и некоторые другие олигосахариды, например *мальтотриоза*, которая является продуктом ферментативного гидролиза крахмала.

Гликозидная связь устойчива к действию оснований, но гидролизуется кислотами при кипячении с образованием свободного спирта. Вместе с тем гликозидные связи устойчивы к кислотам. Кислотный гидролиз олиго- и полисахаридов нашел широкое применение в химических методах их количественного определения, а также в крахмало-паточной и гидролизной промышленности при гидролизе крахмала и целлюлозы.



раффиноза

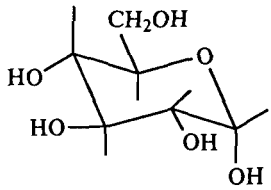
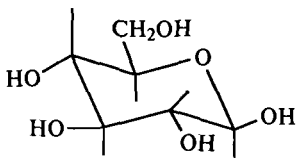
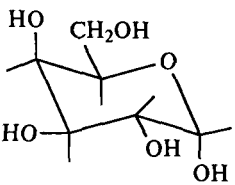
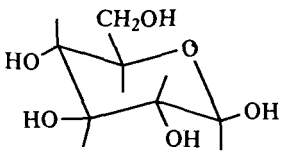
[D-галактопиранозил-(α1→6)-D-глюкопиранозил-(α1→β2)фруктофуранозид]

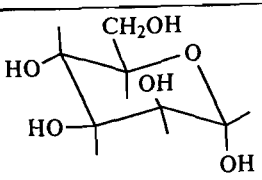
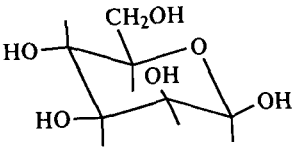
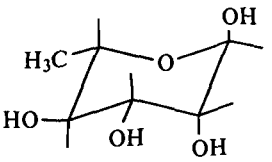
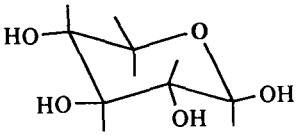
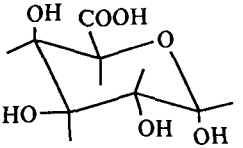
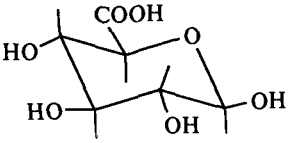
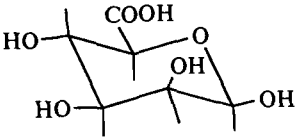
Рис. 134. Структура раффинозы

В клетке в результате ферментативных реакций образуются эфиры фосфорной кислоты и нуклеозиддифосфат сахара. Биологическое значение сахарофосфатов состоит в том, что они представляют собой биологически активные сахара, играющие важную роль в биоэнергетике живой клетки, поскольку в процессе биологического окисления химическая энергия моносахарида аккумулируется в фосфатном радикале. Нуклеозиддифосфаты играют важную роль во взаимопревращении моносахаридов, а также в биосинтезе олиго- и полисахаридов.

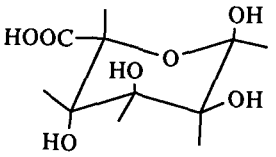
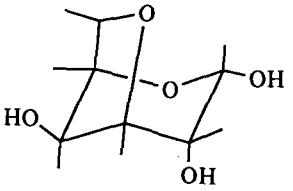
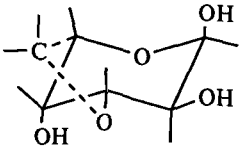
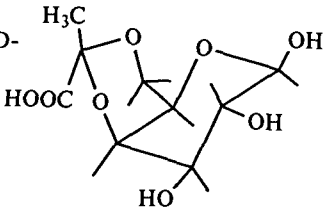
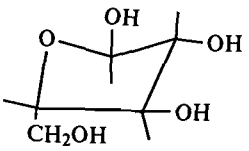
Полисахариды. Высокомолекулярные углеводы, представляющие собой продукты конденсации моносахаридов, соединенных гликозидными связями (табл. 85). Они делятся на линейные и нелинейные (разветвленные) по форме молекул, а также на гомо- и гетерополисахариды в зависимости от того, из каких моносахаридов они состоят (из одного вида или разных).

85. Основные моносахариды — строительные блоки пищевых полисахаридов

Название моносахарида	Обозначение	Структура моносахарида	Полисахарид
α-D-Глюкоза	α-D-Glc*p*		Крахмал
β-D-Глюкоза	β-D-Glc*p*		Ксантан, целлюлоза
α-D-Галактоза	α-D-Gal*p*		Каррагинаны, гуаран, каробан, гуммиарабик
β-D-Галактоза	β-D-Gal*p*		Агар, каррагинаны, гуммиарабик, пектины

Название моносахарида	Обозначение	Структура моносахарида	Полисахарид
α-D-Манноза	α-D-Man*p*		Ксантан
β-D-Манноза	β-D-Man*p*		Гуаран, каробан, ксантан
α-L-Рамноза	α-L-Rha*p*		Пектин, гуммиарабик
β-D-Ксилоза	β-D-Xyl*p*		Пектин, гуммиарабик
α-D-Галакту-роновая кислота	α-D-Gal*p*A		Пектин
β-D-Глюкуро-новая кислота	β-D-Glc*p*A		Пектин, гуммиара-бик, ксантан
β-D-Маннуро-новая кислота	β-D-Man*p*A		Альгинат

Продолжение

Название моносахарида	Обозначение	Структура моносахарида	Полисахарид
α-L-Гулуроновая кислота	α-L-Gul*p*A		Альгинат
3,6-Ангидро-α-D-галактоза	3,6-α-D-AhGal*p*		Каррагинаны
3,6-Ангидро-α-L-галактоза	3,6-α-L-AhGal*p*		Агар
Пировиноградная кислота-4,6-O-(1′-карбоксиэтилиден)-β-D-галактоза	4,6-O-β,D-Gal*p*		Ксантан
α-L-Арабинофураноза	α-L-Ara*f*		Пектин, гуммиарабик

Полисахариды не дают отчетливых кристаллов, не растворяются в воде, в той или иной степени набухают в ней. Практически не обладают восстанавливающими свойствами. Подвергаются гидролизу под действием кислот, деградируют под действием щелочей. У большинства полисахаридов структурной единицей выступает D-глюкоза. Однако известны полисахариды, состоящие из D-маннозы, D-фруктозы, D- и L-галактозы, D-ксилозы, D-арабинозы.

В соответствии со структурой входящих моносахаридов полисахариды делят на глюканы (крахмал, целлюлоза), маннаны. Полисахариды различаются по размеру молекул, которые для одного и того же полисахарида зависят еще и от источника. Полисахариды делятся на резервные и структурные.

Большинство резервных полисахаридов (крахмал, гликоген, инулин) являются важными составляющими пищевых продуктов и источниками углерода и энергии в пище. Структурные полисахариды (целлюлоза, гемицеллюлоза) образуют в клеточных стенках протяженные цепи, уложенные в прочные волокна (пластины), и выполняют роль каркаса в живых организмах.

Крахмал — главный резервный полисахарид растений. Его содержание колеблется в достаточно широких пределах (20—80 %), он накапливается во многих семенах, клубнях, корневищах и используется при их прорастании. Методом дифференциального центрифугирования его можно выделить в виде зерен разной формы (сфера яйцевидная, чечевицеобразная или неправильная) и размеров (от 1 до 150 мкм); для них характерна высокая степень структурной организации, свойственной данному виду растения. Зерна содержат воду до 20 % массы. Часто они состоят из ряда концентрических неизвестной структуры слоев крахмала. По внешнему виду крахмальные зерна представляют аморфный белый порошок, однако рентгеноструктурный анализ доказывает наличие в нем участков с кристаллической и аморфной (или гелеобразной) структурой. При воздействии повышенных температур кристаллические структуры разрушаются и образуется аморфная масса. Наиболее крупные зерна обнаруживаются у картофеля, а самые мелкие — у гречихи и риса. Зерна подразделяются на простые (картофель, пшеница, рис) и сложные (овес), представляющие собой сочетания более мелких частиц, что используется при разделении фракций в крахмало-паточном производстве. Водные растворы крахмала оптически активны ($[\alpha]_{20}^{D}$ 180—220°).

Крахмал — высокогидрофильное вещество. Однако в холодной воде он не растворяется, а лишь набухает с эндотермическим эффектом. Набухание больше при повышенных температурах. Под действием тепловой энергии структура крахмальных зерен разрушается, они увеличиваются в размерах. При достижении определенной температуры крахмальная суспензия превращается в вязкий коллоидный раствор — крахмальный клейстер. Температура клейстеризации колеблется в пределах 55—75 °С. За этими пределами вязкость крахмального клейстера снижается, а при остывании до комнатной температуры клейстер превращается в упругий прочный гель с трехмерной структурой. Это свойство крахмала широко применяется в пищевой промышленности (формирование хлебного мякиша и его черствение в хлебопекарной промышленности, получение продуктов пивоварения и спиртовая промышленность). Крахмал в промышленности обычно получают из

зерен кукурузы, пшеницы, риса, сорго, картофеля. Он состоит на 96—98 % из полисахаридов. В нем обнаруживаются в небольшом количестве белки, высокомолекулярные жирные кислоты, адсорбированные на поверхности зерен, а также минеральные кислоты — фосфорная и кремниевая. Наиболее часто применяемая качественная реакция — с иодом; при этом формируется темно-синее окрашивание даже при наличии следовых количеств крахмала.

Структура крахмала представлена двумя компонентами: *амилозой* и *амилопектином*.

Амилоза легко растворима в воде и дает нестойкие растворы со сравнительно низкой вязкостью. Амилозе свойствен эффект *ретроградации*, заключающийся в выпадении ее в осадок в результате длительного хранения раствора (с этим связано явление черствения хлеба). Амилоза также активно окрашивается иодом в синий цвет. Она имеет строго линейную структуру (рис. 135).

Цепи амилозы полидисперсны, их молекулярная масса варьирует от нескольких тысяч до 500 000 и более, при этом количество остатков глюкозы в каждой цепи колеблется от 100 до нескольких тысяч. Молекула амилозы скручена в спиралевидную структуру диаметром 13 нм, в каждом витке находится шесть остатков глюкозы. Интенсивность и оттенок окрашивания с иодом зависят от длины цепи (степени полимеризации): 45 и выше — синяя, 35—40 — пурпурная, 20—30 — красная, 12 и ниже — окрашивания нет.

Амилопектин отличается от амилозы высокой степенью разветвленности, имеет древовидную структуру. В его молекулу входит до 50 000 α-D-глюкопиранозных остатков. Кроме α(1 → 4)-гликозидных связей в структуре амилопектина идентифицируются α(1 → 6)-гликозидные связи, образующие точки ветвления (рис. 136).

Гликозидные α(1 → 6)-связи составляют около 5 % общего количества связей, содержащихся в молекуле амилопектина. Несмотря на разветвленную структуру, амилопектин имеет лишь один восстанавливающий конец. Однако амилоза и амилопектин относятся к нередуцирующим полисахаридам.

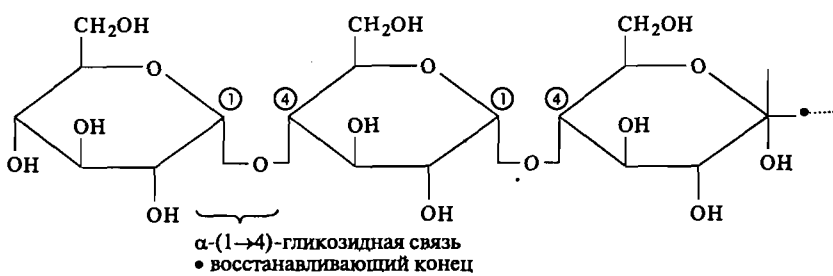


Рис. 135. Структура амилозы

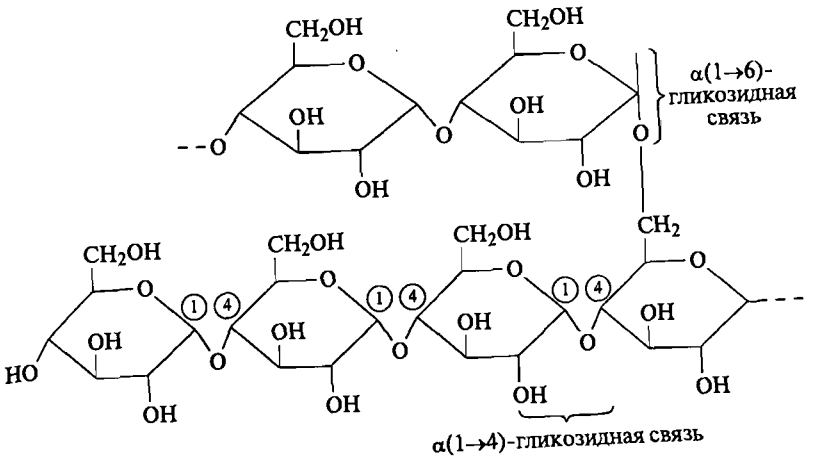


Рис. 136. Структура амилопектина

Амилопектин окрашивается иодом в красно-фиолетовый цвет, что дает основание считать, что в каждой из ветвей амилопектина, скрученных в спираль, находится не менее 25 глюкозных остатков. Структура амилопектина достаточно сложна; она трехмерна и образует ветви, идущие во всех направлениях, что придает молекуле сферическую форму. При этом 50—60 % гликозидных остатков молекулы пектина содержится в наружных цепях.

В молекулах крахмала большинства растений 70—90 % приходится на долю амилопектина, а остальное — на амилозу. Однако это соотношение может изменяться в зависимости от растения и типа ткани, из которой он извлечен. Например, в крахмале зрелого картофеля доля амилозы составляет 22 %, в молодых побегах — 46 %; в крахмале зерна обычной кукурузы — 20 %, а в крахмале восковидной кукурузы амилоза отсутствует совсем. Известны сорта, в которых доля амилозы составляет 80 %. Соотношение амилозы и амилопектина изменяется также в зависимости от сроков созревания зерна.

Гликоген — животный крахмал, сходен по структуре с амилопектином. Он также является источником углерода и энергии в животных тканях. Им богаты клетки печени и мышц. Животный крахмал имеет более компактную структуру за счет большего числа точек ветвления, более коротких ветвей, которые содержат не более 15—20 глюкозных колец, точки ветвления повторяются через каждые 8—10 остатков. Структура гликогена удивительно приспособлена к необходимости быстрого синтеза энергии, например во время интенсивной мышечной работы, когда отщепление глюкозы идет сразу с концов всех ветвей, формируя большое количество энергетического субстрата. Молекулы гликогена более полидисперсны, их молекулярная масса гораздо выше, чем амилопек-

тина, и колеблется в пределах 10^7—10^9. Подобно амилопектину, гликоген имеет одну редуцирующую группу. С иодом гликоген дает красно-коричневую окраску.

Гликоген содержится также в некоторых растениях, например в кукурузе. Гликоген растений имеет более высокую степень ветвления, чем амилопектин, так что около 10 % его гликозидных связей находится в виде α(1 → 6)-связей (в амилопектине — 5 %). Такой вид гликогена встречается также в грибах и дрожжах. Содержание гликогена в животных и растительных тканях, а также в микроорганизмах связывают с их упитанностью и контролируют при их использовании в пищевых технологиях.

Фруктаны (*полифруктозиды*) широко распространены в растениях. Это низкомолекулярные полимеры D-фруктофуранозы, которые играют роль запасников энергии и важных компонентов пищи. Показано, что большинство из них имеют разветвленную структуру.

Наиболее изученным и распространенным в технологии пищевых продуктов является *инулин*, который обнаруживается в клубнях топинамбура, корнях цикория (10—16 % массы растений), в клубнях георгина, в корневищах кок-сагыза, одуванчика и некоторых водорослях. Именно эти объекты, особенно топинамбур, используют в качестве источников для получения инулина в промышленных условиях. Инулин представляет собой белый аморфный гигроскопический порошок, плохо растворимый в холодной воде, хорошо растворимый в горячей; дает вязкие коллоидные растворы сладковатого вкуса; легко гидролизуется под действием органических и неорганических кислот, фермента инулазы с образованием D-фруктозы, D-инулибиозы, D-глюкозы. Его структура представлена остатками β-D-фруктофуранозы (около 95 %) и α-D-глюкопиранозы (около 5 %). Число остатков этих моносахаридов составляет 35—40. Они соединены β(2 → 1)-гликозидными связями. α-D-глюкопиранозный остаток присоединен к редуцирующему концу полифруктозидной цепи так же, как в молекуле сахарозы (рис. 137).

Молекулярная масса инулина в среднем составляет 4000—6000. В растениях также встречаются полисахариды, близкие по структуре к гликогену и выполняющие роль предшественников при его синтезе в прорастающих клубней, корневищах.

Интерес к инулиносодержащим объектам в значительной степени возрос в перерабатывающих отраслях в связи с расширением и ростом заболевания сахарным диабетом среди населения и необходимостью производства заменителей сахарозы при производстве продуктов питания и в лечебных диетах. Заменители сахарозы (подсластители) на основе инулина получают его гидролизом, при котором образуется большое количество фруктозы.

Леван — фруктановый полисахарид, в структуре которого остатки фруктозы соединены β(2 → 6)-гликозидными связями (рис. 137).

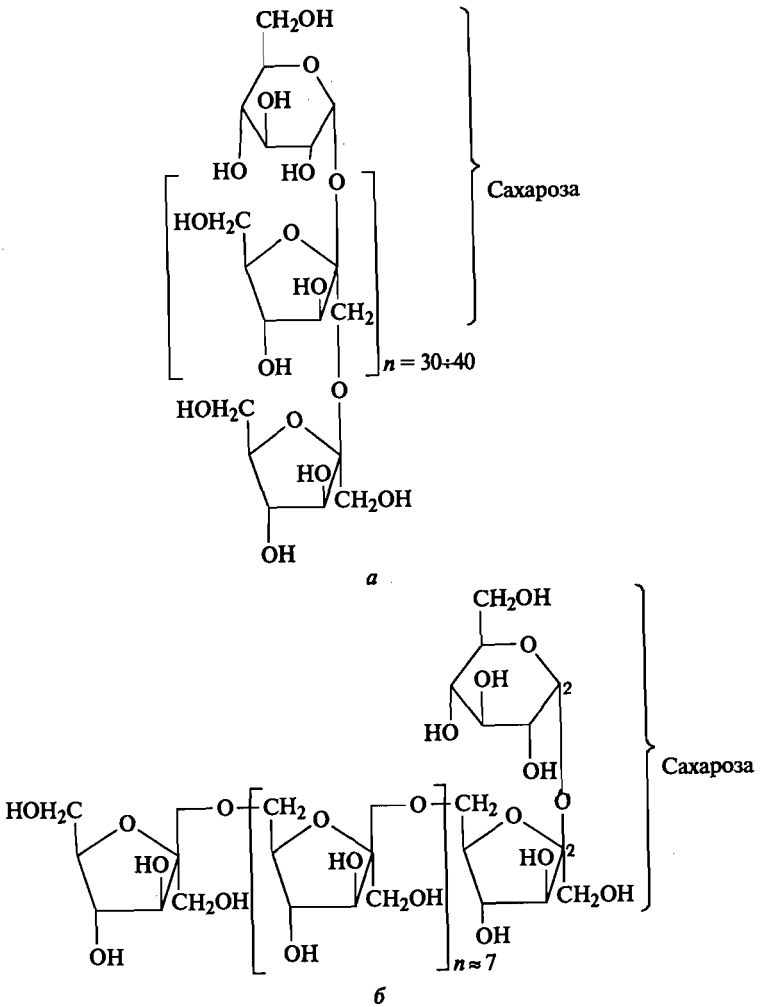


Рис. 137. Химическая структура молекул инулина (*а*) и левана (*б*)

Подобно инулину, он содержит α-D-глюкопиранозидный остаток, т. е. также является производным сахарозы и играет роль запасника энергии и углерода. В нем нет ни одного восстанавливающего остатка, поскольку аномерные углеродные атомы концевых моносахаридных остатков участвуют в образовании гликозидной связи. В структуре левана 7—10 остатков β-D-фруктозы. Леваны содержатся в листьях, стеблях и корнях однодольных растений, особенно злаковых. Их также синтезируют некоторые непатоген-

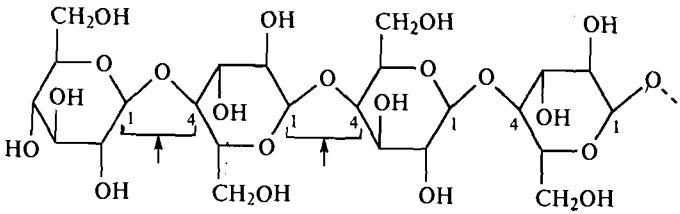


Рис. 138. Химическая структура целлюлозы

ные микроорганизмы, например *Bac. subtilis, Bac. mesentericus* при культивировании на сахарозных средах. Эти бактерии — вредители хлебопечения, так как вызывают появление «тягучей», или «картофельной», болезни хлеба.

Целлюлоза (*клетчатка*) — высокомолекулярный линейный полисахарид, состоящий из остатков глюкозы, соединенных β-(1 → 4)-гликозидной связью (рис. 138). Молекулярная масса находится в пределах 250 000—2 000 000, число остатков глюкозы — 1400—14 000. Отличается высокой прочностью, что объясняется особенностями пространственной структуры, а именно наличием β(1→4)-связей и водородных связей между гидроксильными группами 6-го и 2-го углеродных атомов смежных остатков глюкозы. Молекулу целлюлозы образуют звенья дисахарида целлобиозы, она имеет сильно вытянутую полимерную цепь.

В клеточных стенках растений молекулы целлюлозы связаны друг с другом «бок о бок», образуя так называемые микрофибриллы (нити). В поперечном разрезе микрофибрилла имеет овальную форму. Ядро каждой микрофибриллы образуется за счет расположенных в трехмерном пространстве молекул целлюлозы в виде кристаллической решетки. Область вокруг кристаллического ядра называется *паракристаллической*. В нее входят и другие полисахариды, например гемицеллюлозы. Молекулы воды способны проникать в паракристаллическую область и не проникают в кристаллическую. По длине микрофибрилл встречаются зоны, где одни молекулы целлюлозы оканчиваются, а другие начинаются. Здесь кристаллическая решетка нарушена.

В полимерной цепи целлюлозы молекулы глюкозы повернуты относительно друг друга на 180°, что дает возможность образования водородных связей между ОН-группой при 3-м углеродном атоме глюкозного остатка и кислородом пиранозного кольца следующего остатка глюкозы. Это препятствует вращению остатков глюкозы вокруг соединяющей гликозидной связи.

Целлюлоза широко распространена в природе. В некоторых растениях она присутствует почти в чистом виде.

Особенно богаты целлюлозой волокна хлопка, где ее содержание составляет 95—98 %; в лубяных волокнах льна, джута, рами —

60—65 %; древесные породы содержат до 50 % целлюлозы на сухие вещества.

Целлюлоза не усваивается организмом человека, но усваивается травоядными животными, в желудочно-кишечном тракте которых находится специфическая микрофлора, расщепляющая целлюлозу и преобразующая ее в легкоусвояемые животными соединения.

Кислотный гидролиз целлюлозы при температуре 170 °С приводит к образованию глюкозы, которая используется для получения кормовых дрожжей, этилового спирта.

Для получения целлюлозы из древесины применяют сульфитный метод, заключающийся в обработке целлюлозосодержащего сырья смесью бисульфита кальция или натрия и сернистой кислоты при повышенных температурах. Целлюлоза широко используется в целлюлозно-бумажной промышленности.

Целлюлоза является самым распространенным органическим соединением на нашей планете; в ней заключено до половины общего количества диоксида углерода, вовлекаемого в процесс фотосинтеза зелеными растениями из атмосферы. Громадные ресурсы целлюлозосодержащего сырья делают ее неисчерпаемым источником для получения питательных веществ (пищевого сахара, белков, жиров, пищевых кислот), а также биологически активных веществ в результате микробиологического синтеза (ферментов, витаминов, лекарственных средств).

В последнее время интерес к целлюлозе значительно вырос как к физиологически активной добавке в пищу и рецептурному компоненту пищевых продуктов из-за ее способности стимулировать моторику кишечника, адсорбировать химические токсиканты и радионуклиды.

Декстраны представляют собой нейтральные гомополисахариды, состоящие из остатков α-D-глюкозы, соединенных гликозидной связью α(1→6). Эти соединения образуют растворы чрезвычайно высокой вязкости. Молекулы декстранов сильно разветвлены: наряду с основной α(1→6)-связью имеются α(1→4)- и α(1→3)-связи, являющиеся точками ветвления (рис. 139).

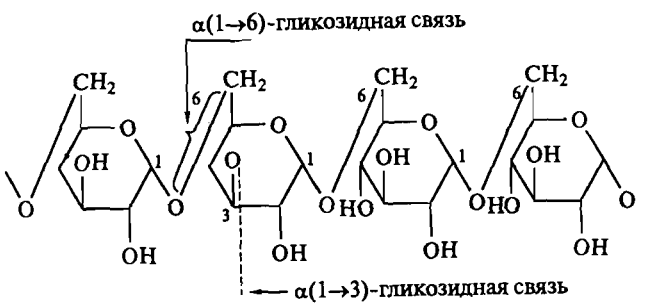


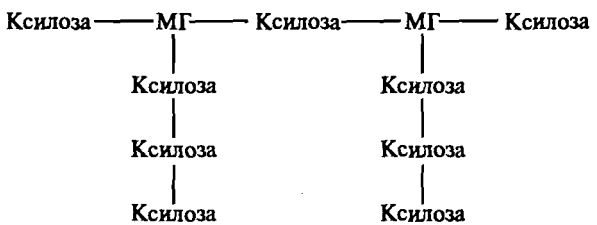
Рис. 139. Химическая структура молекулы декстрана

Декстраны синтезируются из сахарозы слизеобразующими бактериями. Они не входят в состав пищевых продуктов. Зато являются причиной их ослизнения в процессе хранения. При этом декстраны откладываются на поверхности бактериальной клетки, образуя защитный слой — капсулу, в десятки раз превышающую размеры самой бактериальной клетки. Бактерии выдерживают температуру выше 85 °С, при температуре 40 °С способны размножаться. На предприятиях пищевой промышленности, связанных с производством и переработкой сахарозы, они являются опасными вредителями, способными развиваться в застойных зонах, образуя вязкую гелеобразную массу, известную под названием «клеек», осложняющую транспортировку жидких продуктов по коммуникациям и вызывающую прямые потери сахарозы на сахарных заводах при получении сахара, а также в бродильных процессах переработки мелассы. Декстрановое брожение может быть причиной порчи молочных консервов, куда слизеобразующие бактерии попадают вместе с сахарозой.

Гемицеллюлозы — это сложная смесь полисахаридов, не растворяющихся в воде, но растворимых в щелочных растворах. Гемицеллюлозы всегда сопутствуют целлюлозе; в больших количествах содержатся в соломе, семенах, отрубях, кукурузных початках, древесине. В комплексе с целлюлозой выполняют структурную функцию.

Продуктами гидролиза у различных гемицеллюлоз являются манноза, галактоза, арабиноза, ксилоза. Гемицеллюлозы могут быть подразделены на гексозаны (маннаны, галактаны) и пентозаны (арабаны, ксиланы). Встречаются также гомо- либо гетерополисахариды.

Многие гемицеллюлозы наряду с гексозанами и пентозанами содержат метилированные уроновые кислоты: либо метилглюкуроновую кислоту (МГ) и ксилозу



либо метилгалактуроновую кислоту и арабинозу. Например, пшеничная солома содержит гемицеллюлозу, состоящую из галактуроновой кислоты, арабинозы и ксилозы примерно в соотношении 1 : 1 : 23.

Галактаны — полисахариды, молекулы которых построены преимущественно из остатков D- или L-галактозы; в состав галактанов входят иногда остатки арабинозы. Одним из наиболее рас-

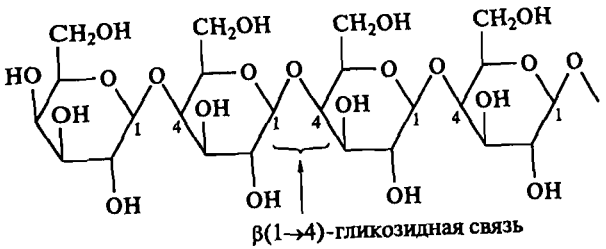


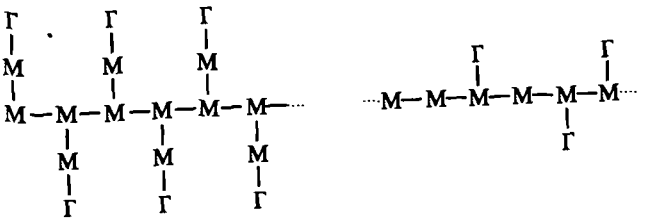
Рис. 140. Химическая структура молекулы галактана

пространенных соединений является галактан, построенный из остатков D-галактозы, соединенных β(1 → 4)-гликозидными связями (рис. 140). В молекуле содержится 100—400 остатков D-галактозы.

К галактанам относится *агароза* — составная часть агара, выделенная из красных водорослей. Она имеет линейное строение и содержит остатки D-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы, соединенных поочередно β(1 → 4)- и α(1→ 3)-гликозидными связями.

Агароза является основным компонентом *агар-агара* — полисахарида, встречающегося в некоторых морских водорослях. В холодной воде агар-агар нерастворим, но переходит в растворимое состояние в горячей воде; при охлаждении раствор агар-агара превращается в гель. Это свойство агар-агара широко используется в кондитерской промышленности при изготовлении желе, пастилы, мармелада, джемов; в микробиологических лабораториях — для изготовления твердых питательных сред. В хвойных деревьях, особенно в лиственнице, содержится растворимый *арабиногалактан,* имеющий разветвленную структуру, основой которой являются остатки D-галактозы, соединенные β(1→3)- и β(1→4)-связями. В небольшом количестве галактан содержится в клубнях картофеля, в корнях сахарной свеклы, в дрожжах.

Маннаны представляют собой полимерные цепи остатков маннозы, соединенных β(1→4)-связью с некоторыми β(1→6)-разветвлениями; содержат от 200 до 400 остатков маннозы в молекуле. В виде аморфных образований они занимают пространство между фибриллами целлюлозы. Известны гетерополимеры маннозы (М) и галактозы (Г) — *галактоманнаны:*



Маннаны входят в состав некоторых водорослей, древесины хвойных деревьев.

Арабаны — полимеры L-арабинозы, остатки которой соединены α(1 → 5)-связью. Степень полимеризации колеблется в пределах 150—200. К каждому остатку цепи через α(1 → 3)-связь присоединено ответвление из одного остатка моносахарида. В большом количестве арабаны содержатся в плодах и овощах.

Ксиланы содержат остатки ксилозы, соединенные β(1 → 4)-связью. Степень полимеризации варьирует от 50 до 200 ксилозных остатков. Эти полисахариды нередко частично ацетилированы и содержат боковые ответвления в виде остатков L-арабинозы.

Ксиланы в большом количестве (до 25 %) имеются в соломе, в некоторых видах твердой древесины, кукурузных початках. Они содержатся в ржаной и пшеничной муке, обладают свойствами к неограниченному набуханию, в связи с чем играют важную роль в формировании теста.

Пектиновые вещества (полиурониды) — сложные эфиры полигалактуроновой кислоты и метилового спирта. Полиурониды, состоящие главным образом из остатков галактуроновой кислоты, соединены α(1 → 4)-гликозидной связью. В клеточных стенках растений, образованных из целлюлозы, они вместе с гемицеллюлозами выполняют структурные функции, являются цементирующим материалом этих стенок, объединяют клетки в единое целое в том или ином органе растений.

Различают три основные группы пектиновых веществ: пектиновая кислота, пектин и протопектины.

Пектиновая кислота — это цепь, состоящая из остатков D-галактуроновой кислоты. Большинство пектиновых кислот содержит от 5 до 100 этих остатков. Молекула представляет собой растянутую цепь, в которой имеется незначительная возможность свободного вращения вокруг гликозидных связей.

Пектин — это пектиновая кислота, у которой ряд свободных карбоксильных групп образуют сложные эфиры с метиловым спиртом (рис. 141).



Рис. 141. Химическая структура молекулы пектина

Пектин содержит 100—200 остатков D-галактуроновой кислоты. Определить степень метоксилирования пектина затруднительно, так как эфирные связи при экстракции легко разрываются. Однако установлено, что пектин из различных растений имеет различную степень метоксилирования и ни один из них полностью не метоксилирован. Метоксилирование влияет на устойчивость и растворимость полимера. В то время как пектиновые кислоты относительно устойчивы, пектины быстро деполимеризуются в нейтральных и особенно щелочных средах. Экстракты пектиновых веществ гетерогенны, с трудом поддаются анализу. Растворимые в воде, особенно при нагревании, пектиновые вещества — аморфные соединения, осаждаются этанолом, ацетоном; осадок имеет вид студня. Они довольно устойчивы к кислотному гидролизу.

Получают пектиновые вещества из различных плодов и сахарной свеклы, очищая многократным переосаждением. И пектиновая кислота, и пектин образуют весьма вязкие коллоидные растворы. Благодаря наличию свободных карбоксильных групп они несут высокий отрицательный заряд и способны осаждаться ионами металлов. Эта способность тем выше, чем ниже степень метоксилирования их молекул. В кислой среде диссоциация карбоксильных групп пектиновой кислоты и пектина подавляется, что способствует их агрегированию и переходу в гелеобразное состояние. Особенно интенсивно этот процесс идет при pH 3—4 в 60—80%-ных растворах сахарозы. Присутствие даже небольших количеств пектиновых веществ (0,5—1,0 %) ведет к образованию твердого геля. Поэтому пектиновые вещества находят широкое применение в кондитерской промышленности при изготовлении желе, джема, мармелада, зефира и начинок для карамели.

Большую популярность в производстве пищевых продуктов пектины получили после их причисления к пищевым волокнам со всеми присущими им положительными физиологическими свойствами. Поэтому пектины производят и используют как пищевую добавку в составе рецептурно-компонентных смесей многих современных пищевых продуктов.

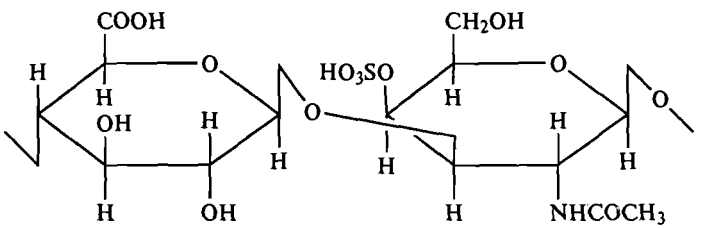
Для всех нерастворимых пектиновых веществ существует общее название *протопектин*. Протопектин легко расщепляется, переходя в растворимую форму, поэтому его строение и состав в деталях неизвестны. Препараты протопектина неизменно содержат целлюлозу, гемицеллюлозы. Видимо, в состав протопектина входит пектин, ковалентно связанный с целлюлозой и гемицеллюлозами.

Пектиновые вещества широко распространены в качестве важнейшего компонента клеточных стенок растений. В достаточно больших количествах они содержатся в овощах и плодах. Так, в сахарной свекле, картофеле их количество колеблется от 1

до 3 %; в яблоках, грушах, сливах, цитрусовых — от 0,5 до 2,5 %. Бóльшая часть пектиновых веществ в овощах и фруктах существует в форме протопектина. Предполагается, что при созревании плодов и овощей часть протопектина переходит в растворимую форму — плоды и овощи размягчаются. Пищевой пектин получают из плодов (яблок, цитрусовых) и из свекловичного жома.

Пектиновые вещества играют в пищевой промышленности и отрицательную роль. В свеклосахарном производстве пектиновая кислота и пектин из свекловичной стружки переходят в диффузионный сок, в котором при его дальнейшей очистке с помощью известкового молока [водной суспензии $Ca(OH)_2$] образуются пектаты кальция, в результате чего резко возрастает вязкость очищенного сока, что затрудняет его фильтрацию.

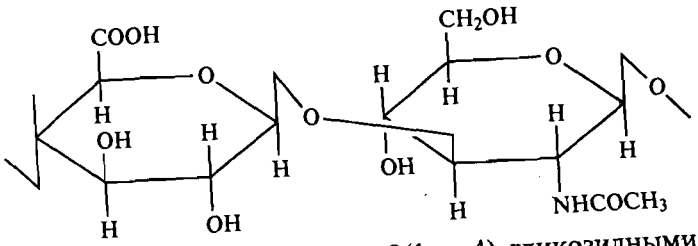
Хондроитинсульфаты — полисахариды, содержащие чередующиеся остатки сульфированного N-ацетилгалактозамина и уроновой кислоты. Известны хондроитинсульфаты нескольких видов (A, B, C и D). Например, хондроитинсульфат A (или ходроитин-4-сульфат) — одна из главных составных частей хряща (около 40 % сухой массы), содержится в коже, костях, слизях. Молекула хондроитинсульфата состоит из остатков глюкуроновой кислоты и сульфированного в положении 4N-ацетилгалактозамина. Эти остатки соединены β(1 → 3)-гликозидной связью:



Из формулы видно, что дисахаридные фрагменты связаны β(1 → 4)-гликозидными связями. Молекулярная масса хондроитинсульфата колеблется в пределах 40 000—50 000.

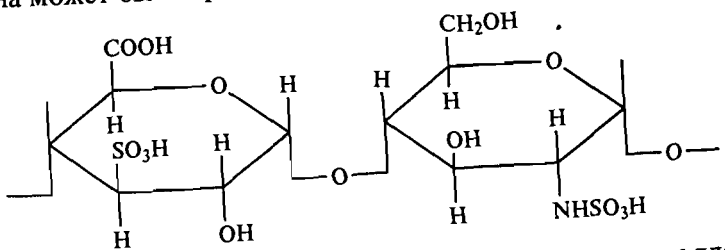
Гиалуроновая кислота содержится во многих видах соединительной ткани (до 5 %): коже, кости, роговице, стекловидном теле глаза. Она является важным биологически активным веществом, регулирующим проницаемость тканей, в связи с чем препараты гиалуроновой кислоты широко используются в косметических омолаживающих средствах, в хирургии глаза и офтальмологии.

Молекула гиалуроновой кислоты представляет собой неразветвленную цепь, состоящую из чередующихся остатков глюкуроновой кислоты и N-ацетилглюкозамина, соединенных β(1→3)-гликозидными связями:



Дисахаридные остатки соединены β(1 → 4)-гликозидными связями. Молекулярная масса гиалуроновой кислоты колеблется в широких пределах — от 2 млн до 7 млн. Подобно хондроитинсульфату А, гиалуроновая кислота в тканях связана с белком ковалентной связью, образуя различные *протеогликаны.*

Гепарин — вещество, впервые выделенное из печени, с чем и связано его название. Впоследствии гепарин был обнаружен во многих тканях и органах, особенно много его в мышцах, легких и др. В настоящее время нельзя считать его структуру точно установленной. В основе молекулы гепарина имеется полигликозидная цепь, построенная из чередующихся остатков D-глюкуроновой кислоты и глюкозамина, соединенных лишь α(1→4)-гликозидными связями. Остатки глюкозамина и глюкуроновой кислоты в гепарине частично сульфатированы (на дисахаридный фрагмент приходится 2,5—3 остатка серной кислоты). Эти остатки замещают водородные атомы как в некоторых спиртовых группах, так и в аминогруппе глюкозамина. Один из дисахаридных фрагментов гепарина может быть представлен в форме



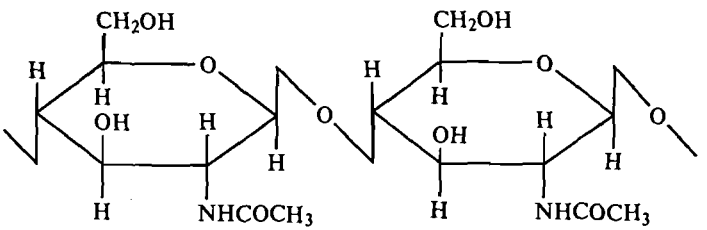
Этот фрагмент, однако, не может считаться типичным для всей молекулы. В некоторых участках молекулы вместо D-глюкуроновой кислоты находится остаток L-идуроновой кислоты, меняется положение сульфатных остатков, имеется некоторое количество свободных аминогрупп. Молекулярная масса гепарина 15 000—20 000. В природных источниках гепарин связан с белком.

Гепарин — высокоактивное противосвертывающее вещество. Он синтезируется в метахроматических гранулах тучных клеток, которые располагаются главным образом вдоль стенок кровеносных сосудов. Гепарин предотвращает свертывание крови внутри и

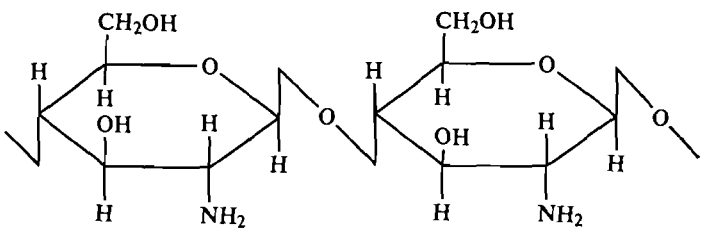
вне сосудов, но не действует на сами факторы свертывания. Антисвертывающая активность гепарина высока: 1 мг гепарина способен стабилизировать 20 г крови. Препараты гепарина вводятся, когда у человека повышается свертываемость крови и ему грозит тромбоз сосудов, а также его используют при переливании крови. Гепарин участвует в регулировании обмена липидов (жиров и холестерина), что имеет значение в лечении атеросклерозов.

Хитин широко распространен в животном мире, являясь главным компонентом панциря ракообразных (крабов, раков, креветок и т. д.) и наружной оболочки насекомых, выполняя функции опоры и защиты. В природе в чистом виде не встречается, а обнаруживается в связанном состоянии (с белком, минеральными солями, пигментами, липидами).

Среди природных гексоз аминосодержащих соединений хитин наиболее богат аминосахарами. Он представляет собой гомополисахарид с неразветвленной цепью, образованной остатками N-ацетилглюкозамина, соединенных между собой $\beta(1 \rightarrow 4)$-гликозидными связями:



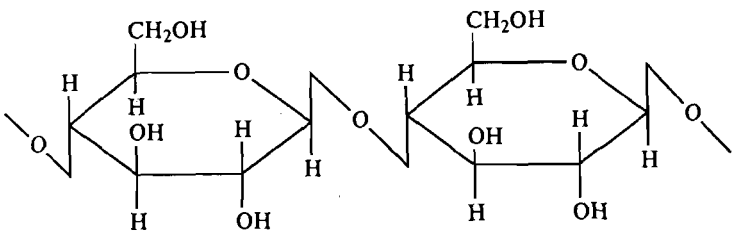
Хитозан — частично дезацетилированный хитин — можно получить при нагревании хитина со щелочью. Его химическую структуру можно представить в виде повторяющегося по длине цепи фрагмента:



Хитин и хитозан находят широкое применение в качестве носителей для хроматографии, из них получают прозрачные гибкие пленки, обладающие высокой адгезией к бумаге и каучуку; обработка поверхности бумаги растворами хитозана значительно улучшает ее качество по всем показателям. В последнее время область их применения значительно расширена. Хитозаны успешно при-

меняют в составе косметических препаратов. Они используются в ряде пищевых отраслей промышленности как структурообразователи, загустители, стабилизаторы пищевых систем.

Среди водорослевых полисахаридов широко распространен *ламинарин* — резервный полисахарид коричневых водорослей. Он построен из остатков глюкозы, соединенных β(1→3)-гликозидными связями:



8.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОВ

Моносахариды представляют собой соединения со смешанными функциями из-за наличия в их структуре различных реакционноспособных групп. Присутствие в моносахаридах гидроксильных, альдегидных и кетонных групп позволяет им вступать в реакции, характерные для спиртов, альдегидов и кетонов; известны их реакции, определяемые наличием циклических структур. Модификация имеющихся функциональных групп или введение новых заместителей в молекулу ведет к образованию производных моносахаридов. Одни из них используются для синтеза полисахаридов, другие являются промежуточными продуктами обмена клетки. Так как в растворах они существуют в нескольких таутомерных формах, находящихся в равновесии, то в зависимости от условий и природы действующего реагента в реакции могут вступать либо открытоцепочечная гидроксикарбонильная форма, либо циклические полуацетальные формы. При этом равновесие непрерывно будет сдвигаться в сторону образования той формы, которая вступает во взаимодействие и таким образом выводится из равновесной смеси. Во многих случаях моносахариды полностью реагируют в гидроксикарбонильной форме либо дают реакции, характерные для альдегидов и кетонов.

Моносахариды нелетучи, легко растворяются в воде и других полярных растворителях, что связано с наличием в их структуре большого количества полярных гидроксильных групп. Большинство из них легко кристаллизируются, устойчивы при воздействии разведенных кислот.

Наличие карбонильной группы дает реакции окисления. При осторожном окислении альдоз, например бромной водой (в кис-

лой или нейтральной среде), окисляется только альдегидная группа и образуются одноосновные альдоновые кислоты. Кетозы (например, фруктоза) в этих условиях не окисляются. Это лежит в основе идентификации этих веществ. В более жестких условиях (например, в присутствии HNO_3) окисляются карбонильная и первичная спиртовая группы до карбоксильной, в результате чего образуются двухосновные сахарные кислоты в соответствии со схемой, представленной на рис. 142.

Моносахариды дают качественные реакции. При окислении (нагрев) с аммиачным раствором оксида серебра (Ag_2O) или с жидкостью Фелинга (смесь раствора сульфата меди со щелочным раствором соли винной кислоты) возникает *реакция «серебряного зеркала»*, при этом оксид серебра восстанавливается до металлического серебра, а оксид меди(II) — до Cu_2O. Считают, что эта реакция кетоз в щелочной среде обусловлена их изомеризацией в альдозы через общий ендиол (рис. 143). Восстановление сахаров дает многоатомные спирты (рис. 144).

На практике, для того чтобы отличить альдозу от кетозы, применяют реакцию восстановления кетоз, в результате которой образуются два диастереомерных спирта. Например, при восстановлении D-фруктозы образуются D-*сорбит* и D-*маннит* (рис. 145).

Продукты таких реакций называют *сахароспиртами.* Простейшим примером таких веществ является трехатомный спирт — *глицерин.* Глюкоза при восстановлении дает шестиатомный сахароспирт сорбит, галактоза — *дульцит,* манноза — маннит. Они обладают сладким вкусом. Это хорошо растворимые в воде твердые бесцветные вещества. Усваиваются организмом человека, безвредны, рекомендуются вместо сахара больным сахарным диабетом и страдающим нарушением сахарного обмена. Ксилит, например, по сладости близок к свекловичному сахару, а сорбит вдвое менее сладок, но по калорийности оба почти не уступают сахару. Их ис-

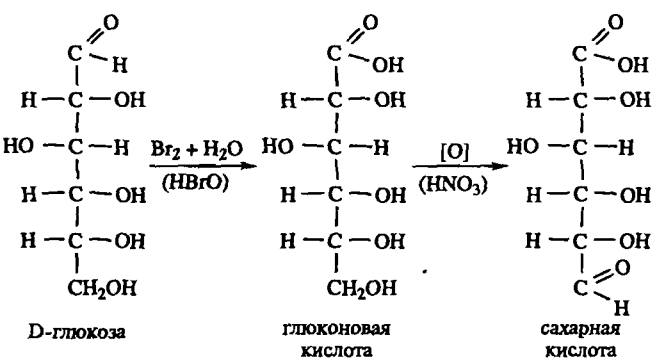


Рис. 142. Реакция образования сахарных кислот

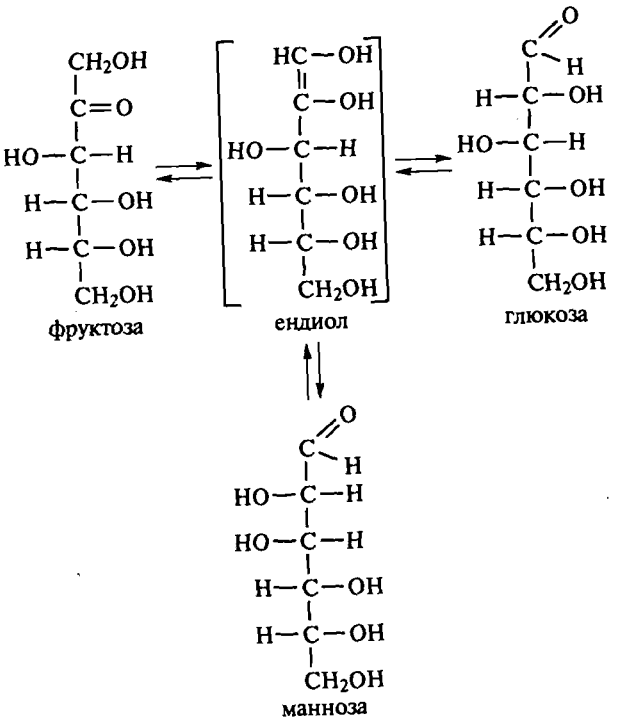


Рис. 143. Изомеризация кетоз в альдозы в щелочной среде

пользуют непосредственно в пищу, а также в составе кондитерских и других продуктов питания. Глицерин — важный компонент липидов, сорбит часто встречается в разных фруктах и ягодах (сливы, яблоки, вишни, абрикосы, персики). Дульцит содержится

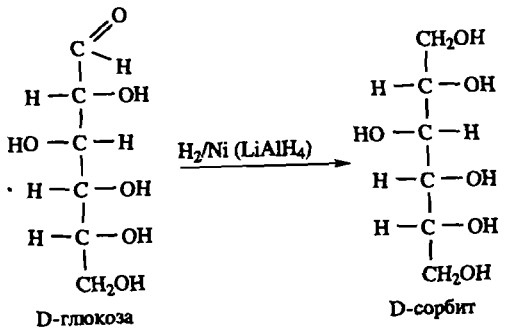


Рис. 144. Реакция восстановления сахаров

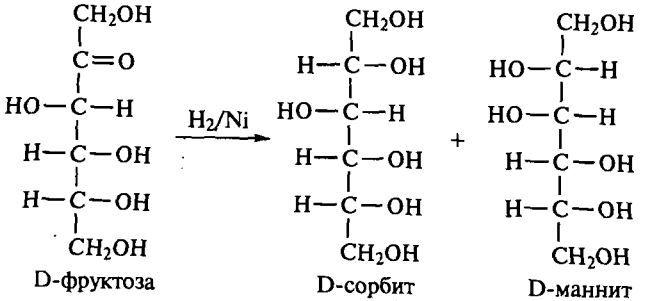


Рис. 145. Реакция восстановления кетоз

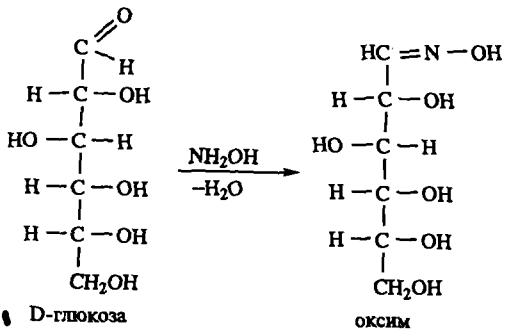


Рис. 146. Реакция образования оксимов

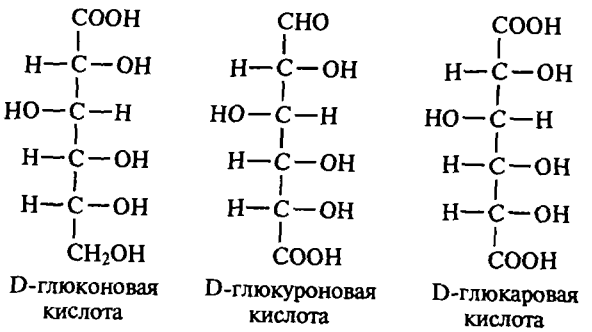


Рис. 147. Продукты окисления глюкозы

во многих растениях и выделяется на поверхности коры деревьев. Маннит также выделяется на поверхности коры деревьев, а кроме того, находится в водорослях, плодах (ананасе), овощах (морковь, лук). Сахара легко образуют оксимы (рис. 146).

При химическом или биологическом окислении концевых групп альдоз до карбоксильных образуются кислоты: *альдоновые* (окислена CHO-группа), *уроновые* (окислена CH_2OH-группа) или *альдаровые* (окислены обе концевые группы) (рис. 147).

Реакция с синильной кислотой протекает с образованием двух диастереомерных *оксинитрилов* (рис. 148).

Альдозы и кетозы реагируют с избытком фенилгидразина (3 моля на моль сахара), образуя окрашенные в желтый цвет кристаллические труднорастворимые в воде вещества — *озазоны* (рис. 149).

Эпимеры — манноза, глюкоза, а также фруктоза дают один и тот же озазон. Озазоны разных моносахаридов имеют определенные температуры плавления, что дает возможность различать их.

Моносахариды проявляют свойства многоатомных спиртов. Наиболее важными среди реакций, протекающих с участием гидроксилов, являются реакции замещения водорода на алкильные и ацильные группы, идущие с образованием простых и сложных эфиров.

Реакция алкилирования идет в первую очередь за счет более реакционноспособного полуацетального гидроксила. Образующиеся при этом продукты называются *гликозидами*.

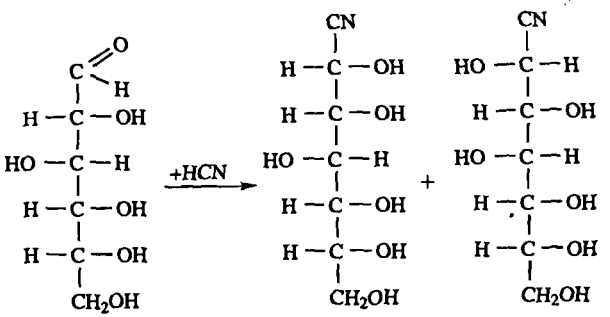


Рис. 148. Реакция образования оксинитрилов из альдоз

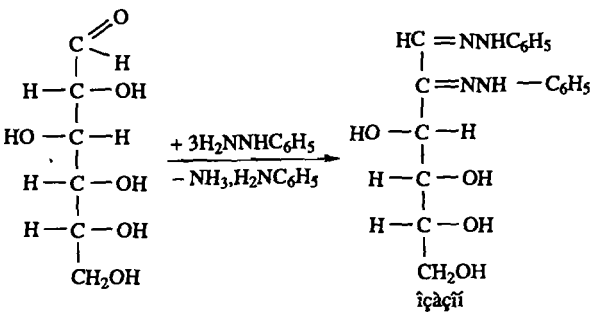
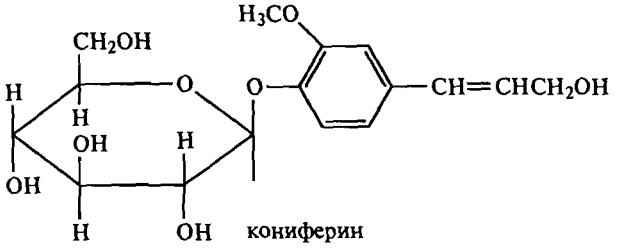


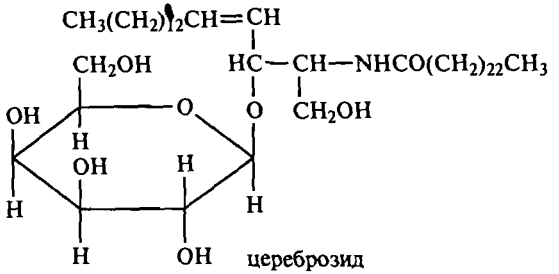
Рис. 149. Реакция образования озазонов

Гликозиды — кристаллические или сиропообразные вещест чрезвычайно распространены в природе, многие из них им важное биологическое значение. В природных гликозидах м сахариды часто соединены с различными очень сложными ве ствами (красителями, алкалоидами и др.) Несахарный компон участвующий в образовании гликозида, называют *агликоном*. В честве агликона в построении молекул гликозидов могут пр нимать участие остатки спиртов, ароматических соединени стероидов и т. д. Многие из гликозидов имеют горький вкус специфический запах, а некоторые даже обладают токсичны действием.

В растительном мире гликозиды найдены в листьях и семен растений, в коре деревьев, например, *конифери*н обнаружен в ж вице сосны. В животном мире гликозиды встречаются в виде це реброзидов:

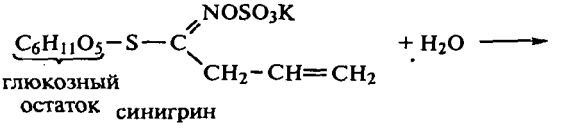


кониферин



цереброзид

Синигрин содержится в семенах горчицы, корнях хрена, рапсе, придавая им горький вкус и специфический запах. Под влиянием ферментов он гидролизуется по схеме



$$\longrightarrow C_6H_{12}O_6 + S{=}C{=}N{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + KHSO_4$$

аллилгорчичное масло

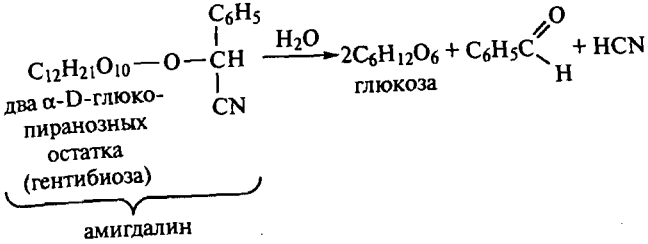


Рис. 150. Схема превращения амигдалина

В косточках персиков, абрикосов, слив, вишен содержится гликозид *амигдалин*, у которого агликон включает остатки HCN и бензальдегида, что может вызвать отравление (рис. 150).

Гликозид ванилина содержится в стручках ванили. При его ферментативном гидролизе образуются глюкоза и ванилин.

Гликозиды гораздо более устойчивы, чем свободные полуацетальные формы моносахаридов. В них нет подвижного водорода полуацетальной гидроксильной группы, поэтому они не способны к таутомерному превращению в гидроксикарбонильную форму и, следовательно, не дают реакции «серебряного зеркала» с реактивом Фелинга и не проявляют мутаротации.

В отличие от простых обычных эфиров алкилгликозиды подвергаются гидролизу в присутствии разбавленных минеральных

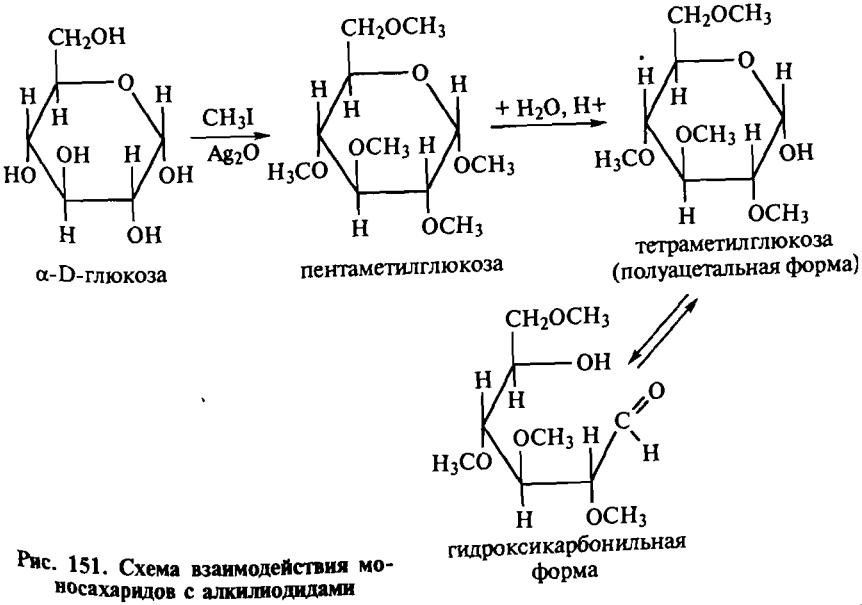


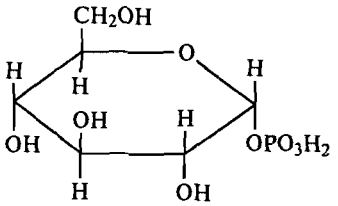
Рис. 151. Схема взаимодействия моносахаридов с алкилиодидами

кислот с образованием полуацетальных форм. Многие гликозиды гидролизуются под влиянием ферментов, причем α- и β-гликозиды расщепляются различными, специфическими для каждого из них ферментами. При действии на моносахариды иодидов можно заместить алкильными радикалами водород не только полуацетальной, но и всех остальных гидроксильных групп, при этом получают полные простые эфиры моносахаридов (рис. 151).

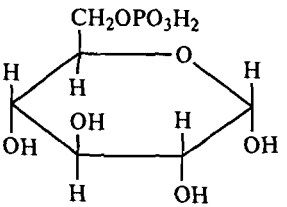
Тетраметилглюкоза, имеющая свободный полуацетальный гидроксил, способна к таутомерному превращению в гидроксикарбонильную форму и дает реакцию «серебряного зеркала».

Реакция ацетилирования, т. е. замена водорода гидроксильной группы на ацетильную, осуществляется при действии на глюкозу уксусного ангидрида (рис. 152).

Важную роль во многих биохимических процессах играют моносахариды, этерифицированные фосфорной кислотой. Ниже приводятся формулы некоторых фосфатов сахаров, играющих важную роль в обмене веществ:



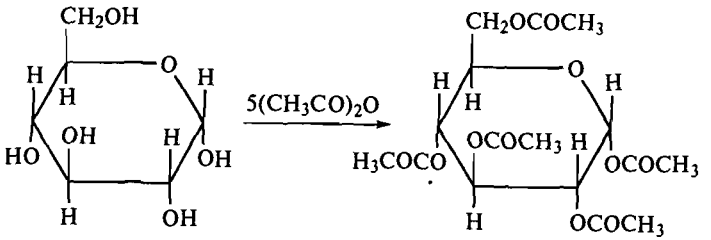
глюкозо-1-фосфат



глюкозо-6-фосфат

Подобно многоатомным спиртам, моносахариды взаимодействуют с гидроксидами, а также с оксидами металлов, при этом водород гидроксильных групп замещается на металл и образуются соединения типа алкоголятов, называемые *сахаратами*.

При нагревании с разбавленными HCl или H_2SO_4 пентозы теряют три молекулы воды с образованием *фурфурола*, одного из компонентов, создающих аромат хлеба (рис. 153).



пентаацетилглюкоза

Рис. 152. Реакция моносахаридов с уксусным ангидридом

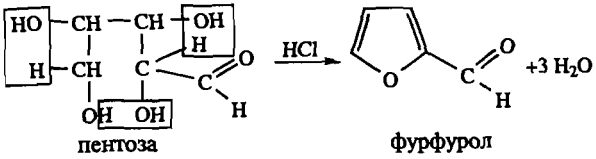


Рис. 153. Схема образования фурфурола из моносахаридов

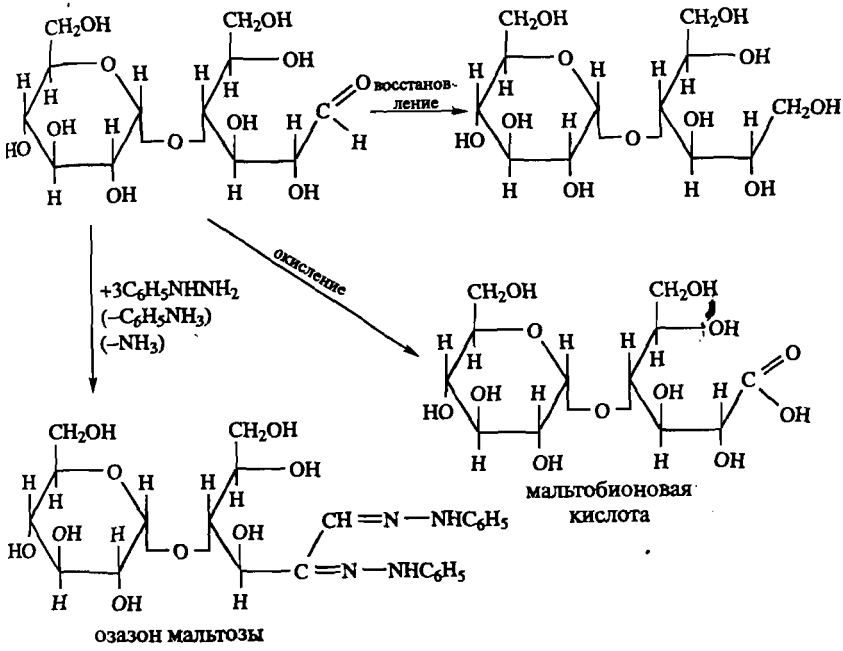


Рис. 154. Реакция дисахаридов по карбонильной группе

Фурфурол получают на гидролизных заводах. Исходным сырьем для этого являются отходы сельскохозяйственного сырья (хлопковая шелуха, подсолнечная лузга и т. д.). Сам фурфурол широко используется в производстве полимеров.

Особое место в превращениях моноз занимают процессы дыхания и брожения, которые широко используются в отраслях пищевой промышленности и рассмотрены в соответствующих разделах книги.

Так как в молекулах восстанавливающих дисахаридов для образования эфирной связи использован только один из полуацетальных гидроксилов и они способны к таутомерии, то для них характерны химические свойства альдегидов, спиртов и полуацеталей.

Реакции восстанавливающих дисахаридов по карбонильной группе представлены на рис. 154.

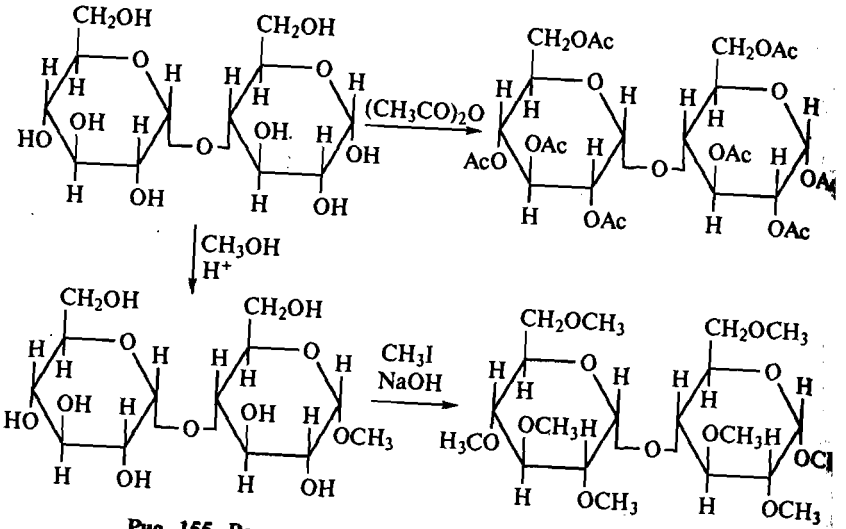


Рис. 155. Реакция дисахаридов по гидроксильным группам

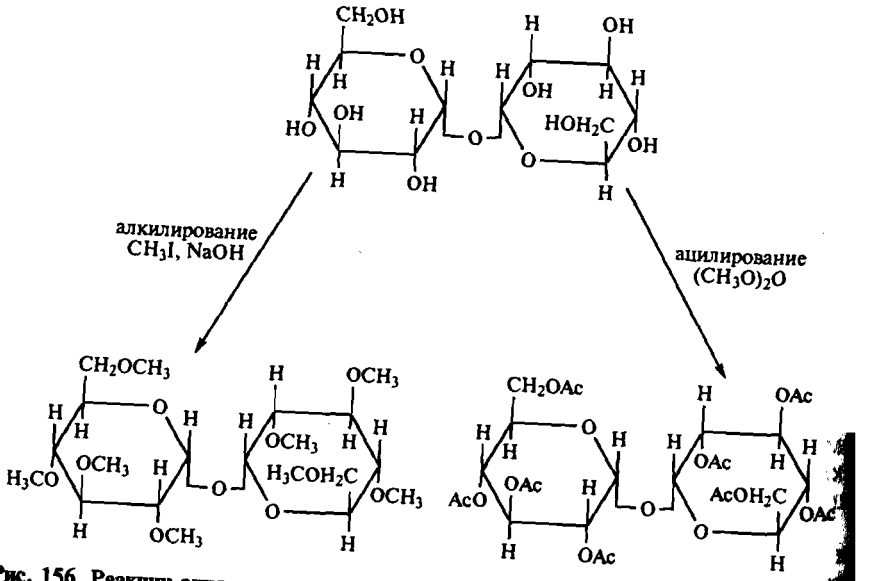


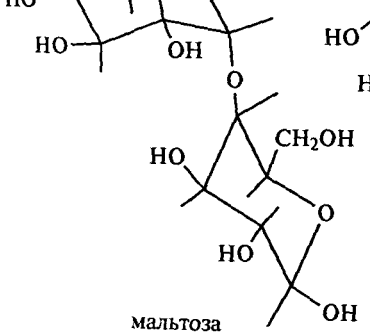
Рис. 156. Реакции ацилирования и алкилирования невосстанавливающих дисахаридов

Реакции восстанавливающих дисахаридов по гидроксильным группам идут в первую очередь за счет более реакционноспособного полуацетального гидроксила по схеме, представленной на рис. 155.

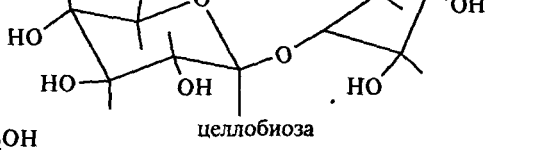
Так как в молекулах невосстанавливающих дисахаридов для образования эфирной связи использованы оба полуацетальных гидроксила, они не способны к таутомерии и проявляют свойства многоатомных спиртов (см. рис. 153); у них не наблюдается присущих моносахаридам реакций на карбонильную группу и восстановительных свойств, поэтому их называют *невосстанавливающими* (или *нередуцирующими*) дисахаридами (рис. 156).

8.3. ПЕРВИЧНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИСАХАРИДОВ

Учитывая, что моносахара в L-форме составляют лишь 25 % общего числа сахаров, а в виде фураноз — 7 %, следует считать, что пищевые полисахариды состоят в основном из D-сахаров с шестичленными кольцами, соединенными в цепи посредством ковалентных химических связей между C_1-атомом мономера и атомом углерода, находящимся в положении 2, 3, 4 или 6 шестичленного кольца (C_2, C_3, C_4 или C_6) последующей мономерной единицы. Как уже упоминалось выше, такая связь называется гликозидной и обозначается $\alpha(1 \rightarrow 2)$, $\alpha(1 \rightarrow 3)$, $\alpha(1 \rightarrow 4)$ или $\alpha(1 \rightarrow 6)$ в зависимости от аномерной конфигурации (α или β) при C_1-атоме углерода, например в мальтозе или целлобиозе:



мальтоза



целлобиоза

Из приведенных примеров видно, что для D-глюкозных дисахаридов возможны восемь вариантов связи. Применительно к высокомолекулярным полисахаридам, особенно содержащим в своей структуре еще и разные моносахариды, возможно представить огромное разнообразие их структур. Это многообразие разделяют на три основные группы: *периодические*, *прерываемые* и *апериодические* последовательности. Например, целлюлоза — периодическая последовательность, так как она состоит из регулярно повторяющихся остатков D-глюкозы. Повторяющиеся едини-

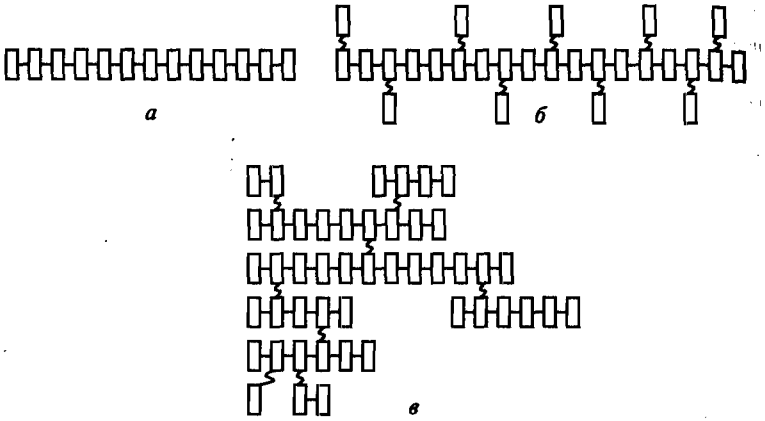


Рис. 157. Структура цепи полисахаридов:

а — линейная; *б* — линейная с боковыми заместителями; *в* — разветвленная

цы цепи могут состоять из двух, трех и большего числа моносахаридов.

Полисахариды второй группы состоят из повторяющихся участков прерываемых (разделенных) каким-либо отклонением от регулярности. Например, α-L-рамноза разделяет в цепи пектинов последовательность α(1 → 4)-связанных D-остатков галактуроновой кислоты и их метильных эфиров, нарушая периодичность полигалактуроновой кислоты.

Третья группа включает нерегулярные последовательности сахаридных единиц, положений связи и иногда конформаций.

Для идентификации первичной структуры полисахаридов опираются, как правило, на знание природы и размерности входящих колец и положения (1 → 2, 1 → 3, 1 → 4 или 1 → 6) гликозидных связей, аномерности конфигурации (α или β) для каждого моносахаридного остатка, последовательности чередования моносахаридов в макромолекуле. С целью установления типа последовательностей в структуре полисахаридов используют различные химические, физико-химические методы, в том числе инструментальные.

С геометрической точки зрения структура цепи полисахаридов может быть линейной, линейной с боковыми заместителями и разветвленной (рис. 157).

Комплексное использование методов анализа полисахаридов позволило составить представления о ковалентной структуре полисахаридов.

Целлюлоза — высокомолекулярная линейная полиоза (рис. 158). Степень полимеризации целлюлозы зависит от природного источника и может достигать нескольких тысяч единиц.

Как видно на рис. 159, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) характеризуется линейной цепью, происходящей от целлюлозы в результате замены атома водорода у гидроксильной группы C_6 на натрийкарбоксиметильную группу.

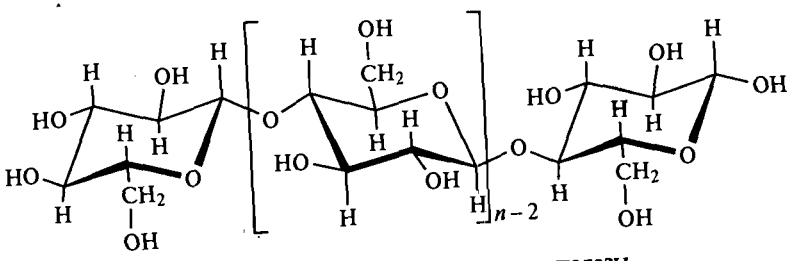


Рис. 158. Ковалентная структура целлюлозы

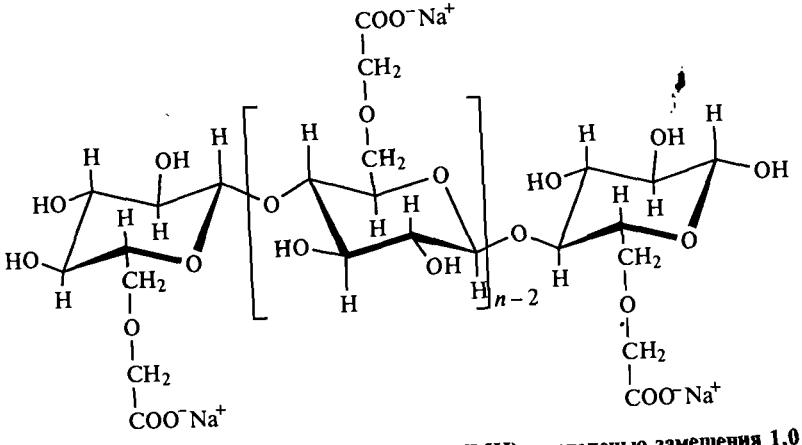


Рис. 159. Na-карбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ) со степенью замещения 1,0

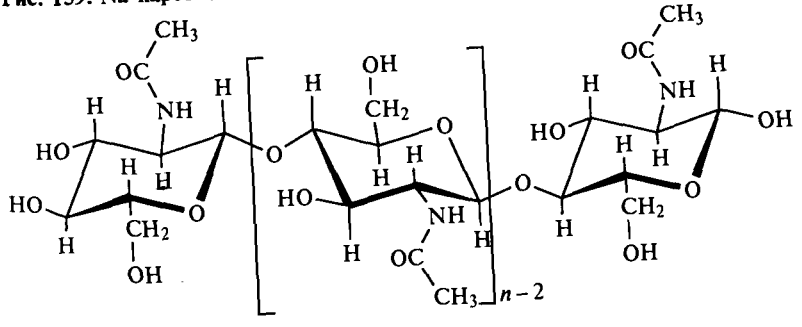


Рис. 160. Первичная структура хитина

Хитин представляет собой высшую полиозу линейного стр ния, состоящую из остатков N-ацетилглюкозамина, соединен β(1 → 4)-гликозидными связями. На рис. 160 видно, что хитин ляется аналогом целлюлозы, ее производным, у которого в к дом глюкозном остатке гидроксид при C(2) замещен ацетилам ногруппой.

Крахмал, как было уже сказано ранее, не является химичес однородным веществом, а представляет собой в основном сме двух полисахаридов — амилозы (рис. 161) и амилопектина.

Агар представляет собой сложную смесь полисахаридов, л нейные цепи которых построены из остатков галактозы с чере ющимися связями α(1 → 3) и β(1 → 4), при этом 4-O-замеще ный остаток галактозы принадлежит к L-серии, а соседние 3-O замещенные остатки галактозы всегда имеют D-конфигураци Существенная часть 4-O-замещенных остатков может быть пре ставлена 3,6-ангидрогалактозой. На рис. 162 показана *агаробио за* — повторяющаяся единица *агарозы*, компонента агара, облад ющего наибольшей гелеобразующей способностью.

Каррагинаны представляют собой сульфатированные галакт ны, содержащиеся, как и агар, в красных морских водоросля Они имеют линейную цепь, построенную из α- и β-галактозны остатков с чередующимися α(1 → 3)- и β(1 → 4)-связями. Гала тозные остатки и 3,6-ангидрогалактоза принадлежат в каррагин нах к D-серии. В этом принципиальное отличие каррагинанов агара. Некоторые из них представлены на рис. 163, из которо видно, что повторяющиеся дисахаридные единицы различают структурой C_4-связанного остатка и степенью замещения.

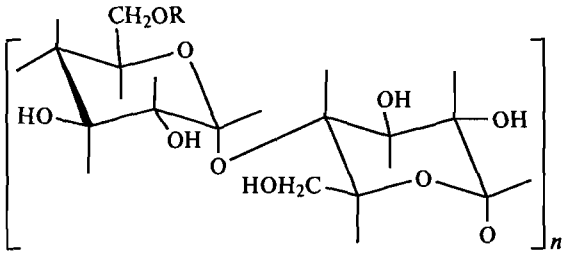


Рис. 161. Амилоза

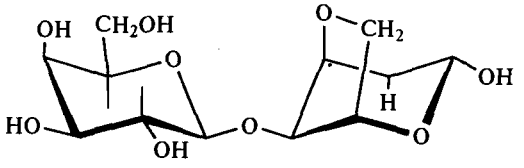


Рис. 162. Агаробиоза—повторяющаяся единица агарозы

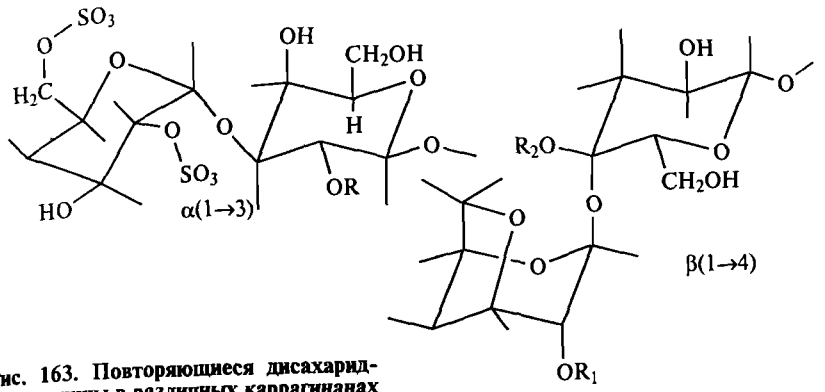


Рис. 163. Повторяющиеся дисахаридные единицы в различных каррагинанах

Предложена новая номенклатура для описания первичной структуры агаров и каррагинанов. В ее основу положены 4 основные структуры — агаран, агароза, каррагинан и каррагиноза, которые состоят из повторяющихся единиц: агарана, агарозы, каррагинана и каррагинозы (рис. 164).

Другие встречающиеся структуры этих полисахаридов считают заместителями основных димеров.

Резервные полисахариды *галактоманнаны* содержатся в большом количестве в эндосперме семян бобовых (Leguminosae). Они состоят из остатков β-D-маннозы и α-D-галактозы. Маннозные остатки посредством β(1→4)-гликозидных связей образуют основную цепь, а боковая цепь состоит из галактозных остатков с α(1→6)-соединением (рис. 165).

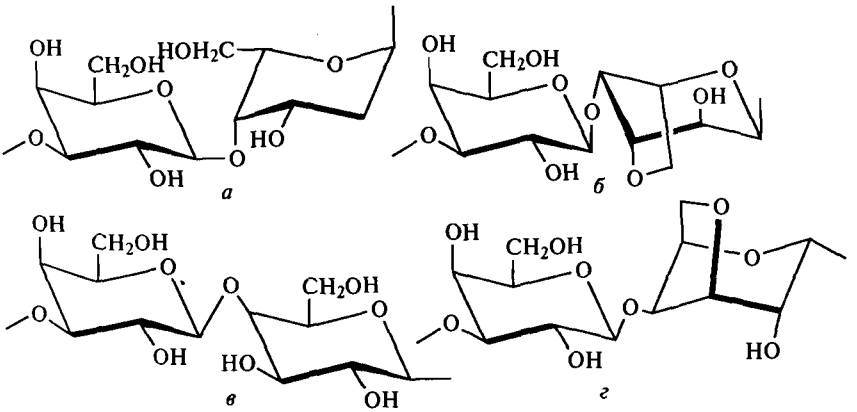


Рис. 164. Дисахаридные повторяющиеся единицы агарана (*а*), агарозы (*б*), каррагинана (*в*), каррагинозы (*г*)

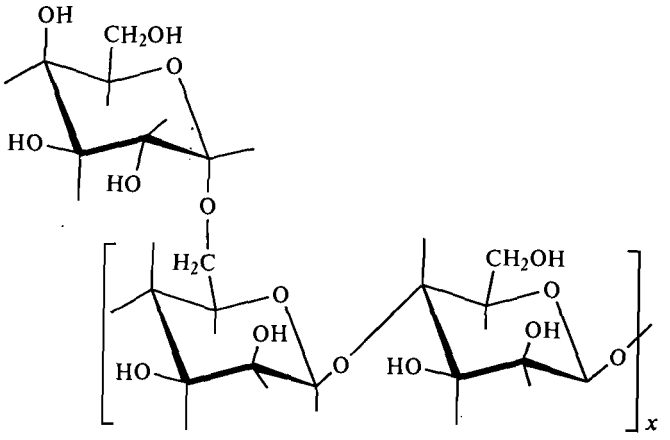


Рис. 165. Первичная структура галактоманнанов

Наиболее изученными и широко используемыми галактоманнанами в пищевой промышленности являются *гуаран* и *каробан*, в которых соотношение галактозы к маннозе составляет 1 : 2 и 1 : 4 соответственно.

Галактоманнаны — нерегулярная цепь, в которой чередуются области, состоящие только из маннозы, и области, включающие маннозу и галактозу.

Пектин. Основной представитель пектиновых веществ — *полигалактуроновая кислота.* Ее молекулярная цепь построена из остатков D-галактуроновой кислоты, соединенных $\alpha(1 \rightarrow 4)$-гликозидными связями (рис. 166). Остатки галактуроновой кислоты, как правило, этерифицированы метанолом. Доля этерифицированных остатков, выраженная в процентах, называется *степенью этерификации.* Различают высокоэтерифицированные пектины (более 50 %) и низкоэтерифицированные (менее 50 %).

Альгинат — структурный компонент бурых морских водорослей — является сополимером остатков β-D-маннуроновой кисло-

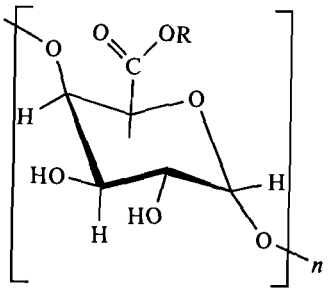


Рис. 166. Первичная структура частично этерифицированного пектина (R = H или CH_3)

ты (M) и α-L-гулуроновой кислоты (G), соединенных (1 → 4)-связями (рис. 167).

Макромолекулы альгината линейны и состоят из трех основных блоков. Первые два являются периодическими последовательностями маннуроновой и гулуроновой кислот. Третий блок составлен из димеров.

Ксантан — наиболее известный и широко используемый в пищевой промышленности бактериальный полисахарид. Его первичная структура базируется на линейной цепи, состоящей из остатков D-глюкоз, соединенных β(1 → 4)-гликозидными связями (рис. 168).

Трисахаридная боковая цепь присоединена к C(3)-атому альтернативного глюкозного остатка. Она состоит из остатка глюкуроновой кислоты и двух окружающих маннoз. Концевая β-D-маннoза присоединена к глюкуроновой кислоте посредством β(1 → 4)-связи, а глюкуроновая кислота присоединена к α-D-маннозе посредством α(1 → 2)-связи. Приблизительно к каждой второй концевой

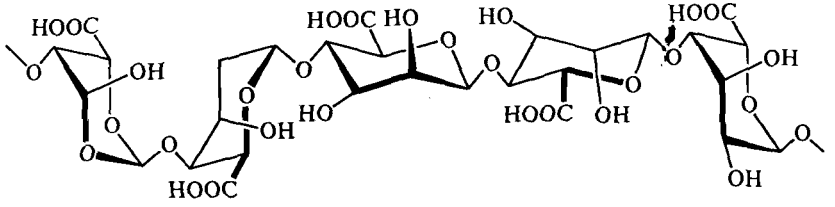


Рис. 167. Фрагмент молекулярной цепи альгината

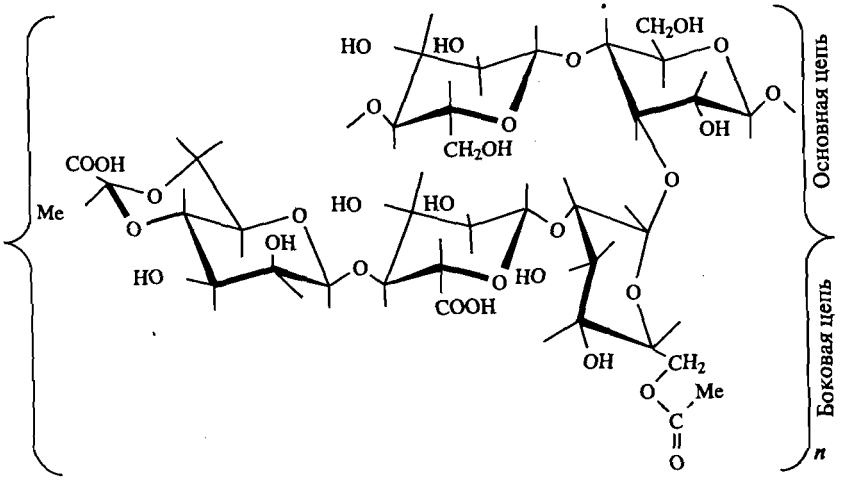


Рис. 168. Первичная структура ксантана

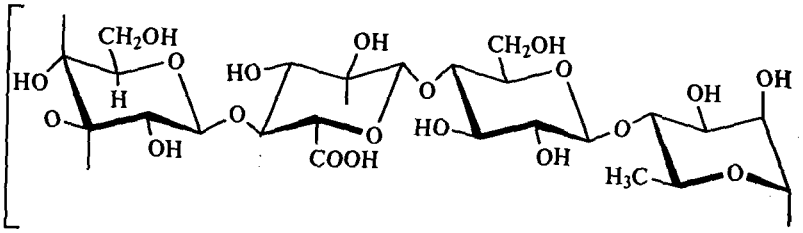


Рис. 169. Первичная структура геллана

маннозе посредством кетальной связи в положениях С(4) и С(6) присоединен остаток пировиноградной кислоты. Ацетильные группы присутствуют как заместители при С(6) в неконцевой маннозе. Таким образом, первичная структура ксантана является периодической последовательностью с повторяющейся структурой, состоящей из пяти моносахаридных остатков.

Периодической последовательностью является и структура *геллана* — другого важного бактериального полисахарида. Здесь повторяющаяся единица состоит из четырех моносахаридных остатков — β-D-глюкозы, β-D-глюкуроновой кислоты и α-L-рамнозы в молярном соотношении 2 : 1 : 1 (рис. 169).

Следует, однако, заметить, что в природе структуры полисахаридов имеют отклонения от представленных выше (например, в хитине обнаруживается от 10 до 30 % единиц D-глюкозамина, линейная периодическая структура амилозы может включать участки ветвления, в агарозе часть остатков 3,6-ангидро-L-галактозы может быть заменена остатками 6-сульфата-L-галактозы и т. д.). Вместе с тем следует подчеркнуть, что приведенные выше структуры полисахаридов лежат в основе интенсивно развивающейся физикохимии полисахаридов, открывающей новые возможности их применения в пищевых отраслях промышленности.

8.4. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИСАХАРИДОВ И ТИПЫ СВЯЗЕЙ, ЕЕ ОБРАЗУЮЩИХ

Данные дифракции рентгеновских лучей и другие тонкие методы в сочетании с теоретическим анализом позволили в настоящее время установить наличие пространственной структуры полисахаридов и ее особенности.

Пространственная структура — конформация молекул полисахаридов — весьма важная информация о целенаправленном влиянии этих веществ на свойства пищевых систем, создаваемых различными отраслями промышленности, производящими продукты питания.

Вторичная структура полисахаридов (форма макромолекулы в трех измерениях) определяется главным образом следующими факторами: ближние взаимодействия вдоль молекулярной цепи; дальние объемные взаимодействия; энтропийные эффекты; взаимодействия с внешней средой. Эти факторы действуют одновременно, но интенсивность каждого из них в зависимости от первичной структуры и термодинамических условий может быть различной, что и определяет конформацию полисахаридов. При анализе конформации молекул полисахаридов ограничиваются, как правило, допущениями о наличии степеней свободы, связанных с поворотом монозных колец вокруг гликозидных (О—С)-связей, которые задаются двумя торсионными углами (φ и ψ), и лишь в редком случае наличия 1→ 6-связанных остатков (помимо 1→ 4) в расчет берут три угла поворота (рис. 170).

Основной вклад в общую энергию вносят соседние моносахаридные остатки, т. е. вдольцепочечные взаимодействия.

Вторичная структура полисахаридов стабилизируется водородными связями, а если имеются электрически заряженные группы, то еще и электростатическими силами.

В длинноцепочечной молекуле полисахарида встречается множество конформаций как результат вращения моносахаридных остатков вокруг гликозидных связей. Однако преимущественной принято считать симметричную, что облегчает расчеты при расшифровке конформации конкретного полисахарида. Под влиянием теплового движения молекул непрерывно осуществляется пе-

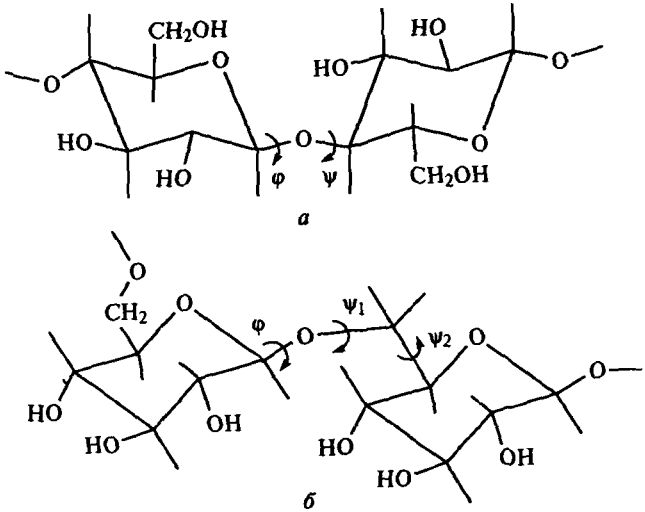
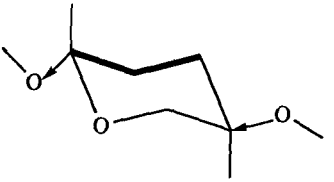
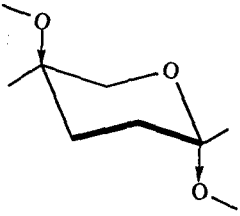
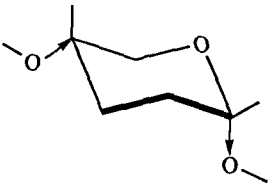
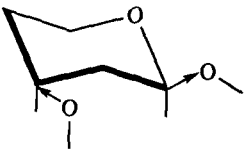


Рис. 170. Торсионные углы в случае связи через углеродные атомы, входящие в кольцо (*а*), и через С(6) (*б*)

реход одной конформации в энергетически близкую (флуктуация). Как правило, параметры, характеризующие конформацию полисахаридов, относятся к средней конформации.

Упорядоченность формы молекул полисахаридов зависит от относительной ориентации гликозидных связей, примыкающих с обеих сторон к моносахаридному остатку. Три практически важных случая отражены в табл. 86.

86. Геометрия связи и типы упорядоченной конформации цепи (е — экваториальная, а — аксиальная ориентация)

Тип связи	Геометрия связи	Конформация	Полисахарид
e1—e4			β-1,4-связанная цепь глюкозы: целлюлоза, хитин, галактоманнан, ксантан
a1—a4			α-1,4-связанная L-гулуроновая кислота: альгинат; α-1,4-связанная D-галактуроновая кислота: пектин
a1—e4			α-1,4-связанная D-глюкоза: амилоза
e1—e3			Агар, каррагинан

Для первого случая, например, характерно то, что в макромолекулах целлюлозы, хитина, галактоманнанов и ксантана имеется гликозидная связь β(1 → 4) между остатками D-глюкозы. При этом связи O—C_4 и C_1—O являются экваториальными. Они прак-

тически параллельны друг другу и лишь слегка смещены относительно диагонали кольца, вследствие этого возникает спиральная конформация типа *плоской ленты* (симметрия 2_1). Симметрия спиральных конформаций макромолекул обозначается символом P_q, где P — число мономерных единиц в периоде идентичности, q — число витков спирали в периоде идентичности.

Второй случай можно констатировать для альгината и пектина, когда эти макромолекулы представляют собой последовательности L-гулуроновой или D-галактуроновой кислот с наличием α(1→4)-гликозидных связей (O—C_4 и C_1—O), которые являются аксиальными. Они практически параллельны друг другу, но смещены фактически на ширину пиранозного кольца. В результате формируется спиральная конформация типа *изогнутой ленты* (симметрия 2_1).

Для третьего случая, когда гликозидные связи по обе стороны пиранозного кольца параллельны, формируется спираль с пустотой по оси. Такая конформация напоминает проволочную пружину разной степени вытянутости. Ее называют просто *спиралью*. Она имеет место в (1—4)-связанных остатках α-D-глюкозы, например в амилозе, где связь при C_1 аксиальная, а связь при C_4 экваториальная.

Конформации полисахаридов красных морских водорослей относят к типу формирующих ленту или формирующих спираль (агар и каррагинан). При этом итоговой выступает спиральная конформация.

В пищевых полисахаридах отсутствуют в базовых цепях (1—6)- и (1—2)-связи, однако они присутствуют в боковых цепях некоторых из них. Например, в галактоманнанных полисахаридах галактозные остатки в боковой цепи содержат (1—6)-связь. В этом случае, как показано на рис. 170, задействованы три валентных угла, что придает структуре бóльшую гибкость. Следствием этого является так называемый ориентационный отклик боковых цепей, т. е. если основная цепь неупорядоченная, то боковая также неупорядоченная и наоборот (в случае сильно изогнутой ленты галактозные остатки ориентируются вдоль основной цепи, как бы прижимаясь к ней). В ксантане наличие диаксиальной (1—2)-связи приводит в определенных условиях к расположению боковых остатков вдоль основной цепи. Связь (1—2), с помощью которой рамноза как бы вклинивается в последовательность остатков галактуроновой кислоты, приводит к резкому излому цепи, что очень важно для возникновения гелеобразной структуры в растворах пектина.

В описанных выше структурах учтены взаимодействия ближнего порядка, т. е. взаимодействия атомов, расстояния между которыми в среднем малы и зависят от небольшого числа углов внутреннего вращения, тогда как взаимодействия дальнего порядка, т. е. между моносахаридными остатками, находящимися вдоль цепи на значительных расстояниях, не принимаются во внимание.

Это связано с тем, что упорядоченные формы макромолекул полисахаридов исключают резкие изгибы цепей, в результате которых было бы возможно сближение и взаимодействие отделенных друг от друга остатков моносахаридов.

Иная картина возникает при формировании *молекулярного клубка* — неупорядоченной формы молекул полисахаридов, цепи которых имеют большое число связей, допускающих внутреннее вращение с относительно малым изменением энергии. Такие вращения приводят к тому, что цепь оказывается способной практически с равной вероятностью принимать множество разнообразных неупорядоченных конфигураций, называемых *клубкообразными*. Клубок представляет собой состояние молекулы, в котором цепь непрерывно флуктуирует между различными возможными положениями.

С термодинамической точки зрения решающий вклад в формирование молекулярного клубка вносит энтропийный фактор. Это следует из того, что в случаях, когда цепь состоит из N повторяющихся единиц (моносахаридных или дисахаридных остатков, как, например, соответственно в целлюлозе или каррагинанах), соединенных связями, допускающими любые вращения без изменения энергии (т. е. $\Delta H = 0$), то разность свободной энергии Гиббса двух состояний запишется в виде

$$\Delta G = -T\Delta S.$$

Если в качестве начального и конечного состояний системы взять состояния полностью вытянутой и клубкообразной конформаций соответственно (рис. 171), то $\Delta S > 0$ и, следовательно, $\Delta G < 0$. Это условие означает, что из двух конформаций первая является термодинамически неустойчивой: она *самопроизвольно* преобразуется во вторую. В реальных условиях энергетическим фактором пренебречь нельзя, но энтропийный вклад в переход порядок → → беспорядок имеет более существенное значение.

При наличии объемных взаимодействий удаленные участки цепи сближаются в результате флуктуаций формы на некоторые средние расстояния. Причем при высоких температурах превалирует отталкивание, при низких — притяжение. Путем подбора растворителя и температуры возможно достичь состояния (Θ-точка), в котором притяжение и отталкивание участков цепи компенси-

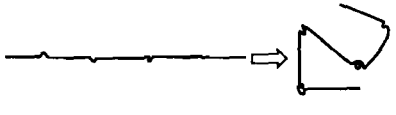


Рис. 171. Переход полностью вытянутая цепь → клубок *протекает самопроизвольно*, так как сопровождается убылью свободной энергии ($\Delta G < 0$)

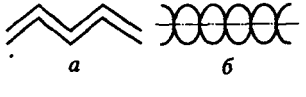


Рис. 172. Третичная структура полисахаридов:

а — целлюлоза, хитин, галактоманнаны, ксантан; *б* — агар, каррагинаны

Рис. 173. Третичная структура низкоэтерифицированного пектина



руются и формируются макромолекулы средних размеров (невозмущенные значения). В области температур, превышающих температуру Θ-состояния, доминирует отталкивание между участками цепи; при температуре ниже Θ-состояния превалирует притяжение. Очевидно, что в области более высоких температур макромолекула будет находиться в клубкообразном (более рыхлом из-за дополнительных сил отталкивания) состоянии.

При переходе через Θ-точку в область более низких температур макромолекула претерпевает конформационное превращение и принимает конформацию *глобулы* — более компактное образование с термодинамически достоверной структурой, которая стабилизируется самосогласованным сжимающим полем, обусловленным силами притяжения между участками цепи. Теоретический анализ показывает, что переход клубок → глобула возможен для гомополимерных макромолекул различной степени жесткости. Изучены особенности перехода и для гетерополимерных макромолекул.

Третичная структура полисахаридов представлена *двойной спиралью*. В зависимости от структурных особенностей полисахаридов различают несколько разновидностей их третичной структуры. Наиболее распространенные из них представлены на рис. 172. Это либо две параллельные ленты (целлюлоза, хитин, галактоманнаны, ксантан), либо две вкрученные друг в друга спирали (агар, каррагинаны).

Третичная структура пектинов и альгинатов зависит от степени этерификации. Так, например, высокоэтерифицированный (более 50 %), а также амидированный пектины имеют третичную структуру. Низкоэтерифицированный пектин и некоторые блоки альгината в присутствии ионов Ca^{2+} имеют структуру типа сильно гофрированной ленты. В этом случае имеет место третичная структура особого типа (в виде укладки яиц в специальный ящик (рис. 173).

Представление об образовании третичной структуры схематично показано на рис. 174. В первом случае (*а*) двойная спираль возникает из двух молекулярных клубков в результате перехода беспорядок → порядок. Во втором случае (*б*) предполагается, что единичная спираль существует как устойчивая индивидуальность, результатом чего является объединение двух единичных спиралей. Такому объединению предшествует переход макромолекулярного клубка в единичную спираль, т. е. образование двойной спирали трактуется в этом случае как двухстадийный процесс. Часто в реализации этих двух путей образования третичной структуры участвуют различные катионы.

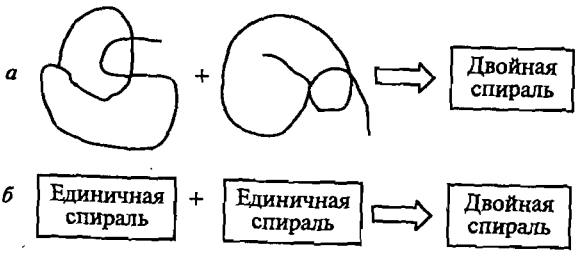


Рис. 174. Возможные способы образования третичной структуры полисахаридов



Рис. 175. Возможные объединения третичных структур полисахаридов в четвертичные

Несмотря на имеющиеся сведения, однозначный теоретический ответ о происхождении третичной структуры отсутствует. Показано, что важнейший вклад в ее стабилизацию вносят водородные или иные вторичные (невалентные) связи, причем их действие имеет кооперативный характер.

В соответствии с тем что *четвертичная структура* молекул рассматривается как объединение третичных структур, на рис. 175 показаны простейшие формы таких объединений применительно к полисахаридам.

8.5. РОЛЬ УГЛЕВОДОВ В ПИТАНИИ

Углеводы можно считать основой существования большинства живых организмов. В таких углеводах, как сахара и крахмал, заключено основное количество калорий, получаемых с пищей человеком, почти всеми животными и многими бактериями. Центральное место углеводы занимают в метаболизме растений и других фотосинтезирующих организмов, утилизирующих солнечную энергию для синтеза углеводов из CO_2 и H_2O. Образующиеся в результате фотосинтеза огромные количества крахмала и других углеводов играют роль главных источников энергии и углерода для неспособных к фотосинтезу клеток животных, растений и микроорганизмов.

В связи с их биологическими функциями в организме углеводы необходимы в питании человека. Углеводы служат основным источником энергии для организма, обеспечивая его энергией на 60 %, тогда как на долю всех жиров и белков приходится 40 %. При этом глюкоза является единственно возможным энергетическим субстратом для деятельности мозга. Во всех без исключения

органах и тканях обнаруживаются углеводы и их производные. Они входят в состав оболочек клеток и субклеточных образований, принимают участие в синтезе многих важнейших веществ, таких как нуклеопротеины, липоиды, сложные ферменты и др. Углеводы накапливаются в организме животных в виде гликогена, который расходуется по мере надобности. Депо гликогена — это в основном печень и мышцы. При полноценном питании в печени может накапливаться до 10 % (от массы печени) гликогена, а при неблагоприятных условиях питания его содержание может уменьшаться до 0,2 %. В мышцах его массовое содержание в среднем достигает 2 %. Вязкие секреты (слизи), выделяемые различными железами, богаты углеводами или их производными, в частности мукополисахаридами. Они предохраняют стенки полых органов (пищевод, кишки, желудок, бронхи и т. д.) от механических повреждений, проникновения патогенных бактерий и вирусов. Углеводы также стимулируют перистальтику кишечника, а следовательно, эвакуаторную функцию. Они участвуют в продвижении нервных импульсов, образовании антител, обеспечивают специфичность групп крови человека и т. д.

Все известные функции углеводов подчеркивают необходимость оптимального обеспечения организма углеводами через продукты питания, которое составляет в сутки в среднем 400—500 г. При этом следует учитывать пол, возраст, профессиональную ориентацию человека. В соответствии с современной теорией питания весьма важно *соотношение углеводов, белков и жиров*. Для нормального взрослого человека это соотношение должно составлять 4 : 1 : 1 (0,8). В рационах необходимо присутствие грубых включений — физиологически активных полисахаридов не менее 25 г в сутки.

Источники углеводов в питании многообразны. Основными служат растения. Некоторые данные о содержании углеводов и их фракционный состав в наиболее распространенных пищевых объектах представлены в табл. 87.

В организм человека углеводы попадают в результате деятельности пищеварительного тракта, осуществляющего связь между внутренней и внешней средами организма. Пищеварение заключается в расщеплении сложных молекул пищевых веществ до низкомолекулярных соединений, способных всасываться через стенки кишечника в кровь. При этом низкомолекулярные углеводы, относящиеся к усвояемым формам, транспортируются в тонкий отдел кишечника, где всасываются в кровь, усваиваются организмом и расходуются в соответствии с нуждами, либо откладываются в виде запасников — гликогена или жиров. Пищеварение включает три основных этапа: *механическое измельчение пищи* (пережевывание, истирание за счет перистальтики кишечника); *увлажнение и набухание* пищи (за счет физико-химических процессов, происходящих при воздействии слюны и различных пищевари-

87. Содержание углеводов в пищевых объектах (г на 100 г)

Сырьевые источники	Моносахариды					Ди-, три-, тетрасахариды					Полисахариды			
	арабиноза	галактоза	глюкоза	ксилоза	фруктоза	лактоза	мальтоза	раффиноза	сахароза	стахиоза	гемицеллюлоза	целлюлоза	крахмал	пектин
Перец красный сладкий	—	—	2,1	—	2,4	—	—	—	0,7	—	0,1	0,8	0,3	0,3
Томаты (фруктовые)	—	—	1,6	—	1,2	—	—	—	0,7	—	0,1	0,5	0,1	0,5
Арбуз	—	—	2,4	—	4,3	—	—	—	2,0	—	0,2	0,6	0,1	0,4
Дыня	—	—	1,1	—	2,0	—	—	—	5,9	—	0,2	1,2	0,2	0,3
Тыква	—	—	2,6	—	0,9	—	—	—	0,5	—	0,4	0,6	0,8	1,0
Яблоки	—	—	2,0	—	2,5	—	—	—	1,5	—	0,2	1,4	—	0,6
Апельсин	—	—	2,4	—	2,2	—	—	—	3,5	—	0,6	0,6	—	0,6
Виноград	—	—	7,3	—	7,2	—	—	—	0,5	—	0,3	0,8	—	0,7
Абрикосы	—	—	2,2	—	0,8	—	—	—	6,0	—				
Клюква	—	—	2,5	—	1,1	—	—	—	0,2	—	0,3	2,0	—	0,7
Малина	—	—	3,9	—	3,9	—	—	—	0,5	—	0,1	5,1	—	0,6
Облепиха	—	—	3,6	—	1,2	—	—	—	0,2	—	0,1	4,7	—	0,4
Смородина черная	—	—	1,5	—	4,2	—	—	—	1,0	—	0,1	3,0	0,6	1,1
Баклажаны	—	—	3,0	—	0,8	—	—	—	0,4	—	0,1	1,3	0,9	0,4
Капуста белокочанная	—	—	3,6	—	1,6	—	—	—	0,4	—	0,5	1,0	0,1	0,6
Картофель	—	—	0,6	—	0,1	—	—	—	0,6	—	0,3	1,0	15,0	0,5
Лук репчатый	—	—	1,3	—	1,2	—	—	—	6,5	—	0,2	0,7	0,1	0,4
Морковь	—	—	2,5	—	1,0	—	—	—	3,5	—	0,3	1,2	0,2	0,6
Огурцы	—	—	1,3	—	1,1	—	—	—	0,1	—	0,1	0,7	0,1	0,4
Молоко (коровье)	—	0,016	0,02	—	—	4,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Творог жирный	—	0,05	—	—	—	2,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Кефир жирный	—	0,01	0,001	—	—	3,6	—	—	—	—	6,4	1,10	33,0	—
Хлеб ржаной	0,01	0,64	0,12	Следы	0,15	—	0,08	—	0,02	—	6,91	1,70	35,3	—
Хлеб пшеничный	—	0,15	0,03	—	0,14	—	1,22	—	0,07	—	4,4	5,7	44,0	3,0
Кукуруза	—	—	0,21	—	0,19	—	0,23	—	1,10	—	3,8	3,9	43,4	3,7
Горох	—	0,87	0,93	—	1,27	—	0,72	0,30	0,80	—	3,1	3,7	39,8	3,4
Фасоль	—	—	0,06	—	—	—	—	0,30	1,44	1,00	7,3	2,4	54,0	0,5
Чечевица	—	—	—	—	—	—	—	0,30	1,81	1,60	6,7	4,3	48,1	2,0
Пшеница (озимая)	—	0,02	0,06	Следы	0,04	0,05	0,05	0,22	0,95	1,00	7,7	2,5	53,0	—
Пшеница (яровая)	—	0,02	0,09	—	0,07	0,02	0,06	0,17	0,61	—	4,1	9,0	55,2	1,0
Рис	—	0,08	—	0,08	—	—	0,20	0,03	0,46	—	—	—	—	—
Ячмень	—	0,02	0,20	0,28	Следы	—	0,12	0,22	0,51	0,26				

тельных соков); *гидролитический распад* основных компонентов пищевых веществ под действием различных ферментов, каждый из которых действует на свой субстрат. Процесс пищеварения можно представить в виде «конвейера», в работе которого принимают участие различные железы внешней и внутренней секреции, выделяющие биологически активные вещества — ферменты и гормоны.

Переваривание углеводов начинается в ротовой полости, где под действием слюны, содержащей α-*амилазу* и *мальтазу*, обеспечивается частичный распад сложных углеводов до глюкозы. Здесь же углеводы, обладающие сладостью и влияющие на органы чувств человека, способствуют лучшему усвоению пищевых веществ.

В полости желудка ферментативных превращений углеводов не происходит в виду отсутствия там специфических ферментов, а α-амилаза слюны в сильнокислой среде желудка быстро инактивируется. Однако под действием соляной кислоты и воды в желудке происходит набухание полисахаридов, увеличение их поверхности, что создает впечатление сытости. Это свойство полисахаридов широко применяется в программах снижения массы тела и профилактики ожирения.

Основное переваривание углеводов происходит в тонком кишечнике, где для этого имеются все необходимые условия: сок поджелудочной железы и кишечный сок богаты ферментами, катализирующими распад гликозидных связей в углеводах, а слабощелочная среда кишечника обусловливает максимальную активность ферментов и деструкцию сложных углеводов с максимально возможным накоплением усвояемых продуктов. При этом α-амилаза поджелудочной железы гидролизует крахмал вначале до декстринов — полимерных фрагментов макромолекулы крахмала, а затем декстрины распадаются до мальтозы. В кишечном соке кроме α-*амилазы*, расщепляющей связь α(1—4), содержится фермент α-амило-1,6-глюкозидаза для расщепления связи α(1—6). Помимо этого в составе кишечного сока имеется большая группа гликозидаз, способных активно расщеплять различные дисахариды (лактаза, сахараза, мальтаза и др.). Таким образом, в тонком отделе кишечника формируется совокупность усвояемых моносахаридов.

Нерасщепленные углеводы, например клетчатка (из-за отсутствия соответствующих ферментов), поступают в толстый отдел кишечника, где гидролизуются ферментными системами находящихся в нем микроорганизмов, в частности *целлюлазой*, способной разрушить клеточные стенки. Содержимое микробных клеток частично используется для жизнедеятельности самих микробов (особенно витамины), а частично за счет переваренной клетчатки участвует в формировании кала и выводится из организма.

Усвояемые моносахариды, сформировавшиеся в кишечнике, по воротной вене попадают в печень, где галактоза и фруктоза

превращаются в глюкозу, которая совершает путь, схематично изображенный на рис. 176.

Поступившая с кровью и образовавшаяся глюкоза частично (17 %) используется на синтез гликогена, а оставшаяся часть доставляется с кровотоком к органам и тканям, где расходуется в соответствии с нуждами организма. В работающей мышце, например, глюкоза служит источником энергии, а в период покоя накапливается в форме гликогена в других тканях (мозге, почках, костях). Глюкоза, распадаясь, либо обеспечивает их энергией, либо участвует в синтезе, например, жиров в жировых клетках. В результате уровень глюкозы постоянно падает в крови, но тут же восполняется за счет гликогена печени. Протекающая через почки кровь практически полностью реадсорбирует глюкозу, т. е. обеспечивает ее обратное всасывание, что предотвращает ее потерю с мочой. Таким образом, в здоровом организме постоянно поддерживается уровень глюкозы в крови. Кроме глюкозы в крови обнаруживаются и другие восстанавливающие моносахариды. Сумму всех восстанавливающих сахаров вместе с глюкозой условно называют *сахаром крови*, количество которого обычно колеблется в пределах 80—120 мг%.

Превращение углеводов в клетках происходит как при достаточном насыщении кислородом (*аэробное* превращение, которое может быть прямым или непрямым), так и при недостатке кислорода (распад по *анаэробному* пути до глюкозы) (рис. 177).

Исходным веществом является активированная форма глюкозы — глюкозо-6-фосфат. Распад глюкозы в анаэробных условиях и при непрямом аэробном превращении протекает почти одинаково до стадии образования пировиноградной кислоты. Особенностью этого этапа является предварительное расщепление молекулы глюкозы пополам, на 2 триозы ($C_6 \rightarrow 2C_3$). Последующий метаболизм пировиноградной кислоты различен. В анаэробных условиях она может превратиться в молочную кислоту или этиловый спирт (в бактериях при брожении) с освобождением небольшого коли-

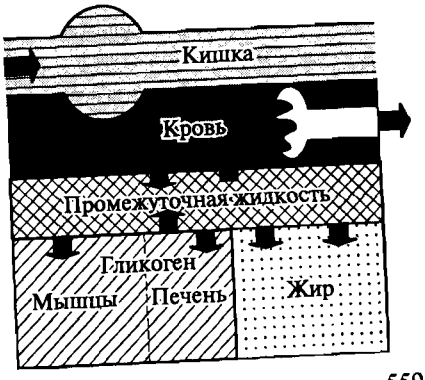


Рис. 176. Путь глюкозы в организме

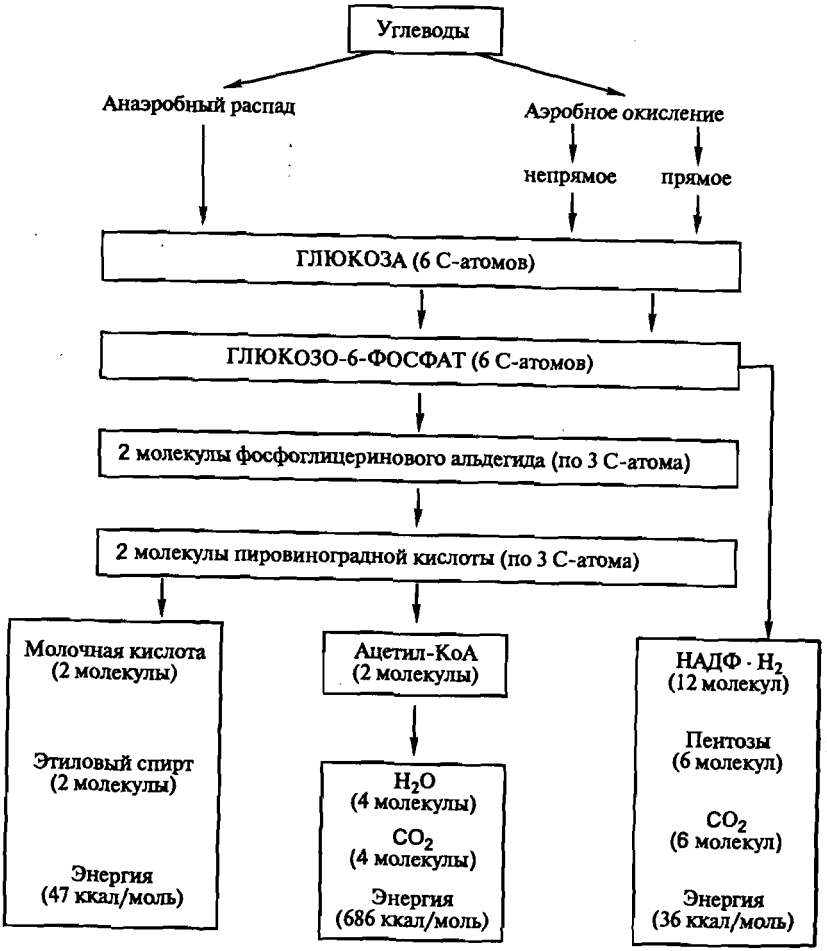


Рис. 177. Аэробный и анаэробный распад углеводов

чества энергии. При избытке кислорода (аэробные условия) пировиноградная кислота через стадию образования ацетил-КоА полностью окисляется до углекислого газа и воды с выделением при этом 686 Дж/моль.

Прямое окисление глюкозо-6-фосфата отличается от ранее рассмотренных превращением целой молекулы глюкозы без предварительного деления молекулы пополам (еще этот путь называют пентозным). При этом образуются пентозы (например, рибоза, которая является источником образования дезоксирибозы), идущие на синтез ДНК и РНК; НАДФ · H_2 — поставщик водорода для

различных процессов синтеза (жиров, холестерина и т. п.), а также накапливается энергия в виде АТФ.

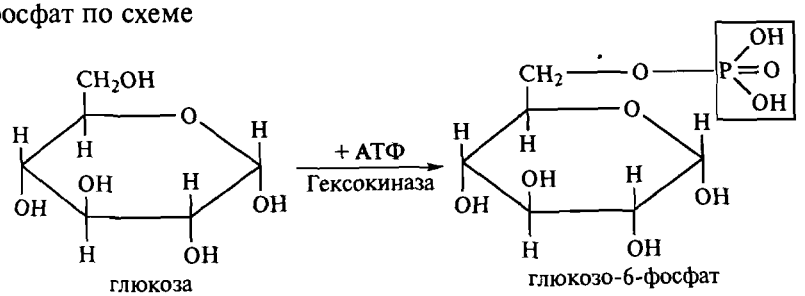
Таким образом, независимо от путей превращения углеводов в результате выделяется энергия, что подтверждает представление о них как основном источнике энергии для организма. Промежуточные продукты распада углеводов используются в других процессах. Так, пировиноградная кислота может превращаться в аланин, фосфоглицериновый альдегид — в глицерин и т. п.

В организме разделить пути распада углеводов практически невозможно, так как обеспеченность клеток кислородом очень быстро меняется, поэтому рассмотрение этих процессов по отдельности связано только с целью облегчения их изучения.

Анаэробный путь распада углеводов может начинаться как с распада глюкозы — и тогда он будет называться *гликолизом*, так и с распада гликогена — *гликогенолиз*. В основном этот путь распада характерен для мышц.

Сущность *анаэробного распада глюкозы* заключается в расщеплении молекулы глюкозы на две молекулы молочной кислоты и в освобождении энергии, которая частично расходуется в виде тепла, а частично накапливается в виде АТФ (рис. 178). При этом гликолиз дает две, а гликогенолиз — три молекулы АТФ.

Гликогенолиз начинается с отщепления от гликогена под действием фермента фосфорилазы одной молекулы глюкозы в виде глюкозо-1-фосфата, которая изомеризуется в глюкозо-6-фосфат. При гликолизе ферментом гексокиназой при участии АТФ (как источника энергии) глюкоза также превращается в глюкозо-6-фосфат по схеме



глюкоза — глюкозо-6-фосфат

Начиная с данного этапа, два процесса идут одинаково. Таким образом, различие гликолиза и гликогенолиза существует только до образования глюкозо-6-фосфата.

В дальнейшем глюкозо-6-фосфат превращается во фруктозо-1,6-дифосфат, который под действием фермента альдолазы расщепляется на две молекулы триоз — фосфодигидроксиацетон и фосфоглицериновый альдегид. Фосфодигидроксиацетон изомеризуется в фосфоглицериновый альдегид, что позволяет говорить о дальнейшем распаде двух молекул именно фосфоглицеринового альдегида.

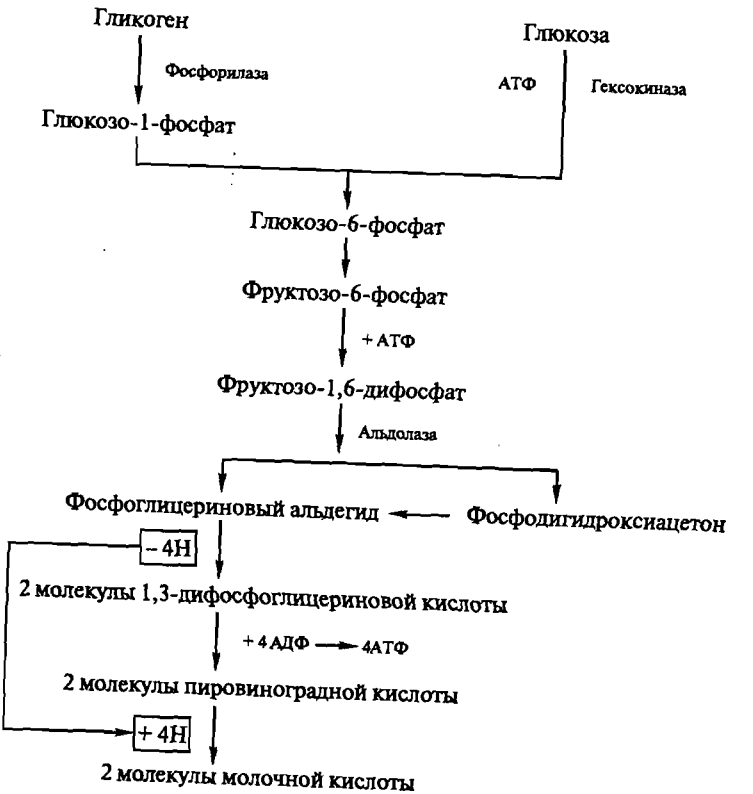


Рис. 178. Общая схема основных путей распада углеводов в организме

Следующий этап является одним из важнейших в анаэробной процессе. Это окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой образуются две молекулы 1,3-дифосфоглицериновой кислоты и запасается энергия в фосфатных связях двух молекул

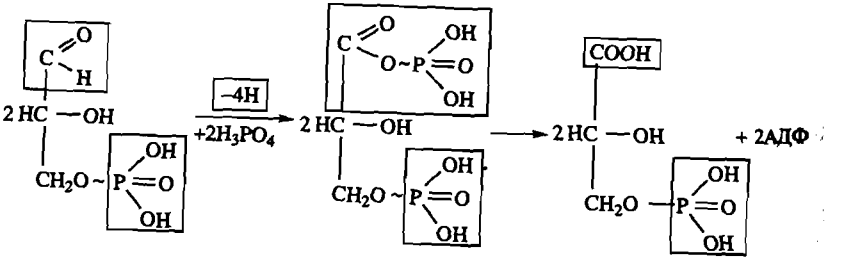


Рис. 179. Химизм освобождения энергии фосфатных связей

1,3-дифосфоглицериновой кислоты (которая в связи с этим является макроэргическим веществом). На следующем этапе две молекулы 1,3-дифосфоглицериновой кислоты превращаются в две молекулы 3-фосфоглицериновой кислоты и освобождают энергию двух фосфатных связей (рис. 179).

Освободившаяся энергия идет на синтез двух молекул АТФ путем субстратного фосфорилирования. Существенным моментом реакции также является высвобождение четырех атомов водорода, которые участвуют в окислительно-восстановительной реакции на последнем этапе при восстановлении пировиноградной кислоты в молочную.

3-Фосфоглицериновая кислота через ряд стадий, в ходе которых образуются еще две молекулы АТФ, превращается в пировиноградную кислоту, а последняя при участии фермента лактатдегидрогеназы и четырех атомов водорода, выделившихся при окислении 1,3-дифосфоглицериновой кислоты, переходит в молочную кислоту. На этом заканчивается анаэробный распад углеводов в организме человека.

Конечные продукты анаэробного распада углеводов участвуют в различных процессах обмена веществ. Например, молочная кислота в аэробных условиях окисляется в пировиноградную, а затем используется для синтеза гликогена (85 %); оставшаяся часть распадается до углекислого газа и воды.

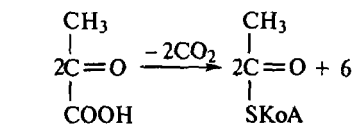
Аэробное окисление углеводов является основным источником энергии для организма.

Сущность аэробного *непрямого распада глюкозы* состоит в расщеплении молекулы глюкозы на углекислый газ и воду и выделении энергии:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 686 \text{ ккал}$$

I этап — распад глюкозы или гликогена до пировиноградной кислоты; II этап — превращение пировиноградной кислоты в ацетил-КоА; III этап — окисление ацетил-КоА в цикле Кребса. Реакции I этапа аналогичны процессу анаэробного распада углеводов, но имеют две особенности: 1) этап заканчивается образованием двух молекул пировиноградной кислоты; 2) при этом образуются 6—7 молекул АТФ вместо 2—3 молекул при анаэробных условиях.

На II этапе пировиноградная кислота подвергается окислительному декарбоксилированию с образованием двух молекул ацетил-КоА с накоплением молекул АТФ:



пировиноградная кислота — ацетил-КоА

Это сложный многоступенчатый процесс.

III этап характеризуется полным окислением двух молекул ацетилкофермента А в цикле Кребса до углекислого газа и воды, при этом накапливается 24 молекулы АТФ.

В итоге непрямое аэробное окисление одной молекулы глюкозы обеспечивает выход 36 молекул АТФ, а если процесс начинается с распада гликогена, то 37 молекул. Остальная часть образовавшейся энергии рассеивается в виде тепла. Такой путь преобладает в печени, почках.

Прямой путь окисления глюкозы, или *пентозный цикл*, характеризуется последовательным отщеплением от молекулы глюкозы каждого из ее шести атомов углерода с образованием в течение одного цикла по одной молекуле углекислого газа и воды. Распад всей молекулы глюкозы происходит в течение шести повторяющихся циклов. Особенность этого процесса — образование пентоз, накопление НАДФ • H_2 — кофермента дегидрогеназ, участвующих в синтезе нуклеиновых кислот, холестерина, жирных кислот, активирование фолиевой кислоты или выделение АТФ.

Пентозный путь преобладает в эритроцитах, лактирующей молочной железе, половых железах, коре надпочечников, печени, хрусталике глаза. В почках он является вспомогательным путем.

Процессы обмена углеводов в организме находятся под контролем большой группы факторов, которые обеспечивают их нормальное течение.

Среди регуляторных механизмов главное значение принадлежит центральной нервной системе. Внешние факторы (чувство страха, боязни, радости, охлаждение и др.) и внутренние раздражители воспринимаются соответствующими центрами мозга, который немедленно на них реагирует. В организме, например, раздражителем является сниженное против нормы содержание углеводов в крови (гипогликемия). В этом случае импульсы из центральной нервной системы направляются в надпочечники и стимулируют выработку их мозговым веществом гормона адреналина. Последний активирует в печени фермент фосфорилазу, катализирующую распад гликогена до глюкозы и поступление ее в кровь. В результате повышается концентрация глюкозы в крови до нормы и снимается гипогликемическое раздражение.

Регуляция осуществляется также рядом гормонов. Так, *инсулин* — гормон поджелудочной железы, снижает уровень глюкозы в крови путем усиления ее использования клетками организма. При избытке глюкозы в клетках инсулин стимулирует синтез гликогена и жира.

Из других гормонов важное значение имеет *адреналин* (гормон мозгового вещества надпочечников), который повышает уровень глюкозы за счет усиления распада гликогена в печени до глюкозы путем активирования фермента фосфорилазы и выброса ее в кровь. Аналогичное влияние адреналин оказывает и в мышцах.

Глюкагон (гормон поджелудочной железы) повышает уровень сахара крови, действуя аналогично адреналину в печени, но не в мышцах.

Глюкокортикоиды (гормоны коры надпочечников) активируют процесс синтеза углеводов за счет распада жиров и белков — глюконеогенез.

Адренокортикотропный гормон (АКТГ) гипофиза стимулирует выработку глюкокортикоидов и повышает уровень глюкозы в крови опосредованно. Таким же путем действует и *соматотропный гормон*.

Отношения между инсулином, с одной стороны, и другими гормонами, с другой, являются, по сути, физиологически целесообразными в пределах всего организма. Так, адреналин и глюкагон обеспечивают распад запасной формы углеводов — гликогена — до глюкозы и поступление ее в кровь, а инсулин способствует использованию глюкозы клетками.

Таким образом, в регуляции углеводного обмена принимают участие многие факторы, совместное действие которых обеспечивает клетки необходимой энергией и материалом для синтетических процессов, что подтверждается постоянством уровня глюкозы в крови.

Любые нарушения этого постоянства приводят к патологии организма и развитию таких заболеваний, как гипергликемия (повышенный уровень глюкозы в крови), которая связана с глюкозурией и сахарным диабетом, в конечном итоге приводящими к энергетическому голоду клеток, активации процессов распада гликогена, жиров и белков. Это, в свою очередь, ведет к накоплению избыточных количеств ацетилкофермента КоА, ингибированию цикла Кребса, и, как следствие, наступает сдвиг pH крови в кислую область значений, что может привести к потере сознания, а при отсутствии соответствующего лечения — летальному исходу.

К другим нарушениям обмена углеводов относятся некоторые наследственные заболевания, в основе которых лежит нарушение синтеза специфических ферментов; например, *галактоземия* у ребенка связана с наследственным отсутствием фермента, обеспечивающего превращение галактозы в глюкозу. Это приводит к накоплению галактозы в организме, при котором поражаются печень и почки, развиваются желтуха, катаракта, а в тяжелых случаях — умственная отсталость, замедление роста. Нарушение процессов распада гликогена вызывает группу заболеваний, называемых *гликогенозы*. При этом органы, прежде всего печень и мышцы, переполняются гликогеном, в них развиваются атрофические явления, а клетки, особенно мозга, испытывают недостаток в глюкозе и соответственно энергии. Нарушения в обмене углеводов могут быть также связаны с отсутствием ферментов лактазы и сахаразы в кишечнике, что приводит к накоплению углеводов и их разложению микроорганизмами до молочной, масляной

и других кислот, вызывающих сильные поносы и общее тяжел состояние организма. В норме у грудных младенцев активно этого фермента очень высока, однако в кишечнике взрослых л дей лактазная активность наблюдается лишь у жителей севера Е ропы и некоторых африканских племен. У большинства взросл людей, в том числе у жителей Востока, арабов, евреев, многих а риканцев, индийцев и жителей Средиземноморья, лактазная а тивность очень низка, что часто приводит к непереносимости (и толерантности) лактозы. Именно поэтому в диетах людей пож лого возраста не рекомендуется использовать молоко, неферме тированные молочные продукты, содержащие лактозу.

Признавая необходимость углеводов в рационах, следует зам тить, что избыток углеводов ввиду тесной связи с обменом жир приводит к ожирению. Ввиду распространения гиподинамии ср ди населения проблема приобретает особую остроту, в связи с че наметилась четкая тенденция в производстве и потреблении ни кокалорийных продуктов питания.

Благодаря теории сбалансированного и адекватного питан большое значение придается неусвояемым (или ограниченно ус вояемым) полисахаридам как компонентам пищи, выполняющи физиологически активные функции в организме. В этом случа говорят о наличии и полезности так называемых *балластных ве ществ* пищи (*пищевых волокнах*), функции которых вполне изуч ны на примерах целлюлозы, пектинов и т. д. На протяжении мно гих лет учеными всего мира выясняется роль пищевых волокон питании человека. В результате была установлена корреляци между снижением употребления в пищу балластных веществ сре ди населения экономически развитых стран и развитием так назы ваемых «болезней цивилизации». Сюда относят ожирение, гипер холестеринемию, атеросклероз, болезнь Крона, язвенный колит дивертикулез и рак толстого кишечника, геморрой, желчнокамен ную болезнь, полипы, язвы желудка и двенадцатиперстной киш ки, запоры, аппендицит, сахарный диабет, гипертонию и др.

Пищевые волокна поглощают и удерживают воду, что усилив ет ощущение сытости при потреблении их с пищей, в результат чего облегчается переносимость низкокалорийных диет при лечен нии ожирения. Важным свойством их является связывание и вы ведение из организма различных веществ, таких как холестерин желчные кислоты, липиды, ксенобиотики, попадающие с пищей в желудочно-кишечный тракт, в том числе канцерогены, радионукл лиды и т. д. Наибольшей сорбирующей активностью обладают вязкие полисахариды, например пектины.

Установлено влияние пищевых волокон на обмен углеводов После потребления 18—54 г этих веществ в день у лиц с пони женной толерантностью к углеводам, а также больных сахарным диабетом снижаются глюкоза и инсулин в крови, уменьшается глюкозурил, сглаживается подъем гликемии после нагрузки угле

водами. У больных сахарным диабетом добавление а пищу пектина и других балластных веществ способствовало снижению потребности в инсулине и пероральных гипогликемизирующих препаратов.

Установлен факт снижения уровня холестерина в крови, артериального давления, повышения экскреции с калом холестерина и желчных кислот. Пищевые волокна оказывают гиполипидемическое действие. Например, показано в опытах in vitro, что при оптимальных условиях (высокая ионная сила, кислая среда) пектин связывает четырехкратное количество (по массе) липидов.

Многие считают, что снижение риска возникновения ишемической болезни сердца среди вегетарианцев говорит о благоприятном воздействии пищевых волокон, которыми богаты овощи и фрукты.

Следует отметить, что в последнее время доказана прямая связь между раком прямой кишки и рационом с большим содержанием жира, белка и малым содержанием пищевых волокон. В опытах на животных показано, что диеты с высоким содержанием жира и животного белка приводят к увеличению числа и размера химически индуцированных опухолей, а диеты с высоким содержанием пищевых волокон и относительно низким содержанием жира уменьшают концентрацию канцерогена.

Анаэробные бактерии в кишечнике способны превращать желчные кислоты в потенциально канцерогенные вещества. Этому риску способствуют диеты с низким содержанием пищевых волокон, так как удлиняется транзитное время продвижения содержимого кишечника. Неусвояемые полисахариды снижают активность муциназы и β-глюкуронидазы бактерий толстого кишечника, которые расщепляют защитный муцин кишечной стенки и конъюгированные с глюкуронидазами канцерогенные вещества. Стимулирование продвижения пищевых масс в кишечнике снижает время контакта стенок пищеварительного канала с вредными примесями (контаминантами) пищевых продуктов.

Под влиянием пищевых волокон усиливается мобилизация тяжелых металлов из депо, ускоряется их выведение из организма, что способствует снижению симптомов интоксикации.

Таким образом, роль балластных веществ в форме полисахаридов в питании многообразна. Их использование в рационах и диетах необходимо для предотвращения нарушения согласованности в звеньях единой трофической цепи: выращивание пищевого сырья → приготовление продуктов → их потребление человеком → → расщепление в желудочно-кишечном тракте → всасывание → → метаболические преобразования нутриентов.

Очевидно, что свойства как пищевых, так и балластных полисахаридов в питании связаны с их структурой. Например, в желудочно-кишечном тракте гликоген и крахмал расщепляются α-амилазами, гидролизующими α(1→4)-гликозидные связи в располо-

женных снаружи ветвях гликогена и амилопектина крахмала. Однако α-амилазы не способны атаковать α(1→6)-гликозидные связи в точках ветвления и потому они не гидролизуют остаточные декстрины. Это делает специальный фермент α(1→6)-гликозидаза. После гидролиза α(1→6)-гликозидных связей этим ферментом для действия α-амилазы нет препятствий и гидролизуется еще одна группа α(1→4)-гликозидных связей. После этого обнажается следующий набор точек ветвления, которые подвергаются новой атаке α(1→6)-гликозидазы. Так, в результате совместного действия α-амилазы и α(1→6)-гликозидазы гликоген и амилопектин пищи полностью расщепляются с образованием глюкозы и небольших количеств мальтозы. В клетках животных, однако, гликоген расщепляется под действием гликогенфосфорилазы с образованием глюкозо-1-фосфата.

Целлюлоза, относящаяся к линейным неразветвленным полисахаридам, на первый взгляд сходна с амилозой и линейными участками в цепях гликогена. Но между этими полисахаридами существует одно очень важное различие: в целлюлозе (1→4)-связи имеют β-конфигурацию, а в амилозе, амилопектине и гликогене — α-конфигурацию. Это различие приводит к кардинальным различиям в их свойствах. Благодаря геометрическим особенностям α(1→4)-связи линейные участки полимерных цепей в молекулах гликогена и крахмала стремятся принять скрученную, спиральную конформацию, что способствует образованию плотных гранул, которые и обнаруживаются в большинстве животных и растительных клеток. Эти субстраты легко гидролизуются α-амилазой желудочно-кишечного тракта позвоночных с образованием энергетического субстрата клеток — D-глюкозы. Целлюлозы же из-за β-конфигурации связей их полимерной цепи сильно вытянуты, соединяются друг с другом бок о бок, образуя длинные нерастворимые фибриллы. Связи β(1→4) в молекуле целлюлозы не гидролизуются α-амилазами кишечного тракта, в силу чего ее D-глюкозные остатки не могут служить пищей для большинства высших организмов. Среди позвоночных только крупный рогатый скот и другие жвачные (овцы, козы, верблюды, жирафы и т. д.) могут использовать целлюлозу в качестве пищи. Бóльшая часть кишечника, составляющая 15 % общей массы коровы, приходится на долю четырех последовательно соединенных друг с другом желудков. Первые два представляют собой рубец. В нем под воздействием микроорганизмов синтезируется целлюлаза, которая образует D-глюкозу. Образующийся продукт сбраживается этими микроорганизмами до короткоцепочечных жирных кислот, диоксида углерода и газообразного метана (CH_4). Жирные кислоты всасываются в кровоток коровы, попадают в ткани и клетки и используются как топливо. Метан и диоксид углерода естественным путем постоянно выводятся из организма. После процессов ферментации целлюлозосодержащих субстратов они попадают в последующие

отделы желудка коровы, где перевариваются ферментами слизистой оболочки с образованием аминокислот, сахаров и других продуктов, которые всасываются в кровь и используются в клетках как питательные вещества.

Строение желудочно-кишечного тракта человека не дает возможности таких превращений целлюлозы. Однако за счет большого числа функциональных групп, волокнистого строения, способности набухать она играет роль грубого включения с высокой адсорбирующей активностью и другими физиологически полезными свойствами. На свойствах целлюлозы основано производство различных добавок к пище. Особенно популярны модифицированные формы целлюлозы, увеличивающие набухаемость и адсорбирующую способность.

Структурные особенности других неусвояемых полисахаридов в той или иной степени делают их подобными целлюлозе в питании, что весьма широко используется в практике производства продуктов профилактического и лечебного назначения.

8.6. УГЛЕВОДЫ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И ПИЩЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Растительное сырье широко применяется в технологии многих пищевых продуктов. Сладкий вкус моно- и дисахаридов традиционно используется человечеством путем привлечения растений, синтезирующих эти вещества в достаточно большом количестве, а с развитием крупнотоннажного производства сформированы целые отрасли по получению этих веществ различной степени чистоты на основе технологических процессов по переработке растительного сырья, главным образом сахарной свеклы, сахарного тростника и др.

Поскольку природные углеводы неодинаковы по степени сладости и самый сладкий углевод — моносахарид фруктоза, в некоторых промышленно развитых странах получила распространение инверсия сахарозы (рис. 180) — гидролиз (кислотный или ферментативный) с получением смеси глюкозы и фруктозы, что позволяет экономить расход сахара, повысить усвояемость сахаров и качество продуктов при хранении.

В некоторых странах благодаря доступности больших объемов D-глюкозы, получаемой путем гидролиза кукурузного крахмала, предложена новая технология, позволяющая получать продукт, обладающий более сладким вкусом, чем глюкоза. По этой технологии крахмал сначала гидролизуют с образованием кукурузного сиропа — концентрированного нейтрального раствора D-глюкозы; далее полученный раствор пропускают через большую колонку, заполненную инертным носителем, к которому ковалентно «пришит» выделенный из растений фермент глюкозоизомераза.

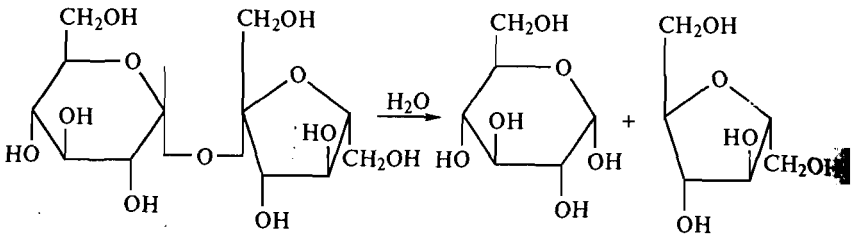


Рис. 180. Схема инверсии сахарозы

Этот иммобилизованный на инертном носителе фермент катализирует обратимую реакцию

D-глюкоза ⇄ D-фруктоза

В результате этой реакции кукурузный сироп превращается в эквимолекулярную смесь D-глюкозы и D-фруктозы. Поскольку D-фруктоза примерно в 2,5 раза слаще D-глюкозы (табл. 88), степень сладости сиропа существенно возрастает.

Этот продукт значительно дешевле сахарозы при идентичной ценности. Такой сироп все шире используется в пищевой промышленности, при производстве напитков и мороженого. Получен также сироп, содержащий 90 % фруктозы и получаемый путем изомеразной реакции; его можно использовать для замены обычного сахара, однако стоит он в два раза дороже сахарозы, зато его можно применять в дозах, гораздо меньших, чем сахарозу. Но так как по пищевой ценности фруктоза не отличается от сахарозы, то стоимость нового продукта вряд ли можно считать оправданной.

88. Сладость некоторых сахаров и сахарина

Сахар	Относительная сладость	Сахар	Относительная сладость
Сахароза	100	Мальтоза	30
Глюкоза	70	Лактоза	16
Фруктоза	170	Сахарин	40000

Для людей, страдающих сахарным диабетом и ожирением, вредно употреблять в пищу избыток сахара. В связи с ростом этих заболеваний в мире были получены искусственные сладкие вещества, не обладающие питательной ценностью (например, сахарин — производное бензойной кислоты). Эти искусственные сладости стимулируют те же вкусовые рецепторы на языке, что и природные сахара, но не усваиваются организмом. Наибольшее распространение из них получил *сахарин* (рис. 181), который в 400 раз слаще сахарозы.

Имеются сведения о способности некоторых плодов африканских деревьев синтезировать особые белки, обладающие высокой

сладостью; например, монелин слаще сахарозы в 2000 раз, тауматин в 2000—3000 раз. Однако в сравнении с углеводами они нестабильны при нагревании.

Различные углеводы-подсластители получают из высших растений, которым свойственны процессы фотосинтеза и дыхания. В случае фотосинтеза имеем дело с образованием углеводов — органических веществ из неорганических с последующим их накоплением.

Основными источниками *пищевых* углеводов являются зерновые культуры, картофель, сахарная свекла, плоды и овощи. Основным *запасным* углеводом служит *крахмал*. Его особенно много в семенах кукурузы (70 % к сухой массе), пшеницы (60 % к сухой массе) и риса (68 % к сухой массе).

Он также имеется в достаточно большом количестве (% к сухой массе) в зернах ржи (55), ячменя (55), проса (48), овса (45). В зависимости от сорта и условий выращивания содержание крахмала в этих культурах может колебаться на 10—15 %.

В начальный период в *зерне* идет интенсивное накопление полифруктозидов (около $\frac{1}{3}$ сухой массы), сахарозы и моносахаридов. Сахароза и моносахариды играют роль транспортных углеводов и оттекают из листьев в колос. В период молочно-восковой спелости увеличивается приток этих углеводов в семена, резко повышается синтез крахмала. Важную роль в превращении указанных углеводов играет система трансгликозилирования. В период полной зрелости количество растворимых углеводов в зерне снижается. Однако в этот период еще остаются в нем глюкоза, сахароза, фруктоза. Они используются растением в первый период прорастания развивающегося зародыша. Максимальное количество этих сахаров содержится в зародышах семян, их много в алейроновом слое, тогда как в центральной части эндосперма находится в основном крахмал. Общее содержание сахаров в зрелом зерне отдельных видов злаков составляет 3—5 %, лишь в семенах ржи оно может достигать 10 %. На долю сахаров приходится не менее половины общей массы углеводов, причем почти все они приходятся на зародыш семян, что свидетельствует об их важной биохимической роли в первый период развития зародыша при прорастании зерна.

В зерне ржи, пшеницы, кукурузы количество целлюлозы достигает 2—3 %. Она синтезируется главным образом в семенных оболочках и клеточных стенках. Целлюлоза в семенах злаковых сочетается с гемицеллюлозами. Они входят в состав клеточных стенок. При созревании зерна ржи, например, происходит уменьшение абсолютной массы этих полисахаридов в стеблях и листьях растения, отток и преобразо-

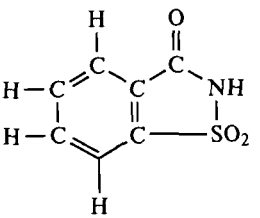


Рис. 181. Структура сахарина

вание системой трансгликозилирования в крахмал и другие полисахариды.

Картофель имеет второе важное значение в питании человека. Содержание в нем крахмала указывает на качество картофеля. Картофель при этом широко используют в производстве крахмала, патоки, глюкозы, спирта. В процессе биосинтеза крахмала в клубнях картофеля накапливается его от 10 до 25 % при среднем содержании 18 %. Для промышленной переработки используются высококрахмалистые сорта. Крахмал синтезируется в хлоропластах, затем превращается в сахарозу, которая перемещается в запасные органы — клубни и вновь преобразуется в крахмал. Образование клубней и синтез крахмала начинаются примерно через месяц после появления всходов. В начале клубнеобразования превращение сахарозы в крахмал идет с невысокой скоростью и значительная часть сахарозы остается в свободном состоянии. Поэтому для молодых клубней характерно невысокое отношение крахмал/сахароза. В период интенсивного клубнеобразования, совпадающего с отмиранием листьев, скорость биосинтеза крахмала в клубнях резко повышается и соотношение крахмал/сахароза увеличивается до 60 и более. Интенсивность биосинтеза крахмала в различных частях картофеля неодинакова. Различаются по содержанию крахмала также и клубни одного и того же растения.

Третьим важным источником углеводов в питании выступает *сахарная свекла*. Из нее получают пищевой сахар. В ней содержание сахарозы в среднем достигает 16—20 % сырой массы. Накопление ее начинается в корнеплодах, которые развиваются после появления листьев с фотосинтетическим аппаратом. В молодых корнеплодах отношение сахароза/моносахариды находится на низком уровне. Появление в листьях сахарозофосфатсинтетазы приводит к увеличению массы сахарозы. Интенсивность биосинтеза сахарозы по объему корнеплода неравноценна и зависит от природно-климатических условий, агротехнических мероприятий, состава и дозы удобрения и других факторов.

Среднее содержание углеводов в *плодах* и *овощах* составляет 8—20 %, что ставит их на четвертое место в питании человека. В период формирования и роста плодов на материнском растении из моноз идет синтез крахмала, затем при созревании и послеуборочном дозревании крахмал почти полностью превращается в сахарозу, которая при последующем хранении плодов под действием β-фруктофуранозидазы превращается в глюкозу и фруктозу. Имеется группа плодов, в которых синтез крахмала отсутствует, зато в их тканях во время созревания увеличивается содержание сахаров. В этих процессах важная функция отводится реакции трансгликозилирования, в которой гемицеллюлозы, целлюлоза и пектиновые вещества частично превращаются в сахар.

В большинстве овощных культур (капуста, огурцы, томаты, перцы) сахара накапливаются до 3—5 %, в некоторых сортах

лука — до 15 % сырой массы. Они представлены в основном моносахаридами, что важно при засолке огурцов, квашении капусты, мочении яблок. В результате микробиологических процессов сахара переходят в молочную кислоту, которая, накапливаясь, придает продуктам хорошие вкусовые качества и предохраняет от порчи.

Кроме сахаров в овощах содержатся целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества. Наличие больших количеств целлюлозы придает твердость и снижает качество овощей при старении. Пектиновые вещества накапливаются в большинстве овощей. При переработке плодов томатов, яблок они обусловливают плотность и консистенцию продуктов, а также исходные свойства самих плодов.

Основным биохимическим процессом при хранении растительного сырья является *дыхание.* При этом различают кислородное и бескислородное дыхание (соответственно аэробное и анаэробное).

Анаэробное дыхание возникает в экстремальных условиях, когда в газовой среде нет кислорода. Возможен и смешанный тип дыхания — аэробный и анаэробный. Судят о типе дыхания по дыхательному коэффициенту, представляющему собой отношение количества выделившегося диоксида углерода к количеству поглощенного кислорода: $K = [CO_2]/[O_2]$. В случае аэробного типа дыхания $K = 1$. При развитии анаэробного дыхания $K > 1$.

Интенсивное дыхание растительных объектов как пищевых источников при хранении может вызвать большие потери и привести к существенному уменьшению газового состава среды (исчезновению кислорода, накоплению диоксида углерода, увлажнению). При этом выделяемое тепло стимулирует дыхание и способствует переходу аэробного на анаэробный путь.

Различные продукты растительного происхождения резко отличаются по интенсивности дыхания. Сухие семена слабо дышат, более интенсивно дышат сочные плоды и овощи — картофель и сахарная свекла. Наибольшую интенсивность дыхания обнаруживают микроорганизмы, особенно микромицеты. В связи с этим эпифитная микрофлора зерна, картофеля, сахарной свеклы может оказывать существенное влияние на качество хранящегося объекта. Хорошее качество пищевого растительного сырья может быть достигнуто при его хранении в условиях, максимально сохраняющих жизнеспособность объектов, но при минимальной интенсивности дыхания.

Продукты животного происхождения. Углеводный состав мышечной ткани представлен главным образом *гликогеном.* В свежих мышцах убойных животных содержится от 0,3 до 2,0 % гликогена и 0,5 % глюкозы. Уровень углеводов зависит от степени упитанности и тренированности животного. В мышцах плохо откормленных, истощенных, голодных и больных животных в 2—3 раза меньше гликогена, чем у животных нормального физиологического состояния.

В послеубойный период свойства всех тканей животного ор
низма значительно изменяются, особенно явно изменяется
шечная ткань. Вследствие прекращения доступа кислорода, в
ванного смертью животного, в тканях обратимые жизненные п
цессы становятся необратимыми, при этом распад клеточных
ществ превалирует над синтезом. Затем начинается саморас
тканей под действием гидролитических ферментов. Наступает
толиз, который условно подразделяется на несколько стадий.

Стадии автолиза легко определить по внешним признак
даже визуально. Сразу после убоя мышечная ткань расслабле
поскольку в клетках еще содержится АТФ, уровень которой по
держивается в результате ряда хаотично протекающих реакци
Затем через несколько часов ранее расслабленные мышцы теря
свою гибкость, эластичность и становятся твердыми и непрозра
ными. Наступает посмертное окоченение, которое сохраняется
течение 24—48 ч. Скорость развития этих процессов зависит
видовых особенностей животного, возраста и внешних физик
химических факторов. Так, например, при температуре, близко
нулю, окоченение в мясе крупного рогатого скота наступает чер
18—24 ч, в свинине — 16—18 ч, мясе кур — 2—4 ч. Окоченен
развивается вдвое быстрее при температуре 15—18 °С, а п
37 °С — в четыре раза.

При быстром охлаждении туш после убоя окоченение мен
интенсивно, причем в мышцах молодых животных окоченен
протекает быстрее, чем у старых. Упитанность мышц также влия
на глубину и скорость окоченения, которое протекает медленн
при высокой упитанности. Окоченение мышц связано с измен
нием состояния мышечных волокон, которые остаются напряже
ными. С развитием окоченения главную роль играют фермент
сокращения — расслабления, вызывающие изменение сократи
тельного аппарата клетки — миофибрилл, распад АТФ и други
несущих в себе запас энергии веществ, обеспечивающих синт
АТФ за счет превращения углеводов и прежде всего гликоге
Распад гликогена — «пусковой механизм» в развитии автолити
ческих процессов. Послеубойный распад гликогена в мышца
идет по пути фосфоролиза и дальнейшего анаэробного окислени
до образования пировиноградной и молочной кислот, поскольк
аэробный путь превращения затухает вследствие прекращения по
ступления кислорода в клетку.

Для периода посмертного окоченения характерно накопление
низкомолекулярных веществ небелковой природы, которые в со
вокупности сильно сдвигают pH саркоплазмы в область кислы
значений. Это обстоятельство усиливает агрегационные процес
сы и создает фон для интенсивного окоченения мышц. При этом
в значительной степени изменяются свойства белков, резко
снижается их экстрагируемость, растворимость, водоудержива
ющая способность. В период окоченения эти показатели мини

мальны, что связано с изоэлектрическим состоянием основных белков клетки и дополнительно агрегационными процессами. Кроме большого количества молочной и пировиноградной кислот заметно накапливаются промежуточные продукты гликолитического распада, такие, как глюкозо-1-фосфат, глюкозо-6-фосфат и другие. Параллельно этому в начальный период автолиза совершается незначительный гидролитический распад гликогена за счет различных гликозидаз саркоплазмы. На более поздних стадиях автолитических превращений, особенно в стадии глубокого автолиза (созревание), гликоген дополнительно гидролизуется ферментами лизосом клетки (хранилища гидролитических ферментов). Таким образом, в созревшем мясе, готовом для технологической обработки и получения различных продуктов, гликоген, да и углеводы в целом, находятся на минимальном уровне, следовательно, распад гликогена связан с уровнем технологических свойств мяса.

Мясо, находящееся в стадии посмертного окоченения, малопригодно для технологических целей, так как характеризуется большой жесткостью, отсутствием химических предшественников вкуса и аромата; фарши из него имеют низкие функционально-технологические показатели и поэтому не дают хорошего выхода, качества и экономически нецелесообразны.

Мясо консервируют холодом и закладывают на хранение для развития посмертного окоченения и протекания последующих стадий, связанных с работой лизосомных ферментов, восстанавливающих технологические свойства мясного сырья.

Аналогичные процессы протекают и в мышечной ткани рыб. При этом посмертное окоченение обусловливает длительное сохранение свежей рыбы. Чем позднее оно начинается и дольше продолжается, тем позднее наступают стадии ферментного превращения и бактериального разложения. Большинство микроорганизмов хорошо развивается в щелочной среде. До начала посмертного окоченения мясо рыбы имеет нейтральную (pH 7,03—7,20) или слабощелочную реакцию, что стимулирует развитие бактериальных клеток и их размножение.

Время начала и продолжительность посмертного окоченения зависят от вида рыбы, орудий и способов лова, продолжительности предсмертной агонии, механических воздействий на тело рыбы и ее температуры. У подвижных рыб, совершающих быстрые и энергичные движения, окоченение наступает и заканчивается раньше, чем у малоподвижных рыб. У рыбы, быстро вынутой из воды и немедленно убитой, окоченение наступает не так скоро, как у погибшей от удушья, и длится дольше. Поэтому умерщвлять рыбу рекомендуется искусственным путем. Чем ниже температура тела рыбы, тем позднее наступает посмертное окоченение и тем дольше оно длится. На этом основано применение холода для сохранения рыбы-сырца.

Интенсивный распад гликогена может иметь место и пр
ни организмов, он также оказывает влияние на свойства по
мого мяса. Например, это встречается при выдержке рыбы
ках или аквариумах. Длительное содержание в таких услови
дет к истощению. В результате голодания, быстрых и энерг
движений и нервного утомления в крови и тканях накаплив
продукты распада органических веществ и прежде всего гл
на. Его распад и накопление молочной кислоты негативно в
на способность эритроцитов поглощать кислород, а с этим
на гибель от удушья.

При развитии стрессовых состояний у животных при н
вильном содержании, транспортировке, погрузке-разгрузк
дубойной выдержке также отмечается интенсивный прижи
ный распад гликогена до молочной кислоты, что при убое и
работке мяса приводит к ухудшению качества и отклонени
общепринятых стадий автолитических превращений. В со
ствии с этим различают мясо с высоким конечным pH D
темное, сухое и мясо PSE — экссудативное, бледное, водян
Мясо с признаками DFD имеет через 24 ч после убоя урове
выше 6,3, темную окраску, грубую структуру волокон, об
высокой водосвязывающей способностью, повышенной ли
тью и обычно характерно для молодых животных крупного
того скота, подвергавшихся различным видам длительного с
до убоя. Вследствие прижизненного распада гликогена колич
образовавшейся после убоя молочной кислоты в мясе таки
вотных невелико и миофибриллярные белки в мясе DFD
хорошую растворимость. Такое мясо плохо хранится. Мясо
наоборот, характеризуется светлой окраской, мягкой, р
консистенцией, выделением мясного сока вследствие пони
ной водосвязывающей способности, кислым привкусом. Пр
ки PSE чаще всего имеет свинина, получаемая от убоя живот
интенсивным откормом и ограниченной подвижностью пр
держании. Появление признаков PSE может быть обусло
также генетическими последствиями, воздействием кратк
менных стрессов, чрезмерной возбудимостью животных. Н
лее часто мясо с признаками PSE получают в летнее время.

Углеводы в пищевой технологии. Процессы *брожения угл*
лежат в основе производства многих пищевых продуктов. Н
мер, в основе изготовления целого ряда молочных продукто
жат процессы глубокого распада молочного сахара под дейст
специфических микроорганизмов. В зависимости от видово
става они вызывают либо положительный эффект (формиро
вкуса, запаха, консистенции), либо являются причиной их п
(высокий уровень кислотности, вспучивание, неприятный п
ронний запах и т. д.). Существует несколько типов брожения
тозы, различающихся составом конечных продуктов, однако
висимо от типа брожения начальным этапом выступает распа

лочного сахара — лактозы до глюкозы и галактозы под действием ермента лактазы (β-галактозидазы) (рис. 182).

Бактерии группы лейконостоков и гетероферментативные мо-лочнокислые палочки не могут сбраживать глюкозу по гликолити-ческому пути, для ее расщепления они используют пентозофос-фатный путь. Это объясняется отсутствием у них ключевого фер-мента альдолазы, необходимого для расщепления фруктозо-1,6-дифосфата на две молекулы триозофосфата. Пентозофосфатный путь расщепления глюкозы показан на рис. 183.

После распада молочного сахара (лактозы) до глюкозы и галак-тозы далее брожению подвергается глюкоза. Галактоза не сбражи-вается, она переходит в галактозо-1-фосфат, который при участии уридиндифосфатглюкозы (УДФГ) после изомеризации в глюкозо-1-фосфат включается в схему превращения глюкозы:

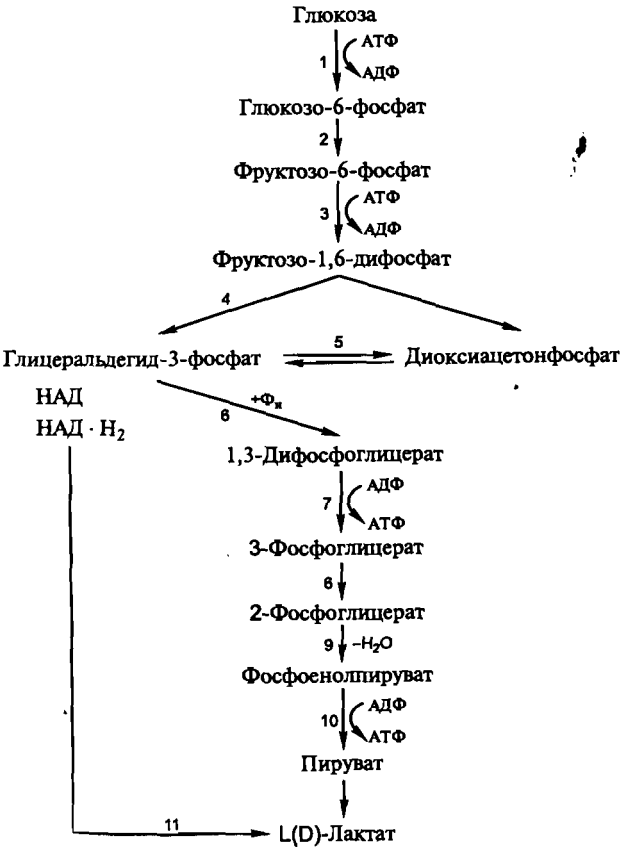


Рис. 182. Гликолитический путь расщепления глюкозы молочнокислыми бактериями

$$\text{Галактоза} + \text{АТФ} \xrightarrow{\text{Галактокиназа}} \text{Галактозо-1-фосфат} + \text{АДФ}$$

$$\text{Галактозо-1-фосфат} + \text{УДФГ} \xrightarrow[\text{уридилтрансфераза}]{\text{Галактозо-1-фосфат-}} \text{УДФГал} + \text{глюкозо-6-фосфат}$$

$$\text{УДФГал} \xrightarrow{\text{4-эпимераза}} \text{УДФГ}$$

Все типы брожения до образования пировиноградной кислоты идут с получением одних и тех же промежуточных продуктов и по одному и тому же пути — пути Эмбдена — Мейергофа. Дальнейшие превращения пировиноградной кислоты могут идти в разных направлениях, которые будут определяться специфическими особенностями данного микроорганизма и условиями среды. Конечными продуктами брожения могут быть молочная, пропионовая, уксусная, масляная кислоты, этиловый спирт и другие соединения.

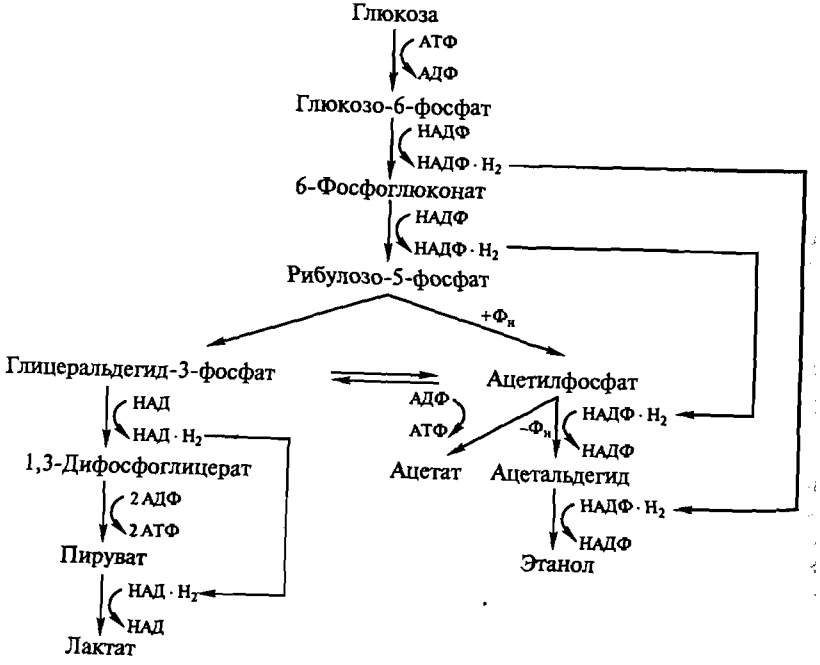


Рис. 183. Пентозофосфатный путь расщепления глюкозы гетероферментативными молочнокислыми бактериями

Молочнокислое брожение является основным процессом в технологии заквасок, сыра и кисломолочных продуктов, а молочнокислые бактерии — наиболее важная группа микроорганизмов для молочной промышленности. Выражается этот вид брожения суммарным уравнением

$$C_6H_{12}O_6 + 2Ф_н + 2АДФ \rightarrow 2C_3H_6O_3 + 2АТФ + H_2O$$

Молочнокислые бактерии по характеру продуктов сбраживания глюкозы относят к гомоферментативным или гетероферментативным. Гомоферментативные бактерии, как показывает их название, образуют главным образом молочную кислоту (более 90 %) и лишь незначительное количество побочных продуктов. Гетероферментативные бактерии около 50 % глюкозы превращают в молочную кислоту, а остальное количество — в этиловый спирт, уксусную кислоту и CO_2. Однако провести резкую границу между гомо- и гетероферментативными молочнокислыми бактериями по образующимся продуктам брожения иногда бывает трудно.

Гомоферментативные бактерии (молочнокислые стрептококки *Str. lactis, Str. cremoris, Str. diacetilactis* и др., термофильные и мезофильные молочнокислые палочки *Lbm. bulgaricum, Lbm. acidophilum, Lbm. casei* и др.) сбраживают глюкозу по гликолитическому пути Эмбдена — Мейергофа; гетероферментативные (*Leuc. citrovorum, Leuc. dextranicum, Lbm. brevis*) — пентозофосфатным путем. Механизм гомоферментативного молочнокислого брожения глюкозы к настоящему времени изучен подробно и представлен на рис. 184.

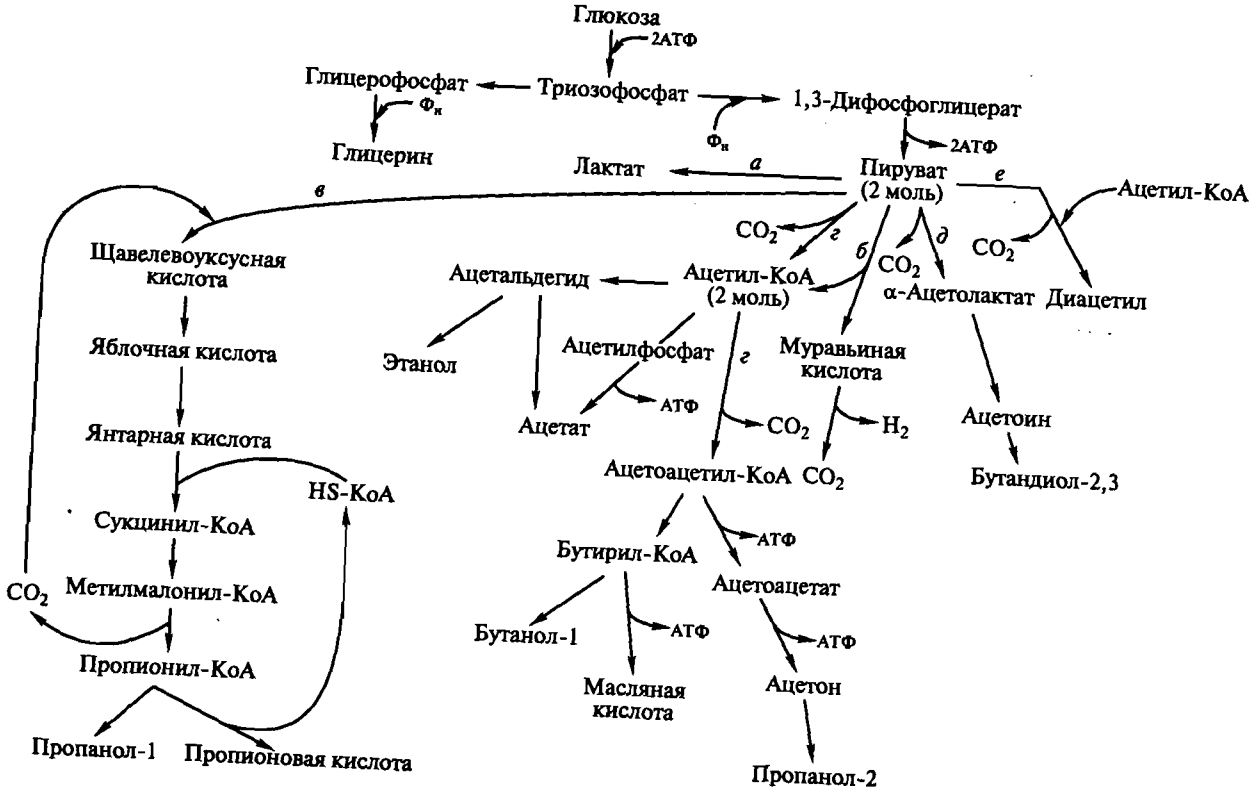
На первой стадии глюкоза фосфорилируется молекулой АТФ при участии гексокиназы. В последующих реакциях после изомеризации глюкозо-6-фосфата и вторичного фосфорилирования образуется фруктозо-1,6-дифосфат, который под действием альдолазы расщепляется на две молекулы триозофосфата.

На второй стадии 3-фосфоглицериновый альдегид (триозофосфат) окисляется (при одновременном присоединении неорганического фосфата) в 1,3-дифосфоглицериновую кислоту, что сопряжено с восстановлением никотинадениндинуклеотида (НАД). Далее 1,3-дифосфоглицериновая кислота отдает свою фосфатную группу АДФ с образованием молекулы АТФ. Затем 3-фосфоглицериновая кислота превращается в пировиноградную кислоту с синтезом еще одной молекулы АТФ.

В заключительной реакции пировиноградная кислота восстанавливается до молочной кислоты (рис. 184, путь *а*) под действием фермента лактатдегидрогеназы по схеме

$$CH_3COCOOH + НАД \cdot H_2 \rightleftarrows CH_3CHOHCOOH + НАД$$

При гомоферментативном молочнокислом брожении из 1 моля глюкозы образуются 2 моля молочной кислоты (с одновременным синтезом 2 молей АТФ).


Глюкоза
2АТФ
Глицерофосфат
Триозофосфат
1,3-Дифосфоглицерат
Фн
Глицерин
Фн
2АТФ
Лактат
а
Пируват
(2 моль)
е
Ацетил-КоА
в
CO2
г
б
CO2
д
CO2
Щавелевоуксусная кислота
Ацетальдегид
Ацетил-КоА
(2 моль)
α-Ацетолактат
Диацетил
Яблочная кислота
Этанол
Ацетилфосфат
г
Муравьиная кислота
Янтарная кислота
Ацетат
АТФ
CO2
H2
Ацетоин
HS-KoA
Ацетоацетил-КоА
CO2
Бутандиол-2,3
Сукцинил-КоА
Бутирил-КоА
АТФ
CO2
Метилмалонил-КоА
Ацетоацетат
Бутанол-1
АТФ
АТФ
Пропионил-КоА
Масляная кислота
Ацетон
Пропанол-1
Пропионовая кислота
Пропанол-2

При сбраживании глюкозы молочнокислыми бактериями могут образовываться два изомера молочной кислоты: L(+) и D(–). Соотношение между ними в кисломолочных продуктах зависит от вида молочнокислых бактерий, используемых для заквасок.

Ход брожения часто изменяется в зависимости от конкретных условий (наличия CO_2, кислорода, pH, температуры среды и т. д.). Возможные метаболические пути превращения глюкозы гомоферментативными молочнокислыми бактериями представлены на рис. 184 (*а—е*).

В качестве побочных продуктов могут образовываться летучие и нелетучие органические кислоты, глицерин, спирты, ацетон, ацетоин, диацетил, бутиленгликоль и др. Например, некоторые виды молочнокислых бактерий сбраживают часть глюкозы в этанол, уксусную и муравьиную кислоты.

Сначала глюкоза превращается в пировиноградную кислоту, которая затем расщепляется на ацетил-КоА и муравьиную кислоту (последняя может распадаться на CO_2 и H_2). Далее половина молекул ацетил-КоА переходит в уксусную кислоту, другая половина — в этанол.

Данный путь сбраживания глюкозы характерен для таких нетипичных молочнокислых бактерий, как кишечная палочка *E. coli*. Суммарная реакция брожения глюкозы этими бактериями имеет следующий вид:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O + 3Ф_н + 3АДФ \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_5OH + CH_3COOH + 2H_2 + 2CO_2 + 3АТФ$$

Часть глюкозы может превращаться в янтарную, пропионовую, яблочную и другие органические кислоты (путь *в*). Могут образовываться ацетон, изопропиловый и бутиловый спирты (путь *г*). Возможно также превращение глюкозы в ароматизирующие вещества: ацетоин, бутандиол-2,3, диацетил (пути *д* и *е*). Однако эти вещества образуются из глюкозы лишь в небольших количествах. Более значительное их количество образуется при сбраживании лимонной кислоты.

В ходе реакций по пентозофосфатному пути из каждого моля глюкозы образуются моль молочной кислоты, моль этанола и CO_2:

$$C_6H_{12}O_6 + Ф_н + АДФ \rightarrow C_3H_6O_3 + C_2H_5OH + CO_2 + АТФ$$

Энергетический баланс брожения глюкозы, протекающего по этому пути, составляет одну молекулу АТФ. В аэробных условиях возможно образование двух молекул АТФ, тогда ацетилфосфат превращается не в этанол, а в уксусную кислоту (см. рис. 183).

Бифидобактерии (*Lmb. bifidum*) сбраживают глюкозу по фруктозо-6-фосфатному пути. В отличие от пентозофосфатного пути глюкоза превращается не в глюкозо-6-фосфат, а во фруктозо-6-

фосфат, который далее расщепляется на эритрозо-4-фосфат и ацетилфосфат. Первый через последовательность реакций превращается в уксусную и молочную кислоты, второй — в уксусную кислоту. Таким образом, выход уксусной кислоты в 1,5 раза больше выхода молочной кислоты.

Спиртовое брожение глюкозы имеет место при выработке кефира, кумыса, курунги и других кисломолочных продуктов. Возбудителями спиртового брожения являются дрожжи *Saccharomyces cartilagnosus, Sacch. fragilis, Sacch. cerevisiae* и другие виды. Они сбраживают глюкозу с образованием этанола и углекислого газа:

$$C_6H_{12}O_6 + 2Ф_н + 2АДФ \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 + 2АТФ$$

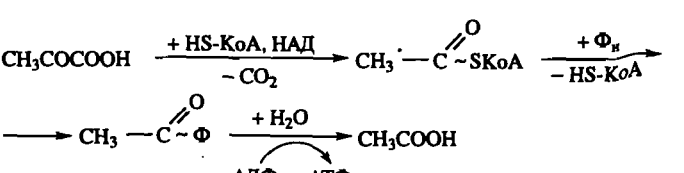
Превращение глюкозы в пировиноградную кислоту в первой стадии спиртового брожения идет по гликолитическому пути аналогично гомоферментативному молочнокислому брожению. Затем пировиноградная кислота подвергается декарбоксилированию под действием пируватдекарбоксилазы с образованием CO_2 и уксусного альдегида. Уксусный альдегид далее вступает во взаимодействие с НАД · H_2, образовавшимся ранее при окислении 3-фосфоглицеринового альдегида. В результате образуется этанол по схеме

$$2CH_3COCOOH \rightarrow 2CH_3CHO + 2CO_2,$$

$$2CH_3CHO + 2НАД{\cdot}H_2 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2НАД$$

Кроме этанола и углекислоты дрожжи могут образовывать в небольшом количестве другие спирты (изобутиловый, пропиловый, глицерин и др.), уксусную, пропионовую и янтарную кислоты, а также ацетоин и диацетил.

Возбудителем пропионовокислого брожения являются пропионовокислые бактерии (*Propionibacterium*), которые превращают глюкозу или молочную кислоту в пропионовую или уксусную кислоту. Одновременно образуется небольшое количество янтарной кислоты. Одна часть пировиноградной кислоты подвергается окислительному декарбоксилированию с образованием ацетил-КоА, который через ацетилфосфат переходит в уксусную кислоту (в реакциях участвуют ферменты пируватдегидрогеназа, фосфотрансацетилаза и ацетаткиназа):



Другая часть пировиноградной кислоты путем карбоксилирования (при участии карбоксилтрансферазы, которая обратимо переносит карбоксильную группу от метилмалонил-КоА на пируват) превращается в щавелевоуксусную кислоту. Далее щавелевоуксусная кислота восстанавливается в яблочную, которая в свою очередь восстанавливается в янтарную кислоту. Янтарная кислота через сукцинил-КоА и метилмалонил-КоА превращается в пропионил-КоА, который расщепляется с образованием пропионовой кислоты по схеме

$$CH_3-CO-COOH \xrightarrow{+CO_2} \underset{\text{щавелевоуксусная кислота}}{HOOC-CH_2-CO-COOH} \xrightarrow{+2H}$$

$$\rightarrow \underset{\text{яблочная кислота}}{HOOC-CH_2-CHOH-COOH} \xrightarrow[-H_2O]{+2H} \underset{\text{янтарная кислота}}{HOOC-CH_2-CH_2-COOH} \xrightarrow{-CO_2}$$

$$\rightarrow \underset{\text{пропионовая кислота}}{CH_3-CH_2-COOH}$$

Суммарное уравнение пропионовокислого брожения глюкозы (если одна треть молекул глюкозы превращается в уксусную кислоту, а две трети — в пропионовую) имеет следующий вид:

$$3C_6H_{12}O_6 + 8Ф_н + 8АДФ \rightarrow 4CH_3CH_2CH_2COOH +$$
$$+ 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2 + 8АТФ$$

Пропионовокислое брожение углеводов и молочной кислоты играет важную роль в процессе созревания твердых сыров с высокой температурой второго нагревания.

Маслянокислое брожение происходит в молочных продуктах под действием маслянокислых бактерий (*Cl. butyricum* и др.), сбраживающих как глюкозу, так и молочную кислоту. Известно несколько типов маслянокислого брожения, различающихся образуемыми продуктами. Так, конечными продуктами одного из типов брожения являются масляная и уксусная кислоты, углекислота и водород:

$$2C_6H_{12}O_6 + 2H_2O + 7Ф_н + 7АДФ \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CH_3COOH + 4CO_2 + 6H_2 + 7АТФ$$

При другом типе маслянокислого брожения наблюдается образование бутилового и изопропилового спиртов или этанола и ацетона.

Таким образом, в процессе маслянокислого брожения наряду с масляной кислотой образуется ряд побочных веществ, часто обладающих резким, неприятным запахом, а также большое количество газов. Маслянокислое брожение — нежелательный процесс в молочной промышленности; продукты жизнедеятельности маслянокислых бактерий являются причиной появления в кисломолочных продуктах неприятного вкуса, запаха и вспучивания сыров.

Кроме перечисленных видов брожения в молочных продукт может проходить уксуснокислое брожение — окисление этилово спирта в уксусную кислоту под действием уксуснокислых бактери Уксуснокислые бактерии (*Acetobacter*) как типичные аэробы поя ляются на поверхности молочных продуктов и часто являются спу никами дрожжей. Химизм окисления этилового спирта уксусно кислыми бактериями может быть представлен в следующем виде:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{-2H} CH_3CHO \xrightarrow{+H_2O} CH_3CH(OH)_2 \xrightarrow{+\frac{1}{2}O_2} \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Таким образом, условия развития и видовые особенности мик роорганизмов дают разный набор химических веществ при броже нии одного и того же сахара.

Наиболее известным возбудителем спиртового брожения явля ются дрожжи *Saccharomyces*, дрожжеподобные организмы (*Monilia*, *Oidium* и др.), а также некоторые микромицеты. Этанол синтези руют и некоторые растения, если они находятся в бескислородных условиях. При этом типе брожения в качестве субстратов исполь зуют гексозы, а пентозы не сбраживаются. Легче всего дрожжи сбраживают глюкозу и фруктозу, значительно труднее — маннозу и особенно галактозу. Сахароза и мальтоза сбраживаются только после предварительного гидролиза до маноз. Лактозу сбражива ют только особые дрожжи *Saccharomyces bragilis*, синтезирующие β-галактозидазу, гидролизующую этот дисахарид. Высокомолеку лярные полисахариды и продукты их гидролиза не сбраживаются дрожжами, поскольку последние не синтезируют ферменты, спо собные расщеплять эти полисахариды до сбраживаемого сахара. К возбудителям молочнокислого брожения относят бактерии ро дов *Lactobacillus* и *Streptococcus*. Молочнокислые бактерии в своем обмене строго ограничены процессом брожения, представляют собой факультативные анаэробы, т. е. способны проявлять свою жизнедеятельность в присутствии кислорода воздуха. В их клетках отсутствуют цитохромы каталазы. Некоторые из них образуют не менее 90 % лактата от общего количества продуктов брожения.

К возбудителям маслянокислого брожения относят бактерии *Clostridium*. Суммарное уравнение этого вида брожения можно представить в виде

$$C_6H_{12}O_6 + 2АТФ + 2НАДН + 2H^+ =$$
$$= CH_3CH_2CH_2COOH + 2НАД + 2H_2 + 2CO_2 + 2АТФ + 2H_2O$$

Наряду с масляной кислотой, диоксидом углерода, водородом эти бактерии могут синтезировать в достаточно большом количе стве и другие продукты, например, *C. acetobuticum* при сбражива нии глюкозы сначала образует масляную кислоту, а затем ацетон и бутанол.

Реализация разных типов брожения на основе целенаправленного выбора их возбудителей дала начало развитию хлебопечения, спиртовой промышленности, пивоварения, получения кваса и т. д. При этом совершается один из приведенных выше механизмов анаэробного окисления углеводов, с той лишь разницей, которая указывает на преимущественное содержание конкретного углевода: моносахарида, дисахарида, олигосахарида, полисахарида. Это диктует требования к подбору конкретных видов возбудителей брожения и наличию ферментных систем, способных осуществить гидролиз низко- и высокополимерных субстратов. Так, в хлебопечении необходим гидролиз крахмала α-амилазой до образования сбраживаемых дрожжами сахаров и стабилизации газообразования. В спиртовой промышленности часто используют для этой цели β-амилазу — более универсальный фермент, позволяющий повысить выход сбраживаемой глюкозы за счет способности к гидролизу как α(1—4)-, так и α(1—6)-гликозидных связей в молекуле амилопектина. При выделении глюкозы из древесных отходов используют микробный фермент целлюлазу, способный осуществить гидролиз клетчатки и т. д.

Углеводы играют исключительно важную роль в производстве пищевых продуктов благодаря способности вступать в реакции восстановления, получившие название меланоидинообразования (карамелизации) и протекающие в присутствии аминокислот (механизм описан в гл. 1). Благодаря развитию этих реакций продукты питания приобретают специфический привлекательный золотисто-коричневый и приятный вкус, например, формирование хлебной корочки, цвета и вкуса кваса, поверхности мяса при жарении и т. д.

Развитие физикохимии углеводов дало новый толчок к широкому использованию полисахаридов, которые в настоящее время применяются как чистые или комплексные пищевые добавки, улучшающие структуру и выход различных продуктов.

Конкретные функциональные свойства полисахаридов, очевидно, связаны с их пространственной структурой. Под функциональными понимают такие физико-химические свойства полисахаридов, которые определяют их целевое использование. К числу таких свойств относятся упомянутые выше способности загущать водные растворы, образовывать студни, создавать эмульсии, пены, выступать их стабилизаторами, связывать тяжелые металлы и др.

Загущение связано с увеличением вязкости водных систем, к которым относятся практически все пищевые системы. Вязкость растворов углеводных полимеров, прежде всего разбавленных, зависит от конформации цепей, которую они принимают в растворе. Полисахариды с высокой вязкостью в водных растворах имеют форму вытянутого клубка, обладающего довольно значительной жесткостью цепи, хотя полных доказательств прямой связи этих показателей нет. Водные растворы полисахаридов характеризуют-

ся традиционной для полимеров кривой течения: при очень м лых скоростях сдвига (γ) вязкость является постоянной величин (наибольшая ньютоновская вязкость), дальнейшее увеличе скорости сдвига сопровождается уменьшением вязкости, п больших скоростях сдвига вязкость снова становится независящ от γ (наименьшая ньютоновская вязкость). Растворы полисахар дов псевдопластичны: при увеличении скорости сдвига вязкос уменьшается, но она практически сразу же увеличивается п уменьшении скорости сдвига. В области умеренных скорост сдвига псевдопластическое течение полисахаридов описывает степенным законом Оствальда—Вейля:

$$\eta = K\gamma^m,$$

где K и m ($m < 0$) — эмпирические постоянные, зависящие от природы полисахарида, конц трации раствора и температуры.

Загущающая способность полисахаридов используется в прои водстве продуктов питания для формирования макроструктур (текстуры), которая описывается терминами «волокнистая, слои тая, однородная, твердая, мягкая, пластичная, хрупкая» и т. д. оценивается с помощью зрительных, осязательных, слуховы ощущений, в том числе и при разжевывании пищи. Совокупност проведенных оценок формулируется как органолептические пок затели качества пищевых продуктов.

Роль полисахаридов как *студнеобразователей* связана с их спо собностью образовывать пространственную сетку за счет устойчи вых связей нефлуктуационной природы, которая пронизывает вес объем системы и удерживает растворитель. Как было показан выше, первичная структура полисахаридов бифильна, так как и цепи содержат повторяющиеся лиофильные и гидрофобные участ ки. Образованию сетки способствует то обстоятельство, что регуляр ность цепи реализуется не на всем ее протяжении (иначе биополимер кристаллизовался бы и уходил в осадок), а на отдельных участках, раз деленных одним или группой остатков, содержащих химические от личия от участков регулярности, например, как рамноза в макромоле куле пектина, D-галактоза в каррагинане и т. д. Особенностью всех биополимеров-гелеобразователей является то обстоятельство, что их гелеобразование связано с конформационными изменениями, со провождающимися уменьшением парциальной растворимости мак ромолекул. В полисахаридах участки регулярности, принадлежащие разным макромолекулам, претерпевая конформационное упорядо чение, образуют узлы связи студневой сетки. Структура и свойства гелей зависят от конформаций полисахарида. Например, при мед ленном замораживании и размораживании через 24 ч 0,5%-ные водные растворы каробана образуют слабые гели, плавящиеся в ин тервале температур 50—55 °С. Механизм образования узла связи в студне включает образование двойной спирали из «гладких» участ

ков регулярности полиманнуроновой цепи (рис. 185).

Гуаран, в цепи которого на каждые два остатка маннозы приходится один остаток галактозы при равномерном их распределении, гелей не образует. Слабые гели образует в растворах ксантан, при этом процесс протекает в две стадии (рис. 186). Сначала осуществляется переход клубок → спираль (рис. 186, *а*), а затем — параллельная укладка этих плоских лент в узел связи сетки геля (рис. 186, *б*).

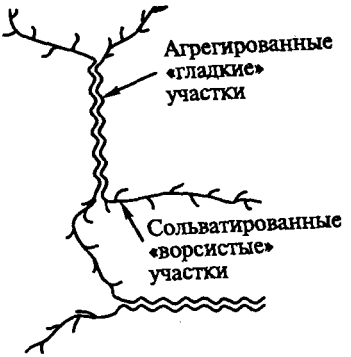


Рис. 185. Модель структуры слабого студня каробана

К числу полисахаридов с упорядоченной конформацией относится целлюлоза, которая не растворяется в воде, так как энергетически более выгодна параллельная упаковка плоских лент, чем их раздельное существование в растворе. Производные целлюлозы, например метилцеллюлоза, растворимы в воде и образуют гели. Предполагается, что сетка студня метилцеллюлозы образована двумя типами узлов связи: параллельной упаковкой плоских лент (как в нативной целлюлозе) и гидрофобной ассоциацией обогащенных CH_3-группами участков цепи (рис. 187).

Низкоэтерифицированные пектины и альгинаты образуют студни в присутствии ионов двухвалентных металлов (например, кальция), образование зон связывания полимера в сетку геля моделируют укладкой Ca^{2+} в ячейки между сегментами полигалактуроновой или полигулуроновой кислот (рис. 188).

Если низкометоксилированный пектин амидирован, свойства его студней не могут быть объяснены только моделью хелатного

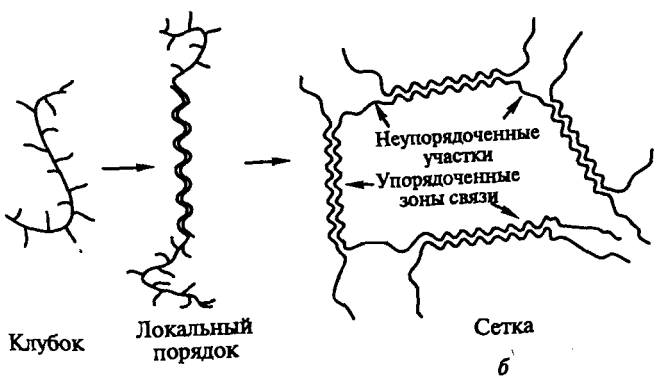


Рис. 186. Схема двухстадийного образования сетки слабого геля ксантана

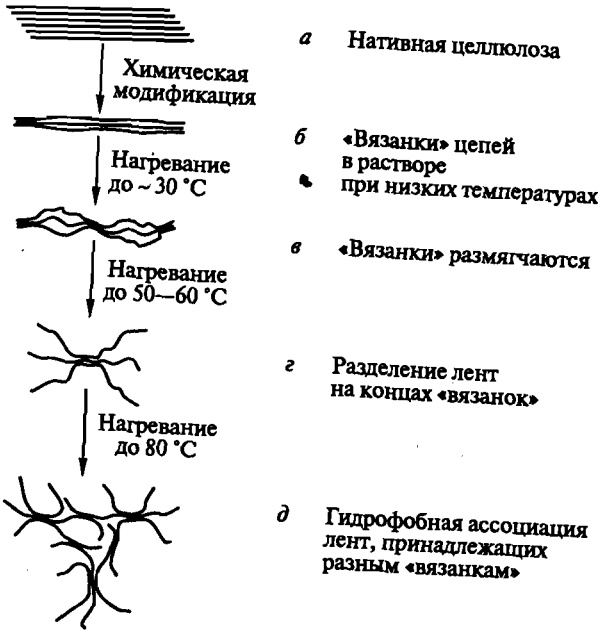


Рис. 187. Модель формирования сетки студня в системе метилцеллюлоза—вода

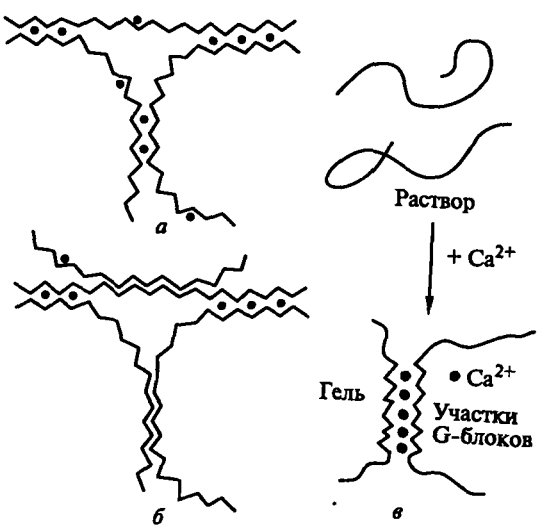


Рис. 188. Модель студнеобразования:

а — низкометоксилированный пектин; *б* — амидированный низкометоксилированный пектин; *в* — альгинат

связывания катионов кальция. Видимо, имеет место образование новых зон связывания за счет ассоциации амидированных блоков.

Формирование гелей высокоэтерифицированных пектинов требует низких значений pH среды (~3) и высокого содержания сахара (до 60—70 мас. %). В таких условиях гелеобразование сопряжено с образованием спиральных зон связывания между регулярными метилированными участками цепи.

Зоны связывания стабилизированы как водородными связями при снижении активности воды за счет сахара, так и гидрофобными взаимодействиями между $COOCH_3$-группами.

Сульфатированные галактаны при охлаждении горячих растворов образуют термообратимые гели. Гели агара, например, жесткие, мутные, почти светонепроницаемые. Гели *i*-каррагинана прозрачны, эластичны. æ-Каррагинаны и фурцелларан по свойствам гелей занимают промежуточное положение.

Механизм гелеобразования в случае полигалактанов описан молекулярной моделью формирования студневой сетки, где первичный акт застудневания состоит в образовании из двух клубков одной стабильной двойной спирали. Двойные спирали — зоны связывания макромолекулярных цепей в пространственную сетку. Такая сетка соответствует экспериментальным характеристикам гелей *i*-каррагинана. Для других сульфатированных галактанов была предложена так называемая доменная модель, в которой первичным событием гелеобразования является образование кластера (домена) двойных спиралей (не менее 10 цепей в кластере). Взаимная ориентация двойных спиралей обеспечивает компактность кластера. Из компактных кластеров путем их агрегации строятся зоны связывания геля, например в гелях агара (агарозы). Узлы сетки имеют коллоидный размер (отсюда мутность геля), а отрезки макромолекул между узлами относительно малы, что придает гелям жесткость. Ассоциация двойных спиралей в кластере и агрегация кластеров в случае æ-каррагинана и фурцелларана возможна в присутствии катионов металлов. Особенно эффективно действие одновалентных ионов Rb^+, K^+, Cs^+ на свойства гелей и процесс их формирования. Существуют и другие модели и гипотезы гелеобразования различных полисахаридов.

Студни — структурированные системы со свойствами твердых тел. Представляют собой полимерный каркас, насыщенный «связанной» и «свободной» жидкостью. Застудневание — это процесс фазового перехода из жидкого в твердое состояние за счет контакта гидрофобных групп (как правило, $CH_2{=}CH_3{-}$) макромолекул, что приводит к образованию полимерного пространственного каркаса (сетки), заполненной растворителем.

В студнеобразном состоянии система полисахарид — вода сохраняет форму и не разрушается под действием собственной массы, при том что 98—99 % составляет вода, не обладающая, как и любая другая жидкость, способностью сохранения формы. Незна-

чительное по массе количество полисахаридов связывает вод
удерживает ее в первоначально заданном объеме. Практически в
используемые в промышленности полисахариды обладают спо
собностью удерживать воду, что играет решающую роль в разно
образных применениях. Так, карбоксиметилцеллюлоза и други
производные целлюлозы широко используются как добавки в ал
бастр, цемент и другие материалы на их основе. Эти добавки пре
пятствуют высыханию изделий и способствуют их лучшему связы
ванию с субстратом. Способность альгината удерживать воду ши
роко применяется при замораживании продуктов, в наполнителя
кондитерских изделий для сохранения однородной мягкой тексту
ры в течение длительного времени, при глазировании выпечки
для предотвращения затвердевания и растрескивания покрытия
и т. д. æ-Каррагинан способен удерживать до 50 $см^3$ воды на каж
дый грамм собственной массы.

Атомные группировки полисахаридов резко различаются по ха
рактеру взаимодействия с молекулами воды. Полярные группи
ровки образуют водородные связи с водой, заряженные группи
ровки и гидрофобные группировки — структуру полисахаридов
Длинная макромолекула представляет собой распределение цент
ров взаимодействия с молекулами воды, в результате чего создает
ся гидратная оболочка макромолекулы. Свойства воды в пределах
гидратной оболочки отличаются от свойств воды в объеме раство
ра и по плотности, и по сжимаемости, и по подвижности молекул
Наиболее сильные изменения происходят в гидратных оболочках
заряженных атомных групп — здесь подвижность молекул воды на
1—2 порядка ниже подвижности воды в объеме раствора при уве
личении сорбционной емкости. Наличие связанной (гидратной) и
несвязанной (объемной, свободной) воды характерно не только
для растворов полисахаридов в воде, но и для растворов воды в
полисахаридах.

Важно отметить, что способностью удерживать воду обладают не
только собственно полисахариды, но и вещества (продукты), ими
обогащенные. Например, навеска в 100 г обогащенных яблочным
пектином воздушно-сухих пищевых волокон способна поглотить и
удерживать 1 $дм^3$ воды. Еще бóльшая емкость обнаруживается у во
локон, обогащенных свекловичным пектином, — 26,5 $см^3$/г. Отме
ченные свойства полисахаридов все шире используются при про
изводстве разнообразной пищи. В последнее время весьма активи
зировались направления применения в питании человека, осно
ванные на сорбционных свойствах полисахаридов.

Современное положение дел свидетельствует о том, что взаи
моотношения элементов системы человéк — техника — природа
далеки от гармонических. Из природной среды часто в организм
человека попадают вредные для него вещества, в том числе ионы
тяжелых металлов и радиоактивные металлы, контакт с которыми
наиболее вероятен в зонах риска загрязнения окружающей среды

(металлургические заводы, атомные электростанции и т. д.). Для групп населения, проживающих в таких условиях, проблема профилактического питания, предназначенного для вывода из организма ионов тяжелых металлов и радионуклидов, является одной из первостепенных. Для России это еще и актуально в свете недавних чернобыльских событий. Создание таких продуктов базируется на концепции введения в их рецептуру добавок, удовлетворяющих следующим требованиям: безопасность для организма и эффективное связывание тяжелых металлов с образованием прочных нерастворимых комплексов, устойчивых к действию ферментов в широком диапазоне pH. В определенной степени этому требованию удовлетворяют некоторые пищевые полисахариды.

Полисахариды, относящиеся к классу крахмалов, в своем большинстве легко перевариваются и усваиваются в желудочно-кишечном тракте. Полисахариды, не относящиеся к крахмалам, перевариваются лишь частично. Значительная их часть попадает в толстую кишку, где подвергается полностью или частично обработке ферментами аэробных микроорганизмов. В качестве конечных продуктов образуются короткоцепочечные жирные кислоты, легко усваиваемые организмом и используемые им как источники энергии. Галактоманнаны и гуммиарабик расщепляются полностью, водорослевые полисахариды и пектин — частично.

Как отмечалось ранее, агар практически индифферентен к катионам металлов, а каррагинаны взаимодействуют с поливалентными катионами только электростатически. Такие комплексы не могут быть стабильными в широком интервале значений pH от кислой среды желудка (pH 2) до щелочной среды кишечника (pH 8). Поэтому лишь анионные полисахариды (альгинаты и пектины) могут иметь функцию связывания и выведения из организма тяжелых металлов.

Как пектины, так и альгинаты являются природными ионообменниками, способными замещать водороды карбоксильных групп на катионы поливалентных металлов. Сродство альгината к щелочноземельным металлам возрастает в ряду $Mg \ll Ca < Sr < Ba$, который практически совпадает с рядом для пектина $Mg \ll Ca$, $Sr < Ba$. Избирательное связывание альгинатами щелочноземельных металлов заметно усиливается при увеличении содержания в цепи остатков α-L-гулуроновой кислоты, тогда как полиманнуроновая кислота практически не имеет избирательности. Для пектинов отмечается усиление связывания поливалентных катионов при уменьшении степени этерификации макромолекулы, т. е. при переходе от групп $-COOCH_3$ к группам $-COOH$. У пектина и альгината действует единый механизм связывания поливалентных катионов металлов, и, по-видимому, этот механизм включает не только кулоновское взаимодействие, но и хелатный захват катионов, что определяет прочность комплексов.

Однако при практическом использовании предпочтение о
ется пектину, так как получение низкоэтерифицированных
тинов проще и дешевле, чем получение альгинатов. С другой
роны, альгинаты не имеют питательной ценности. Они испол
ются в качестве добавок для улучшения, модификации и стаби
зации текстуры некоторых пищевых продуктов. Пектины
обладая и этими функциями, в то же время являются ценны
пищевыми волокнами со свойствами разнообразного благопри
ного физиологического воздействия на организм.

Связывающую функцию пектинов характеризуют *комплексо
разующей способностью* (КС) — количеством миллиграммов и
металла, связываемым одним граммом пектина. Комплексообр
ющая способность зависит от особенностей первичной структ
пектина, природы связываемых металлов и pH среды связыва
Следует отметить, что по способности образовывать комплекс
пектином с практической точки зрения металлы подразделяют
две группы — группа свинца и меди и группа стронция и цезия.

Комплексообразование в случае свинца и меди слабо зави
от содержания полигалактуроновой кислоты в пектине и степе
ее этерификации. В случае группы стронция и цезия наблюдает
выраженная зависимость комплексообразования от этих фак
ров. Деметоксилирование и деминерализация увеличивают ко
лексообразующую способность пектинов в 3,3—3,4 раза по ср
нению с исходным пектином. Комплексообразование данн
иона металла зависит от происхождения пектина. Например, кс
плексообразование таллия в 3,8 выше у свекловичного пекти
чем у цитрусового. Для свинца этот показатель 5,1. Связыва
свинца более интенсивно происходит в кислой среде, стронция
в щелочной (при pH 11 реакция идет интенсивнее и глубже в с
зи с одновременно протекающей реакцией деметилирования и
вобождения реакционноспособных карбоксильных групп).

Отмеченные выше результаты исследования функции пектин
связывать тяжелые металлы составили научную базу для практ
ческих разработок составов и способов приготовления лечеб
профилактических продуктов, обладающих способностью вы
дить из организма тяжелые металлы и радионуклиды.

Многие из продуктов, используемых нами в пищу, являют
эмульсиями — молоко, масло, маргарин, майонез, приправы к с
латам, соусы, маринады, мороженое и др. Мороженое, наприм
представляет собой эмульсию типа масло в воде (м/в) — взвесь к
пелек масла в непрерывной водной дисперсионной среде. Из-з
избытка поверхностной энергии такая система термодинамичес
нестабильна: минимуму свободной энергии отвечает объединен
капелек в непрерывную фазу. Чтобы сохранить продукт в т
виде, к которому мы привыкли, необходимо *стабилизирова
эмульсию*, т. е. обеспечить неизменное в масштабе длительност
эксперимента распределение капелек как по размеру, так и п

пространству. Упоминание о масштабе времени (эксперимент может продолжаться от нескольких секунд до нескольких лет) указывает на относительность понятия «стабильность эмульсии», в основе концепции стабильности лежит кинетический фактор.

Для стабилизации эмульсии необходимо использование таких агентов, которые замедляли бы в достаточной степени процессы разрушения эмульсии (коалесценция, флокуляция, седиментация и т. д.).

Для повышения эффективности стабилизации эмульсии в систему добавляют полисахариды. При этом надо иметь в виду, что присутствие высокомолекулярных полисахаридов может иметь как положительное, так и отрицательное влияние на защиту от флокуляции. Это зависит от концентрации полисахарида, адсорбционной способности белка и полисахарида и природы их взаимодействия. Так, в условиях, когда адсорбционная активность белка и полисахарида примерно одинакова, во время эмульгирования возникает конкуренция за место на поверхности капель, в результате чего длинная макромолекула полисахарида может адсорбироваться сразу на двух или даже большем числе капелек и связать их (*мостичная флокуляция*). Мостичная флокуляция возникает в том случае, когда между белком, покрывающим поверхность капель, и полисахаридом преимущественным взаимодействием является притяжение. Если превалируют силы отталкивания, то возможен иной механизм флокуляции — *вытеснительная флокуляция*. Последняя проявляется, например, в осаждении казеиновых мицелл добавками каррагинана. Гуаран и ксантан при концентрациях, бо́льших соответственно 1 мг/м^2 и 0,1 мг/м^2, демонстрируют вытеснительную флокуляцию, в которой коллоидные частицы сближаются под действием градиента осмотического давления, вызванного вытеснением (коллоидными частицами) биополимерных молекул из области непрерывной фазы между ними.

Основной механизм стабилизирующего действия полисахаридов заключается в значительном *повышении вязкости* дисперсионной среды, что создает значительные кинетические трудности для сближения капелек, их подъема или осаждения. Поэтому все полисахариды, обладающие способностью загущения, являются также хорошими стабилизаторами. К уже упоминавшимся в этом плане ксантану и гуарану добавим каробан, NaКМЦ, Na-альгинат. Способность агара, каррагинанов, пектина образовывать гели наделяет эти полисахариды и стабилизирующей функцией. Наряду с вязкостным и желирующим эффектом необходимо отметить *эффект исключенного объема*. Вследствие взаимной непроницаемости молекул введение полисахарида в систему уменьшает объем, доступный молекулам белка. Это эквивалентно увеличению его концентрации, что влечет за собой усиление сорбции молекул на поверхности раздела масло—вода, т. е. улучшению качества слоя, стабилизирующего эмульсию.

Здесь следует несколько расширить толкование термина «с билизатор». Выше речь шла о стабилизации эмульсий. Но эфф загущения непрерывной фазы или ее желирования лежит в осн стабилизации и суспензий — взвеси твердых частиц в жидкос Поэтому перечисленные выше полисахариды относятся такж *стабилизаторам суспензий*, а ксантан, альгинат натрия и карра наны являются, кроме того, стабилизаторами пен. В табл. 89 пр ведены сведения о некоторых полисахаридах в аспекте приме ния в технологии пищевых продуктов.

Говоря о стабилизирующей функции полисахаридов, н иметь в виду, что ее эффективность определяется взаимодейст ем с партнером — белком. Пара белок — полисахарид присутст ет во многих продуктах питания, и изучение ее термодинамич кого поведения — один из важнейших аспектов науки о пище

89. Желирующие полимеры, широко используемые в пищевых продуктах

Полимер	Относительная стоимость по сравнению с крахмалом	Источник	Химический состав	Применение
Крахмал	1	Картофель, пшеница, рис, кукуруза, кассава, сорго, амарант	Полимеры D-глюкозы: амилоза (линейная) и амилопектин (разветвленный)	Пудинги, сладкий соус, начинки для пирогов, кондитерские изделия
Пектин	9	Кожура цитрусовых и яблочные выжимки	Линейный полимер частично этерифицированной D-галактуроновой кислоты	Джемы, пресер и кондитерские изделия
Альгинаты	10	Крупная бурая водоросль *Macrocystis pyrifera* или вид *Laminaria*	Сополимер D-маннуроновой кислоты и L-гулуроновой кислоты	Десертные желе пудинги, начин для пирогов и и кусственные фрукты для кексов и пирогов (теплоустойчивые)
Каррагинан	12	Морская водоросль *Chondrus crispus*	D-Галактоза и сульфатированные D-галактозы	Десерты мгновенного приготовления и диетические джемы без сахара

8.7. АНАЛИЗ УГЛЕВОДОВ

Со всей очевидностью можно констатировать, что перспекти технологии многих пищевых продуктов связаны с применени полисахаридов. Несмотря на их доказанное химическое строени многие физико-химические свойства остаются неизученными и

не вполне доказанными. Поскольку их реальная массовая доля в составе рецептуры пищевых продуктов должна привести к желаемым технологическим эффектам, представляется весьма важным количественный и качественный анализ углеводов. Методы определения углеводов полезны и в практике идентификации фальсифицированных продуктов.

При изучении химической природы углеводов часто трудно получить их в чистом виде, поскольку в пищевом сырье и продуктах питания они находятся в виде сложных комплексов и смесей с белками, минеральными солями и другими сопутствующими веществами. Давние приемы в этом направлении были связаны с введением в их структуру органических радикалов, чаще всего метильного CH_3 или ацетильного CH_3CO. Введение радикалов в мягких условиях давало возможность получить более очищенные препараты углеводов, операция позволяла также достаточно просто определить структуру входящих в его состав моносахаридов. Полное метилирование полисахаридов прочно вошло в практику определения типа гликозидной связи в структуре олиго- и полисахаридов, поскольку метилированные моносахариды устойчивы в кислой среде, а атомы углерода гликозидной связи не участвуют в метилировании, но легко расщепляются при кислотном или ферментативном гидролизе. Это важные приемы в изучении структуры полисахаридов; с их помощью была расшифрована структура целого ряда углеводов, таких, например, как целлюлоза, крахмал и др. На этих же примерах была доказана важность и необходимость установления типа гликозидной связи [в первом случае это $\alpha(1 \rightarrow 4)$-связь, а в другом — $\beta(1 \rightarrow 4)$-связь], поскольку от этого зависит специфика физико-химических и функциональных свойств.

Совершенствование методов анализа полисахаридов на примере гликогена и крахмала за последние 15—20 лет позволило уточнить их молекулярные массы. Уточненные значения молекулярных масс отличались от первоначально определенных на порядок или даже на несколько порядков. Разработка и внедрение в практику таких методов, как фенольная экстракция, экстракция холодной водой, дифференциальное центрифугирование и др., позволили получить препараты углеводов, более близкие к нативным. Заметную роль в анализе структуры полисахаридов сыграл метод рентгеноструктурного анализа. С помощью этого метода было установлено, что целлюлоза имеет участки с кристаллической и аморфной структурой, а также то, что целлюлозные волокна существуют в виде пучков фибрилл, покрытых оболочкой из пектиновых веществ и гемицеллюлоз.

Для идентификации фураноз или пираноз используют окислительную деградацию в кислом растворе в присутствии солей иодной кислоты (периодатов). Иодная кислота растворяет моносахариды. По характеру образовавшихся продуктов определяют тип

кольца, при этом пиранозы дают диальдегид и муравьиную ки
ту, фуранозы — лишь диальдегид.

Методы определения углеводов традиционно подразделяют
качественные и количественные. Качественные пробы обычно
пользуют для идентификации моноз в объекте исследования и
структуре интересующего полисахарида при обязательном пре
рительном удалении посторонних примесей, особенно белко
пигментов. Большинство современных качественных методов
новано на восстановительных свойствах сахаров. Широко извес
качественная специфичная иодная реакция на крахмал.

Методы количественного анализа углеводов разнообраз
Наиболее важные методы количественного анализа сахаров в
щевых системах — поляриметрический, титриметрический, ф
ментативный. Однако они достаточно трудоемки и не являю
специфичными для отдельных сахаров. В связи с этим в совреме
ной практике используются их модификации, например перехо
редуктометрических анализов на колориметрические.

При определении глюкозы используется также антроновый
тод, основанный на том, что при осторожном нагревании моно
харидов с неорганическими кислотами осуществляется их пере
в фурфурол (оксиметилфурфурол). С циклическими соединен
ми (антроном, α-нафтолом, фенолом) они дают окрашенные
единения. Интенсивность окраски часто определяется спектроф
тометрически. Альдосахара определяют на основании реакц
конденсации в слабокислой среде с образованием окрашенных
единений, интенсивность окраски определяется колориметрич
ки и указывает на количество анализируемых углеводов.

Современные методы анализа базируются на применении в
сокоочищенных препаратов ферментов, обеспечивая глубок
специфичность в определении углеводов. Следует, однако, зам
тить, что с использованием этих методов нельзя охарактеризов
весь состав сахаров в пробе. Безусловное преимущество в эт
смысле имеют методы электрофоретического разделения бор
ных комплексов сахаров, различные виды хроматографии (на б
маге, в тонком слое силикагеля, колоночной и газожидкостно
которые с высокой степенью достоверности позволяют опред
лить качественный состав сахаров, установить количество каждо
сахара и выделить его препаративно для дальнейших исследов
ний. Наиболее перспективными принято считать методы идент
фикации и количественного определения углеводов на основе г
зовой и газожидкостной хроматографии.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие химические вещества относятся к углеводам? 2. Какова современн
классификация углеводов? На чем она основана? 3. Назовите представителей мо
носахаридов. Приведите примеры оптических изомеров. 4. Для каждого углево

выберите одно верное определение, например: глюкоза является кетогексозой, дисахаридом, альдопентозой, кетопентозой или альдогексозой. 5. Какие углеводы относятся к полисахаридам второго порядка? Приведите примеры, охарактеризуйте источники. 6. Выберите одно верное определение: фруктоза является кетогексозой, альдогексозой, кетопентозой, альдопентозой, дисахаридом. 7. Какие олигосахариды нежелательны в составе пищевых продуктов и почему? Приведите примеры источников таких олигосахаридов. 8. Что такое инверсия сахарозы? Приведите схему реакции и рассчитайте количество сахарозы в исходном растворе, если в результате кислотного гидролиза получено 10,5 ммоля глюкозы. 9. При полном гидролизе крахмала, содержащегося в 10 г пшеничной муки, образуется 7,6 г глюкозы. Определите крахмалистость пшеничной муки. 10. Какова химическая структура полисахаридов? 11. Какова пространственная структура полисахаридов? Какое практическое значение она имеет? 12. Выберите из нижеследующих утверждений правильные: а) моносахариды являются гидрофильными, гидрофобными веществами; б) полисахариды, состоящие из остатков α-D-глюкозы: целлюлоза, пектиновые вещества, леван, инулин, крахмал, гликоген. 13. На каких физико-химических свойствах полисахаридов основано их применение в пищевой промышленности? 14. Каков химизм превращения углеводов в процессе пищеварения? 15. Каковы биологические функции углеводов в организме? 16. Что такое анаэробное окисление углеводов и какое значение в технологии пищевых продуктов оно имеет? 17. Из 200 г корнеплодов сахарной свеклы извлечена сахароза и подвергнута кислотному гидролизу. Химическим методом определен 0,1 г · моль инвертного сахара. Рассчитайте сахаристость корнеплода сахарной свеклы. 18. После извлечения крахмала из 10 г гомогената картофеля и кислотного гидролиза извлеченного крахмала получено 1,8 г глюкозы. Какова крахмалистость картофеля? 19. Приведите структурные единицы пектина, левана, каррагинана. Каковы их характерные особенности? 20. Какие методы анализа углеводов вы знаете? Охарактеризуйте их применимость в анализе пищевого сырья и продуктов питания. 21. Какую роль играют углеводы в переработке сырья животного происхождения? 22. Объясните свойства углеводов как стабилизаторов пищевых систем. 23. Каковы пути метаболизма углеводов? 24. Какую роль в питании играют углеводы?

ГЛАВА 9
ВИТАМИНЫ

●

Витамины — класс биологически активных соединений, об
диняемых по признаку строгой необходимости в обмене вещест
организме человека и животных. Витамины обладают исключ
тельно высокой биологической активностью и требуются орган
му в очень небольших количествах.

История развития учения о витаминах уходит в далекое пр
шлое и связана с изучением заболеваний, обусловленных, как т
перь установлено, недостаточностью отдельных витаминов.

Позднее по этому поводу академик В.А.Энгельгардт пис
«Витамины проявляют себя не своим присутствием, а своим о
сутствием».

Начало учения о витаминах относится к 1888 г., когда русск
врач Н. И. Лунин установил, что для нормальной жизнедеятел
ности животного организма кроме основных питательных веще
необходимы еще какие-то вещества, отсутствие которых приво
животный организм к гибели. Это в экспериментальной практи
подтверждено было и рядом других специалистов. И только
1912 г. польский ученый К. Функ впервые выделил в чистом ви
из отрубей риса вещество, излечивающее болезнь «бери-бери»
имеющее в своем составе аминогруппу. Так появился термин «в
тамин» (от греч. *vita* — жизнь). В настоящее время доказано, ч
термин «витамины» не вполне соответствует структуре этих в
ществ в соответствии с современным понятием, так как многие
них не содержат аминогрупп.

Установлено, что витамины не выполняют ни энергетически
ни пластических функций. Было сделано предположение, что он
проявляют свое действие, участвуя в построении ферменто
В 1921 г. Н.Д.Зелинский писал: «Эти вещества вызывают в кле
ках организма деятельность, подобную той, какая обуславливает
ферментами... Связь между ферментами и витаминами, возможн
выражается в том, что последние необходимы как строительны
материал для первых». Сегодня можно констатировать, что эт
предположения в полной мере подтвердились.

В настоящее время витамины насчитывают более 20 наимено
ваний, включая витаминоподобные вещества. Большинство и
них получены в кристаллическом виде и охарактеризованы по х
мическому строению и биологическим функциям.

Совсем недавно область знаний, относящихся к природе, функциям и взаимодействию витаминов, была самостоятельной наукой — витаминологией, которая динамично развивалась и пополнялась новыми научными данными. В конце XX столетия она обогатила медико-биологические представления о роли витаминов в питании. Именно поэтому витаминология сегодня — часть науки о питании — нутрициологии. Учитывая, что витамины — необходимые для жизнедеятельности низкомолекулярные соединения, синтез которых у организма данного вида отсутствует или ограничен (за исключением витамина D, синтез которого осуществляется в коже человека под действием УФ-лучей), становится очевидной их важная роль в обеспечении здоровья организма через полноценное питание. Стоит, однако, учитывать, что одно и то же соединение для разных видов организмов может быть, а может не быть витамином; например, аскорбиновая кислота — витамин для человека, а для крыс и собак витамином не является. Кроме того, витамины выполняют в организме функции биокатализаторов, участвующих в многочисленных превращениях в процессе обмена веществ. Например, почти все водорастворимые витамины, особенно группы В, и витамин К — коферменты (или кофакторы) биохимических реакций, а витамины А, D, Е редуцируют работу генетического аппарата клетки. Вместе с тем каждому из них присуща также специфическая функция в организме, что делает их незаменимыми в жизнедеятельности клетки.

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ВИТАМИНОВ

Классификацию витаминов нельзя признать совершенной, так как она базируется на их способности к растворению. Они подразделяются на жирорастворимые (А, D, Е, К) и водорастворимые (группа В и С). Первые — типичные гидрофобные соединения с ярко выраженной циклической и ациклической структурой. Все они представлены блоками изопренового типа, растворимы в органических растворителях, их часто называют *производными липидов*. Вторые — вещества самой разнообразной химической природы, растворимы в воде, им свойственна высокая гидрофильность.

В растениях, микроорганизмах встречаются вещества, которые сами по себе не проявляют биологической активности, но являются предшественниками образования витаминов в организме человека или животных. К ним относят каротиноиды, некоторые стеролы (например, эргостерол, 7-дегидрохолестерол) и др. Они получили название *провитаминов*.

Вещества, дефицит которых в рационах приводит к ярко выраженной витаминной недостаточности и вызывает специфическое

заболевание, но по характеру действия не сходные с витаминами, также относят к биологически активным соединениям и называют *витаминоподобными*. По своим функциям эти соединения близки к другим незаменимым пищевым веществам (например, полиненасыщенным жирным кислотам, незаменимым аминокислотам). К таким веществам относят биофлавоноиды, холин, карнитин, липоевую, оротовую и *пара*-аминобензойную кислоты.

Ряд витаминов представлен несколькими соединениями, которые называют *витамерами* и в соответствии с рекомендациями Международного союза наук о питании обозначают буквами (витамины D, E и т. д.). Для обозначения витамеров рекомендуется использовать рациональные названия, отражающие их химическую сущность, например ретиналь — альдегидная форма витамина A, эргокальциферол и холекальциферол — формы витамина D.

Приведем современную номенклатуру и классификацию витаминов и витаминоподобных веществ.

1. Водорастворимые витамины

1.1. Витамины, представленные преимущественно одним соединением

Тиамин	Витамин B_1
Рибофлавин	Витамин B_2
Пантотеновая кислота	Витамин B_3
Биотин	Витамин H
Аскорбиновая кислота	Витамин C

1.2. Витамины, представленные группами веществ

Пиридоксин Пиридоксаль Пиридоксалин	Витамин B_6
Никотиновая кислота Никотинамид	Витамин PP (ниацин, B_5)
Фолиевая кислота Тетрагидрофолиевая кислота и ее производные	Фолацин (витамин B_c или B_9)
Цианокобаламин Оксикобаламин Метилкобаламин	Витамин B_{12} (кобаламины)

2. Жирорастворимые витамины

Ретинол Ретинолацетат Ретиналь Ретиноевая кислота	Витамин A
Эргокальциферол (витамин D_2)	Витамин D
Холекальциферол (витамин D_3)	

α-, β-, γ-, δ-Токоферолы
α-, β-, γ-, δ-Токотриенолы
} Витамин Е

2-Метил-3-фитил-1,4-нафтохинон (витамин K_1)
Филлохинон, фитоменадион
Менахиноны (витамин K_2)
2-Метил-1,4-нафтохинон (менадион, витамин K_3)
} Витамин К

3. Витаминоподобные вещества

3.1. Незаменимые вещества с пластической функцией

Холин (витамин B_4)
Инозит (миоинозит, мезоинозит; витамин B_8)

3.2. Биологически активные вещества, синтезируемые в организме человека

Липоевая кислота (витамин N)
Оротовая кислота (витамин B_{13})
Карнитин

3.3. Фармакологически активные вещества

Биофлавоноиды
Метионинметилсульфонийхлорид (S-метилметионин, витамин U)
Пангамовая кислота (витамин B_{15})

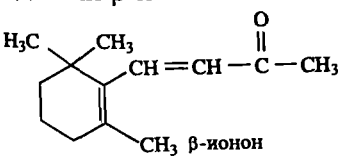
3.4. Факторы роста микроорганизмов

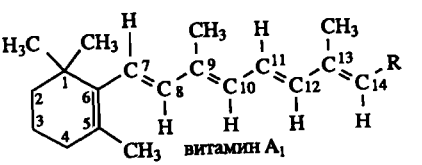
Парааминобензойная (*пара*-аминобензойная, ПАБК) кислота

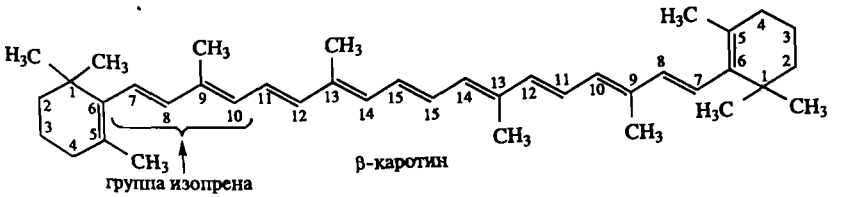
9.2. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИТАМИНОВ

Витамин А. Роль витамина А как необходимого фактора питания впервые установил в 1915 г. Элмер Мак-Коллум. Позднее он выделил этот витамин из жира, содержащегося в печени рыб.

С точки зрения химии витамеры витамина A_1 являются производными β-ионона:







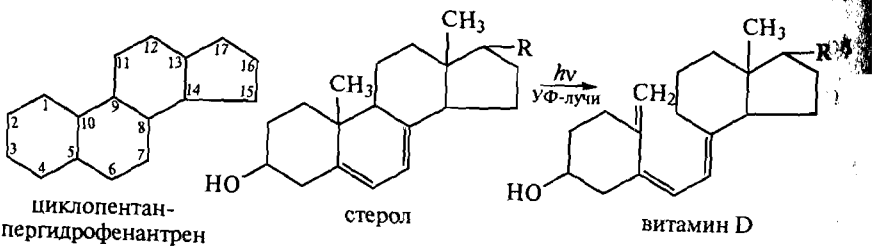
Витамин A_1: ретинол R = CH_2OH; ретиналь R = CHO; ретиновая кислота R = COOH. Из печени рыб выделяют витамин A_2 (дегидроретинол), отличающийся от витамина A_1 тем, что в иононовом кольце существует одна дополнительная связь между третьим и четвертым атомами углерода.

Очищенный витамин A_1 образует крупные кристаллы светло-желтого цвета. Двойные связи в изопреновых группах находятся в *транс*-конфигурации. Функциональные группы витамина A_1 придают ему химическую и биологическую активность. Он устойчив в щелочной среде, но разрушается в кислой. Особенно быстро он разрушается на свету, при действии кислорода воздуха. Эти свойства витамина используют при производстве пищевых продуктов, где он играет роль природного антиоксиданта. Его выделяют из природных источников или синтезируют химическим путем.

Витамин А содержится исключительно в животной пище. Особенно богат им жир печени морских животных и рыб (20—30 мг на 100 г), а также он содержится в молочных продуктах, яичном желтке.

В растениях же широко распространены провитамины А, особенно каротиноиды (α-, β-, γ-). Их содержат морковь, шиповник, черешня, тыква, томаты, листовая зелень (петрушка, шпинат), абрикосы, апельсины. В результате окислительного расщепления из β-каротиноида, например, образуются две молекулы витамина A_1.

Витамин D. В 1936 г. А. Виндаус выделил из рыбьего жира препарат, излечивающий рахит. Он был назван витамином D_3, так как ранее А. Тесом и М. Вейнгитоком из растительных масел был выделен эргостерол, получивший название витамина D_1. Эргостерол — производное стеролов — одноатомных циклических спиртов, являющихся производными циклопентанпергидрофенантрена. В растениях широко распространен эргостерол, в животных тканях — 7-дегидрохолестерол. Эти соединения играют роль провитамина D. При действии УФ-лучей в результате пространственной перегруппировки они превращаются в витамин D:



циклопентан-пергидрофенантрен — стерол — витамин D

При облучении эргостерол превращается в витамин D_2 (эргокальциферол, где R = $-CH(CH_3)-CH=CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3-$), а 7-де-

гидрохолестерол — в витамин D_3 (холекальциферол, R = $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$).

В больших количествах эргостерол содержится в дрожжах; 7-дегидрохолестерол — в коже человека. Эти витамеры — соединения белого цвета, чувствительные к действию света, кислороду воздуха, особенно при нагревании.

Недостаток витамина D у детей приводит к заболеванию рахитом. Основные явления этого заболевания сводятся к симптоматике недостаточности кальция. Прежде всего страдает остеогенез: отмечается деформация скелета конечностей (искривление их в результате размягчения — остеомаляции), черепа (позднее заращение родничков), грудной клетки (появление своеобразных «четок» на костно-хрящевой границе ребер), задерживается прорезывание зубов. Развивается гипотония мышц (увеличенный живот), возрастает нервно-мышечная возбудимость (у младенца появляется симптом облысения затылочка из-за частого вращения головкой), возможно появление судорог. У взрослого недостаточность кальция в организме приводит к кариесу и остеомаляции; у пожилых — к развитию остеопороза (снижению плотности костной ткани вследствие нарушения остеосинтеза). Разрушение неорганического матрикса объясняется усиленным «вымыванием» кальция из костной ткани и нарушением реабсорбции кальция в почечных канальцах при дефиците витамина D.

Избыточный прием витамина D приводит к интоксикации и сопровождается деминерализацией костей — вплоть до их переломов. Содержание кальция в крови повышается. Это приводит к кальцификации мягких тканей, особенно склонны к этому процессу почки (образуются камни и развивается почечная недостаточность).

Повышение уровня кальция (и фосфора) в крови объясняется резорбцией костной ткани, увеличением интенсивности всасывания кальция и фосфора в кишечнике, увеличением их реабсорбции в почках.

В нормальных условиях повышение содержания кальция в крови будет приводить к образованию неактивной формы витамина D_3, который не вызывает резорбцию («рассасывание») кости, однако при гипервитаминозе D этот механизм становится неэффективным.

Пигментация кожи (загар) является защитным фактором, предохраняющим от избыточного образования витамина D при УФ-облучении кожи. Однако у светлокожих жителей северных стран, испытывающих недостаток солнечной инсоляции, витамин-D-дефицитные состояния, как правило, не развиваются, так как их диета включает рыбий жир.

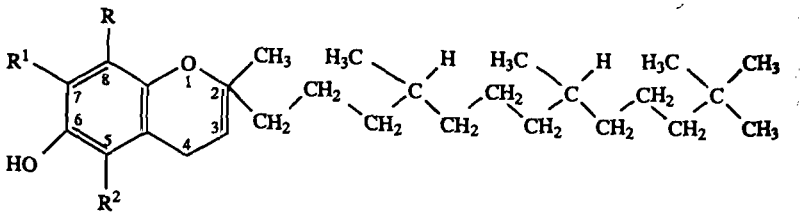
При достаточном и регулярном действии УФ-лучей организм человека почти полностью обеспечивается витамином D за счет фотохимического синтеза в коже.

В промышленности получают витамин D из дрожжей. Эргостерол дрожжей извлекают экстракцией с последующим его облучением УФ-светом с длиной волны 280—320 нм. В виде мелкомельченного порошка облучают также и сами дрожжи. С этой целью используют ртутные лампы высокого напряжения; облучение ведут на конвейерах в форме каскадов. Облученные (витаминизированные) дрожжи имеют существенное преимущество перед чистыми препаратами витамина D, поскольку отличаются, с одной стороны, большой стабильностью препарата, с другой — незначительной токсичностью, связанной с появлением побочных продуктов при обработке УФ-лучами очищенного эргостерола. В облученных дрожжах сопутствующие витамину D вещества (например, глутатион) действуют как антиоксиданты и стабилизаторы.

Витамин Е (токоферол). В 1938 г. токоферол был синтезирован химическим путем. Однако между природным и синтетическим витамином Е существуют различия, что отражено в классификации витаминов. Натуральные формы токоферола обозначаются RRR-α-токоферолы (R — конфигурация метильных групп) и имеют единственный стереоизомер. Синтетические формы называют all-rac-α-токоферолы, так как они представляют собой рацемическую смесь из восьми стереоизомеров, семь из которых не найдено в природе.

В 20-е годы XX в. Г. Эванс сумел излечить бесплодие у содержащихся на синтетической диете крыс, добавляя им в корм листья салата. Активное соединение, способствующее развитию эмбриона, было выделено также из масел зародышей пшеницы и других семян. Оно получило название «токоферол» (от греч. *tokos* — потомство, *phero* — несу).

Итак, витамин Е — антиоксидант, являющийся производным токола:



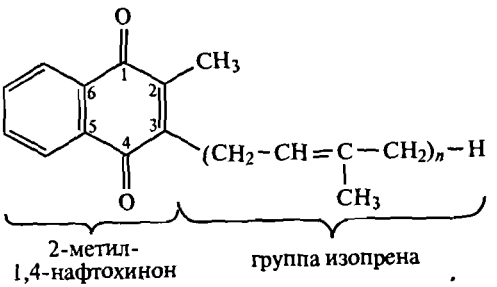
$R = R^1 = R^2 = H$	Токол
$R = R^1 = R^2 = CH_3$	α-Токоферол
$R^1 = H;\ R = R^2 = CH_3$	β-Токоферол
$R^2 = H;\ R = R^1 = CH_3$	γ-Токоферол
$R^1 = R^2 = H;\ R = CH_3$	δ-Токоферол

α-, β-, γ-, δ-Токоферолы представляют собой вязкие светло-желтые жидкости. Их растворы в органических растворителях интенсивно флуоресцируют (максимум возбуждения при длине волны 295 нм), устойчивы в кислой среде. Под действием кислорода воздуха и других окислителей превращаются в хиноны, разлагают-

ся при облучении УФ-светом, стабильны при нагревании в отсутствие кислорода воздуха.

Витамин Е содержится главным образом в липопротеиновых мембранах клеток и субклеточных органелл благодаря межмолекулярному взаимодействию с ненасыщенными жирными кислотами. Его биологическая активность проявляется в способности образовывать устойчивые свободные радикалы в результате отделения атома водорода от гидроксильной группы. Эти радикалы могут вступать во взаимодействие со свободными радикалами, участвующими в образовании органических пероксидов. Тем самым витамин Е предотвращает окисление ненасыщенных липидов и предохраняет биологические мембраны от разрушения. В качестве антиоксиданта он нашел широкое применение как добавка в пищевые жировые продукты, предохраняя их от преждевременной порчи.

Витамин К. В основном это две главные формы — витамин K_1 и витамин K_2. Они представляют собой производные нафтохинона с углеводородными цепями разной длины, структурной единицей которых является группа изопрена:



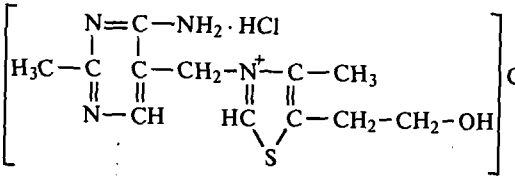
Витамин K_1 (филлохинон, $n = 4$) обнаружен в растениях. Витамин K_2 (менахиноны, $n = 6—13$) обнаружен у животных. Химическим синтезом получен витамин K_3 ($n = 0$). У человека и животных присутствует в основном один из менахинонов — фарнахинон ($n = 6$), в который могут превращаться все другие витамеры.

Витамин К — вязкая желтая жидкость, нерастворимая в воде, но растворимая в органических растворителях; неустойчив к действию кислот, растворов щелочей, к кислороду и УФ-свету.

Витамин K_1 встречается преимущественно в зеленых частях растений. Из пищевых продуктов витамином К богаты шпинат, цветная и белокочанная капуста, томаты. Витамин K_2 синтезируется микроорганизмами, он наиболее активен.

Вследствие достаточно широкого распространения витамина К в пищевых продуктах и синтеза его микрофлорой кишечника недостаточность этого витамина у человека встречается относительно редко.

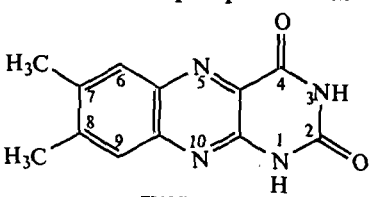
Витамин B_1(тиамин). Открыт польским ученым К. Функом в 1912 г. Тиамин является производным пиримидина и тиазола, устойчив в форме катиона, чаще всего в виде хлорида:



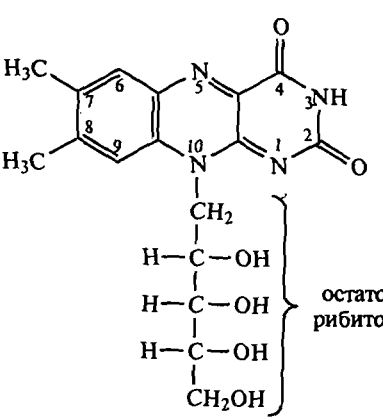
Тиамин хорошо растворяется в воде (100 г на 100 см³). Сн влажность, действие кислорода воздуха, нагревание снижают у тойчивость витамина. Он довольно стабилен в кислой среде, лег разрушается в нейтральных и щелочных средах. Именно амин группа, содержащаяся в пиримидиновом кольце, явилась причин того, что тиамин был назван витамином, т. е. «амином жизни».

Химический синтез тиамина в промышленных условиях ос ществляется реакцией конденсации производных пиримидина тиазола. Биологический способ синтеза с использованием фер ментов для получения чистых препаратов тиамина не разработа Помимо дрожжей, рисовых и пшеничных отрубей тиамин содер жится в достаточном количестве во внутренних органах животны (сердце, печень, почки). В полированном (очищенном) рисе о практически отсутствует. Тиамин содержится в ржаном хлеб гречневой и овсяной крупах. Лучшим источником витамина явля ются цельные зерна злаков, плоды бобовых растений, орехи дрожжевые напитки, хлебный квас.

Витамин B_2 состоит из флавинового красящего вещества лю михрома и спирта рибитола:



люмихром
(7,8-диметилизоаллоксазин)



рибофлавин
(7,8-диметил-10-рибитилизоаллоксазин)

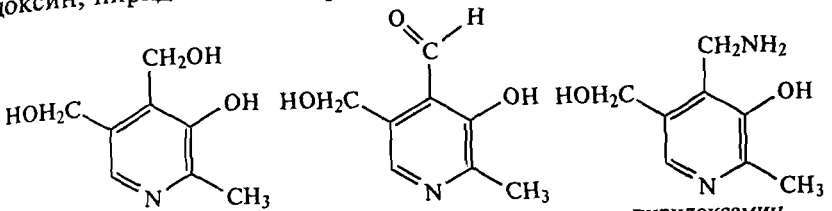
Рибофлавин растворим в воде, устойчив в кислой среде, но лег ко разрушается в нейтральной и щелочной, а также под действием видимого и УФ-облучения.

Наиболее важным источником рибофлавина являются цельное молоко, простокваша, ацидофилин, кефир, сыр, печень, почки,

сердце, яичный желток, пекарские и пивные дрожжи; витамин устойчив при кулинарной обработке продуктов.

В промышленности рибофлавин получают главным образом химическим, а также микробиологическим синтезом.

Витамин B_6. Открыт в 1934 г. А. Сент-Дьердьи и вскоре был получен синтетически. Встречается в виде трех витамеров — пиридоксин, пиридоксаль и пиридоксамин:



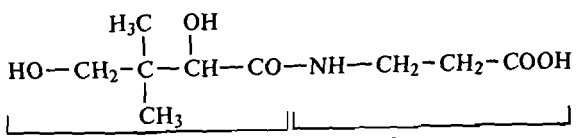
пиридоксин пиридоксаль пиридоксамин

В основе структуры витамина B_6 лежит кольцо пиридина.

Указанные витамеры хорошо растворимы в воде, легко образуют соли. Соли с HCl стабильны при действии повышенных температур и кислорода воздуха. В щелочных, нейтральных растворах они разрушаются на свету.

Важным источником витамина B_6 являются пищевые продукты: мясо, печень, почки, мозги, икра трески, желток яиц, молоко, хлебные злаки и зеленые овощи. В процессе кулинарной обработки содержание витамина B_6 снижается на 20—35 %, при копчении, консервировании мяса — более чем на 50 %; его содержание в молоке (в стеклянных бутылках на солнечном свету) за 2 ч может снизиться на 50 % и более.

Витамин B_3 (пантотеновая кислота). Широко распространен, отсюда и название (от греч. *pantoten* — повсюду). Открыт Р. Вильямсом в 1933 г., а десять лет спустя получен синтетическим путем. В состав пантотеновой кислоты входят остатки диметилгидроксимасляной кислоты и β-аланина:



диметилгидроксимасляная кислота β-аланин

Свободная пантотеновая кислота — неустойчивое и чрезвычайно гигроскопичное соединение. Она используется обычно в форме солей кальция и натрия. Большое значение приобрел пантенол — производное пантотеновой кислоты, имеющее в остатке β-аланина вместо карбоксильной группы гидроксильную. Пантенол так же биологически активен, как и пантотеновая кислота. Кальциевые и натриевые соли пантотеновой кислоты хорошо ра-

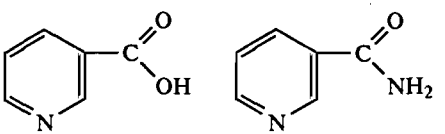
створимы в воде (40 г/100 см^3). Они устойчивы при действии кислорода воздуха и света, нестабильны при нагревании, быстро гидролизуются, особенно в кислой и щелочной средах.

Пантотеновая кислота в природе в свободном виде находится в редких случаях.

Наиболее богаты пантотеновой кислотой печень, почки, яичный желток, молоко, рыба, горох, дрожжи, свежие фрукты, капуста, картофель. В промышленных масштабах пантотеновую кислоту получают с помощью химического синтеза.

В процессе термической обработки пищевых продуктов потери витамина могут достигать 25—50 %, в связи с чем может возникнуть дефицит пантотеновой кислоты в организме человека.

Витамин РР (никотиновая кислота, ниацин, B_5). Витамин РР выделен К. Эвельгеймом в 1937 г. В основе структуры этого витамина лежит пиридиновое основание:



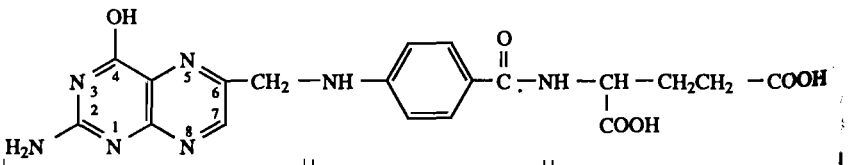
никотиновая кислота

амид никотиновой кислоты

Это белые кристаллические вещества; первое — малорастворимо (1,7 г/100 см^3), второе — хорошо растворяется (100 г/100 см^3) в воде. Витамин РР устойчив в водных растворах к действию кислорода воздуха, света, к повышенной температуре. Он устойчив при консервировании и сушке пищевых продуктов. Биологическая активность обеих форм витамина РР одинакова.

Для удовлетворения суточной потребности в витамине РР особенно существенное значение имеют мясо, печень, почки; из растений — арахис, грибы; им богаты пивные и пекарские дрожжи. В промышленном масштабе никотиновую кислоту получают химическим синтезом.

Фолиевая кислота (птероилглутаминовая кислота, витамин B_c или B_9) содержит *птериновое кольцо* — гетероциклическую систему, состоящую из пиримидинового и пиразинового оснований, и остатки *п*-аминобензойной и глутаминовой кислот. В группу витаминов B_c входят также фолаты — производные, содержащие от двух до семи молекул глутаминовой кислоты:



птерин

п-аминобензойная кислота

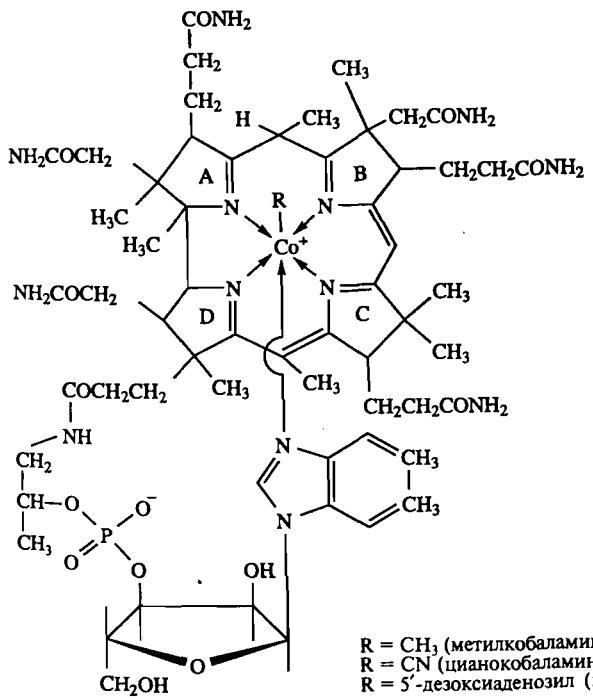
глутаминовая кислота

Чистая фолиевая кислота имеет вид желтого мелкокристаллического вещества без вкуса и запаха; очень плохо растворима в воде, но хорошо растворима в слабощелочных растворах. На свету она разлагается.

Фолиевая кислота и ее производные широко распространены в природе. Ими богаты зеленые овощи и фрукты, земляника; сравнительно много ее в хлебе. Из животных продуктов исключительно богата ею говяжья печень; мясо, яйца и молоко бедны фолиевой кислотой.

Фолиевая кислота и ее производные довольно неустойчивы, поэтому легко могут разрушаться при технологической и кулинарной обработке пищи. Особенно легко они разрушаются в овощах, при длительной варке которых потери могут достигать 80—95 %.

Витамин B_{12} (кобаламины) имеет весьма сложную структуру, и это единственный витамин, содержащий металл (кобальт). Основной частью молекулы витамина является комплекс кобальта с азотистым макроциклом — коррином. Ядро коррина содержит четыре восстановленных пиррольных кольца *A*, *B*, *C*, *D*, имеющих в β-положении метильные, ацетамидные, пропионамидные заместители:



R = CH_3 (метилкобаламин)
R = CN (цианокобаламин)
R = 5′-дезоксиаденозил (5′-дезоксиаденозилкобаламин)

В *цианокобаламине*, обладающем биологической активностью, в качестве лиганда кобальта функционирует цианогруппа. В кофер-

ментной форме витамина B_{12} цианогруппа замещена на 5′-дезо аденозильную группу; эта форма витамина B_{12} называется 5′- *оксиаденозилкобаламином.*

Витамин B_{12} — темно-красный кристаллический порошок, лорастворимый в воде (1,2 г/100 $см^3$). Сам он и его нейтральны слабокислые растворы относительно стабильны при действии вышенных температур и кислорода воздуха, но неустойчивы действии света или УФ-лучей, щелочей, сильных кислот и восс новителей.

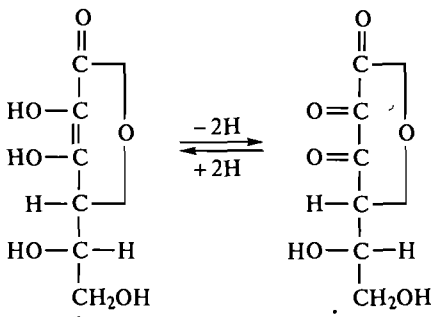
Витамин B_{12} синтезируется почти исключительно микроор низмами, особенно актиномицетами, синезелеными водоросля Он найден практически во всех животных тканях. Наиболее бо ты им печень, почки, яичный желток, сыр.

Человек обеспечивает себя витамином B_{12} в результате потр ления продуктов питания животного происхождения и синтеза с микрофлорой пищеварительного тракта.

В промышленности витамин B_{12} получают исключительно би логическим синтезом с использованием пропионовокислых и м танообразующих бактерий. Большое количество витамина B_{12} о разуется при биологической очистке сточных вод, в составе т называемого *активного ила,* который может служить источнико выделения витамина B_{12}.

Витамин С (аскорбиновая кислота). Представляет собой γ-лак тон гексоновой кислоты с енольной формой структуры при атома С-2 и С-3; наиболее активной является L-аскорбиновая кислота.

Аскорбиновая кислота представляет собой белый кристалли ческий порошок кислого вкуса, хорошо растворимый в воде (бо лее 20 %). Она стабильна в сухом виде в темноте. В водных раство рах, особенно в щелочной среде, эта кислота быстро окисляет обратимо до *дегидроаскорбиновой кислоты,* которая обладает тако же витаминной активностью, что и аскорбиновая кислота:



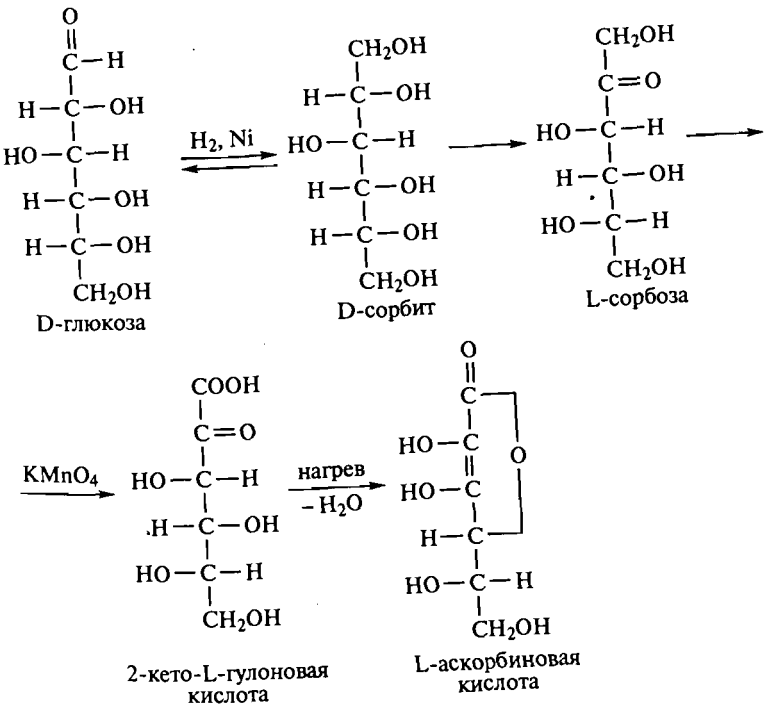
L-аскорбиновая кислота — L-дегидроаскорбиновая кислота

Дальнейшее окисление дегидроаскорбиновой кислоты ведет к образованию 2,3-дикетогулоновой кислоты, которая необратимо разлагается до щавелевой и треоновой кислот. Окисление катали-

зируется светом, ионами железа, меди, серебра и ферментами растений — аскорбиноксидазой и полифенолоксидазой. Процесс окисления задерживается в присутствии восстановителей, содержащих сульфгидрильные группы (цистеин, глутатион). Большинство белков и аминокислот задерживают окисление путем образования комплексов с аскорбиновой кислотой, известных под названием *аскорбиноген*. Аскорбиновая кислота легко восстанавливает окислители: бром, иод, 2,6-дихлорфенолиндофенол. В пищевых продуктах она играет роль *антиоксиданта*.

Аскорбиновая кислота широко распространена в природе. Она содержится почти во всех овощах, фруктах, ягодах. Особенно богаты аскорбиновой кислотой черная смородина, черноплодная рябина, красный перец, петрушка, цитрусовые, белокочанная капуста.

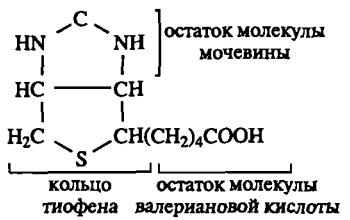
Исходным соединением для промышленного синтеза аскорбиновой кислоты служит D-глюкоза, которая в результате каталитического гидрирования (H_2, Ni) превращается в сорбит. D-сорбит подвергается биохимическому окислению под действием *Acetobacter suboxydans* с образованием L-сорбозы. Последняя окисляется кислородом (в присутствии платины) или $KMnO_4$ до 2-кетогулоновой кислоты, которая при нагревании с разбавленными кислотами в результате дегидратации образует аскорбиновую кислоту:



При варке пищи может теряться до 50 % аскорбиновой ки
ты. Еще больше ее теряется при хранении готовой продук
При сушке и консервировании плодов и овощей аскорби
кислота также легко разрушается. Разрушение ее происходит
зультате окисления и особенно сильно в присутствии аскорби
сидазы и полифенолоксидазы. Эти ферменты проявляют свое д
ствие при очистке и измельчении овощей, при хранении в на
занном виде, при закладке их в холодную воду, содержащую в
статочном количестве растворенный кислород. Повышен
температуры активизирует разрушительное действие окислите
ных ферментов. Поэтому наиболее правильно варить овощ
опуская их сразу в кипящую воду. Кипящая вода практически
содержит растворенного кислорода, а ее высокая температура
дет к быстрой инактивации ферментов. В консервной промы
ленности с целью инактивации ферментов нарезанные овощ
плоды предварительно бланшируют, т. е. обрабатывают кипящ
водой или острым паром.

Аскорбиновая кислота обладает достаточно высокой устой
востью в кислой среде (pH 4—6), поэтому с целью ее длительн
сохранности широко используется молочнокислое брожение,
торое является основным процессом при квашении капусты, со
нии огурцов и томатов, мочении яблок, производстве кислом
лочных продуктов. Хороший метод сохранности аскорбинов
кислоты — замораживание овощей и плодов, а также варка ягод
фруктов с сахаром.

Биотин (витамин Н). Был выделен в 1935 г. из яичного желт
Свое название витамин (от греч. *bios* — жизнь) получил из-за с
способности стимулировать рост дрожжей и бактерий. В структу
ном отношении это циклическое производное мочевины с кол
цом тиофена; представляет собой белое кристаллическое соедин
ние, малорастворимое в воде (примерно 20 мг/100 см^3):

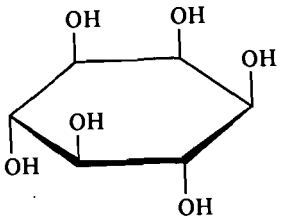


Сухой кристаллический биотин при нагревании в присутстви
кислорода воздуха устойчив в слабокислых и слабощелочных р
створах; при действии УФ-света он постепенно разрушается.

Потребность человека в биотине покрывается в основном
счет биосинтеза кишечной микрофлорой. Некоторая часть его по
ступает с пищей. Богаты биотином цветная капуста, соя, горо
грибы, яичный желток, печень, сердце, дрожжи.

Получают биотин с помощью химического синтеза.

Инозит (витамин B_8). Представляет собой шестиатомный циклический спирт. Из восьми стереоизомеров биологической активностью обладает только один — *миоинозит*:



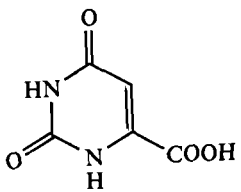
миоинозит

Это белое кристаллическое вещество, стойкое к кислотам и щелочам, не разрушается на свету. Он входит в состав миоинозитфосфатидов, содержащихся во всех тканях растений.

Миоинозит обнаружен во многих пищевых продуктах.

При варке пищи разрушается до 50 % миоинозита.

Оротовая кислота (витамин B_{13}). Оротовая кислота — 2,4-диоксопиримидин-6-карбоновая кислота — предшественник пиримидиновых оснований, участвующих в синтезе нуклеиновых кислот и белка:

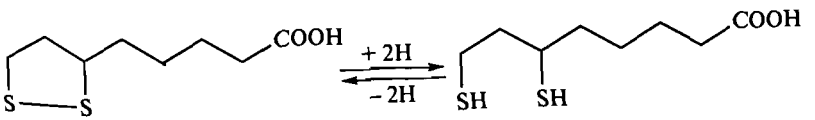


оротовая кислота

Оротовая кислота — белое кристаллическое вещество, обладает кислотными свойствами, легко образует соли с металлами.

Особо богаты ею молоко, печень, дрожжи.

Липоевая кислота (витамин N). Представляет собой циклический дисульфид с карбоксильной группой в боковой цепи; существует в восстановленной и окисленной формах:

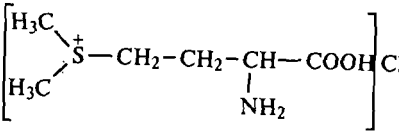


Она соединена с белком в форме амида.

Наиболее богаты ею молоко, мясные продукты, дрожжи.

S-Метилметионин (метионинметилсульфонийхлорид, витамин U) играет роль противоязвенного фактора. По химическому строе-

нию является метилированным производным метионина. Ме
метионин — белое кристаллическое соединение, слегка солон
того вкуса:



При нагревании, длительном хранении разлагается, неустой
на свету. В большом количестве содержится в белокочанной ка
те (35—85 мг на 100 г), спарже (100—160 мг), в петрушке, репе, п
це, моркови, томатах, луке. Метилметионин, как и метионин, яв
ется активным донором метильных групп и тем самым способст
ет синтезу в тканях организма холина, холинфосфатидов.

9.3. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И МЕТАБОЛИЗМ ВИТАМИНОВ

Недостаток витаминов в организме приводит к развитию *ги
витаминозов*, а полное отсутствие — *авитаминозов*, к нарушени
обмена веществ и к тяжелым заболеваниям, а иногда — к летал
ному исходу. При восстановлении уровня витаминов состоян
нормализуется. В связи с этим они имеют лечебное свойство. Во
дорастворимые витамины в организме не накапливаются, поэто
должны постоянно пополняться с пищей; жирорастворимые
накапливаются, в связи с чем могут отмечаться состояния переда
зировки в организме, вызывающие токсические реакции, в эт
случаях имеют место *гипервитаминозы*, представляющие опас
ность для здоровья человека.

Практически для всех видов витаминов установлены суточны
нормы потребления, признаки недостаточности и лечебный эф
фект (табл. 90 и 93).

90. Лечебный эффект и суточная потребность в витаминах*

Буквенное обозначение	Химическое название	Активные формы витаминов	Лечебный эффект	Суточная потребность, мг
		Жирорастворимые витамины		
A	Ретинол	Ретинол/ретиналь	Антиксерофтальмический, витамин роста	1,5—2,0
D	Кальциферол	25-Гидрокси-D_3 1,25-Дигидрокси-D_3	Антирахитический	0,02
E	Токоферол	α-, β-, γ-Токоферолы, токотриенолы	Антиоксидантный	20—40
K	Филлохинон	Дифарнезилнафтохинон	Антигеморрагический	1—2

Продолжение

Буквенное обозначение	Химическое название	Активные формы витаминов	Лечебный эффект	Суточная потребность, мг
		Водорастворимые витамины		
B_1	Тиамин	ТПФ (кокарбоксилаза), ТТФ	Антиневритный	1,5—2,0
B_2	Рибофлавин	ФМН, ФАД	Витамин роста	1,5—2,0
B_3	Пантотеновая кислота	Ко-SH, дефосфо-КоА, 4-фосфопантетеин	Антидерматитный	10
B_5 (PP)	Ниацин	НАД, НАДФ	Антипелларгический	10—20
B_6	Пиридоксин	Пиридоксальфосфат, пиридоксаминфосфат	Антидерматитный	2—4
B_9 (B_c)	Фолиевая кислота	ТГФК и ее 1С-производные	Фактор роста	0,3—1
B_{12}	Кобаламин	Метилкобаламин, дезоксиаденозинкобаламин	Антианемический	0,003
C	Аскорбиновая кислота	Аскорбиновая и дегидроаскорбиновая кислота	Антискорбутный (противоцинготный)	60—100
H	Биотин	Карбоксибиотин	Антисеборейный	0,15—0,30
		Витаминоподобные вещества		
B_4	Холин	Фосфохолин	Липотропный фактор	0,5 г
B_8	Инозит	Фосфоинозит, ИТФ	Липотропный фактор	1—1,5 г
B_{13}	Оротовая кислота	Оротодин-5-фосфат	Фактор роста микроорганизмов, стимулирует белковый обмен	Не установлена
B_{15}	Пангамовая кислота	—	Антигипоксический	Не установлена
B_T	Карнитин	Ацилкарнитин	Витамин роста	500
N	Липоевая кислота	Липоамид	Липотропный фактор	
P	Рутин	Биофлавоноиды	Капилляроукрепляющий	30—50
U		S-Метилметионин	Противоязвенный	200
ПАБК	Парааминобензойная кислота	—	Фактор роста микроорганизмов	2—70 мкг
F	Линолевая кислота Линоленовая кислота	—	Уменьшает риск заболеваний сердечно-сосудистой системы	1 % от суточной потребности энергии (в калориях)

* ТТФ — тиаминтрифосфат; ТПФ — тиаминпирофосфат (кофермент); НАД — никотинамидадениндинуклеотид (кофермент); НАДФ — никотинамидадениндинуклеотидфосфат; B_4, B_T, N — отнесены к витаминоподобным совсем недавно; ИТФ — инозинтрифосфат; ТГФК — тетрагидрофолиевая кислота; ФАД — флавинадениндинуклеотид; ФМН — флавинмононуклеотид.

Для водорастворимых витаминов характерны коферментн простетическая функции, которые осуществляют многие нейшие реакции обмена веществ (табл. 91). Для жирораств мых витаминов коферментная функция не характерна. Выпо функцию индукторов синтеза белков, они уподобляются стеро ным гормонам. Все жирорастворимые витамины — структур компоненты мембран клеток и проявляют антиоксидантное д ствие.

91. Коферменты и простетические группы, образованные витаминами

Витамин	Кофермент или простетическая группа	Витаминзависимые ферменты (процессы)
	Водорастворимые витамины	
Тиамин	Тиаминдифосфат (ТДФ, кокарбоксилаза)	Пируватдегидрогеназа, α-кетоглуторатд гидрогеназа, транскетолаза
Рибофлавин	Флавинмононуклеотид (ФМН) Флавинадениндинуклеотид (ФАД)	Флавиновые оксидоредуктазы: НАДН-де гидрогеназа, сукцинатдегидрогеназа, окси дазы
		D-и L-аминокислоты, моноаминоксидаз глутатионредуктаза и др.
Пантотеновая кислота	Кофермент А (коэнзим А, КоА)	Ферменты трансацилирования (биосинте окисление и другие превращения жирны кислот и стероидов)
Витамин B_6	Пиридоксальфосфат (ПАЛФ)	Пиридоксалевые ферменты азотистого обмена: трансаминазы, декарбоксилазы рацемазы аминокислот, цистатионинсинтаза, цистатионаза, кинурениназа и др.
Ниацин	Никотинамидадениндинуклеотид (НАД), никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ)	НАД- и НАДФ-зависимые дегидрогеназы алкогольдегидрогеназа, глюкозо-6-фосфатдегидрогеназа, лактатдегидрогеназа, малатдегидрогеназа и др.
Фолацин	Тетрагидрофолиевая кислота (ТГФК)	Фолатзависимые ферменты переноса одноуглеродных фрагментов (биосинтез метионина, пуриновых оснований, тимидина)
Кобаламин (*витамин* B_{12})	Метилкобаламин (CH_3—B_{12}) Дезоксиаденозилкобаламин (дАB_{12})	N^5-Метилтетрагидрофолат-гомоцистеинметилтрансфераза (биосинтез метионина из гомоцистеина) Метилмалонил-КоА-мутаза (изомеризация метилмалоновой кислоты в янтарную)
Биотин	Остаток биотина, соединенный с ε-аминогруппой остатка лизина в молекуле апофермента	Карбоксилазы: ацетил-КоА-карбоксилаза, пропионил-КоА-карбоксилаза и др.
	Жирорастворимые витамины	
Витамин А	Ретиналь Ретинилфосфат	Зрительный пигмент родопсин Участие в биосинтезе гликопротеинов
Витамин К	Витамин К гидрохинон, витамин К эпоксид	γ-Карбоксилирование остатков глутаминовой кислоты в препротромбине и других белках
Витамин D	1,25-дигидроксивитамин D	Регуляция гомеостаза и транспорта Са

Сами по себе витамины не проявляют каталитических функций, а приобретают их лишь в структуре ферментов. Являясь сложными белками, ферменты отвечают за скорость протекания реакций или их групп. Для каждого фермента существуют специфичные для его действия субстрат и реакция. Ферментативные процессы, тонко регулируясь, запускают, задают скорость или тормозят химические реакции с получением нужных продуктов. Таким образом, живая клетка наделена от природы умением использовать эти способности для выполнения физиологических функций: рост и обновление тканей, мышечная активность и секреция биологических жидкостей, генерация первичного импульса и его распространение по нервному волокну к органу-мишени.

Большинство ферментов имеют сложную структуру и состоят как бы из двух частей: крупномолекулярной белковой части, так называемого *апофермента*, и низкомолекулярной, небольшой по размерам небелковой части, называемой *коферментом* или *простетической группой*. (В отличие от растворимого кофермента простетическая группа прочно связана с ферментом и во время реакции не покидает его.) Именно кофермент или простетическая группа образует рабочий орган фермента, его каталитический центр, непосредственно ответственный за осуществление катализируемого ферментом химического превращения.

Схема синтеза ферментов из некоторых витаминов, содержащихся в пищевых продуктах, в процессе пищеварения и усвоения пищевых веществ показана на рис. 189.

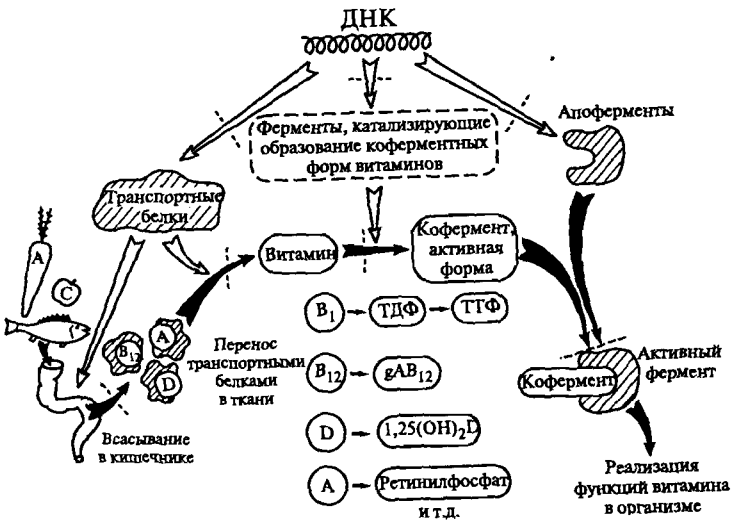


Рис. 189. Схема синтеза ферментов с участием витаминов

Отсюда становится понятным, что без витаминов, источни
ми которых являются пищевые продукты, невозможны ра
ферментов и нормальное течение катализируемых ими реакци

Если витаминов в пище не хватает, организму не из чего си
зировать новые коферменты взамен «износившихся», активн
ферментов падает, возникают нарушения в обмене веществ. П
длительном и глубоком характере нарушений наступает ги
организма.

Представляет интерес остановиться более подробно на неко
рых аспектах.

Метаболизм и функции наиболее важных витаминов. Витамин Всасывание витамина и его провитаминов происходит в сост мицелл, затем в энтероцитах они включаются в состав хиломик нов. В крови витамин А связывается с ретинолсвязывающим б ком (один из белков фракции α_1-глобулинов), который обеспе вает растворимость, защиту от окисления, транспорт и доставк различные ткани. В сетчатке глаза ретинол превращается в ре наль, в печени — также сначала в ретиналь, но затем в ретиноев кислоту, которая выводится с желчью в виде глюкуронидов.

Роль витамина А в организме достаточно многогранна: ретин является структурным компонентом клеточных мембран, регу рует рост и дифференцировку клеток эмбриона и молодого ор низма, а также деление и дифференцировку быстро пролифери ющих тканей, в первую очередь эпителиальных, хряща и костн ткани. Он контролирует синтез белков цитоскелета, реакции ра пада и синтеза гликопротеинов; участвует в фотохимическом ак зрения; является важнейшим компонентом антиоксидантной з щиты организма; стимулирует реакции клеточного иммунитет является антиканцерогеном (при его недостаточности увеличив ется заболеваемость раком легкого и других локализаций).

Многие полученные химиками аналоги витамина А, так назы ваемые *ретиноиды*, обладают противоопухолевым действием. Не которые из них уже нашли применение в лечении человека.

Есть еще одно свойство у витамина А и его предшественника β-каротина — антирадиационное. Люди, лучше обеспеченны этим витамином, одновременно лучше защищены от радиации Это особенно важно знать населению регионов нашей страны, ис пытывающих воздействие малых доз радиации. Многие исследо ватели даже умеренную недостаточность витамина А или каротин склонны рассматривать как фактор, повышающий чувствитель ность организма к радиации и увеличивающий риск раковых забо леваний. Учитывая антирадиационные и антираковые свойства витамина А и каротина, ученые настоятельно рекомендуют увели чить потребление богатых ими продуктов.

Наличие сопряженных двойных связей в молекуле витами на А и каротиноидов обусловливает их высокую реакционную способность при взаимодействии со свободными радикалами раз

личных типов, в том числе радикалами кислорода. В молекуле β-каротина, например, 11 ненасыщенных двойных связей; константа скорости реакции со свободными радикалами у него в пять раз больше, чем у ретинола. В связи с этим β-каротины способны дезактивировать в клетках кислород.

В качестве эффективного антиоксиданта витамин А защищает организм от «пероксидного стресса» — важнейшего патогенетического звена многих тяжелых заболеваний.

Антиоксидантное действие ретинола проявляется также в том, что он значительно усиливает антиоксидантное действие витамина Е. Вместе с токоферолом и витамином С он активирует включение селена в состав глутатионпероксидазы (обезвреживает перекиси липидов). Витамин А способствует поддержанию SH-групп в восстановленном состоянии. В частности, препятствуя окислению SH-содержащих белков и образованию в них поперечных S-S-сшивок в составе кератина, ретинол тем самым уменьшает степень кератинизации эпителия (кератинизация кожи приводит к развитию дерматита и раннему старению кожи).

Недостаточность каротинов не описана. При избыточном потреблении каротинов у человека возможно пожелтение ладоней, подошв стоп и слизистых. Выраженных симптомов интоксикации не наблюдалось.

Наиболее ранним симптомом недостаточности витамина А является куриная слепота — резкое снижение темновой адаптации. Интенсивные биохимические и биофизические исследования витамина А, начало которым было положено Дж. Уолдом в Гарвардском университете, позволили получить всестороннюю информацию о функции витамина А в процессе зрения. Цикл химических изменений зрительного пигмента родопсина в палочках сетчатки представлен на рис. 190. Эти клетки воспринимают световые сигналы низкой интенсивности, но нечувствительны к свету. Большую роль в зрительном процессе играет окисленная форма ретинола — ретиналь, связанный с белком опсином. Такой комплекс называют *родопсином*. Он расположен в мембранах палочек. При возбуждении видимым светом возникает изменение геометрической конфигурации ретиналя и всей формы молекулы родопсина с распадом его на опсин и ретиналь. Это служит молекулярным пусковым механизмом, воз-



Рис. 190. Схема участия витамина А в зрительном процессе

буждающим в окончаниях зрительного нерва импульс, который тем передается в мозг. В отсутствие света идет обратный процесс синтез родопсина, который принимает исходную конформацию.

При недостаточности витамина А характерным является поражение эпителиальных тканей: кожи (фолликулярный гиперкератоз слизистых оболочек кишечника (вплоть до развития язв), бронхов (частые бронхиты), мочеполовой системы (легкое инфицирование). Витамин-А-дефицитные дерматиты сопровождаются патологической пролиферацией, кератинизацией и слущиванием эпителия. Нарушение эпителия слезных каналов может приводить к их закупорке и уменьшению смачивания роговицы глаза слезной жидкостью — она высыхает (ксерофтальмия) и размягчается (кератомаляция) с образованием язв и «бельма». Поражение роговицы может развиваться очень быстро, так как нарушение защитных свойств эпителия приводит к присоединению вторичной инфекции.

Витамин А называют также витамином роста. Особенно отчетливо отставание в росте и гибель животного при недостатке ретинола прослеживаются у хищников, в организме которых не синтезируется этот витамин из каротинов.

Витамин D. Витамины группы D всасываются в организме подобно витамину А. В печени витамины подвергаются гидроксилированию микросомной системой оксигеназ, после чего переносятся током крови с помощью митохондриальных оксигеназ и затем с помощью специфического транспортного белка в почки. В почках осуществляется вторая реакция гидроксилирования с помощью митохондриальных оксигеназ. Эта реакция активируется паратиреоидным гормоном, секретируемым паращитовидной железой. (Когда уровень кальция в крови снижается, в реакциях гидроксилирования принимает участие витамин С.)

Витамин D_3 накапливается в жировой ткани. Выводится главным образом с калом в неизмененном или окисленном виде, а также в виде конъюгатов.

Участвуя в обеспечении организма кальцием, витамин D оказывается необходимым и для всех процессов, связанных с кальцием (рис. 191).

В дальнейшем оказалось, что эти функции витамин D выполняет не в том виде, в каком он присутствует в рыбьем жире или образуется в коже под действием солнечного света. Попав в организм, этот витамин подвергается многообразным и сложным превращениям с образованием так называемых активных метаболитов или активных форм. Важнейшая из них — образующийся в почках 1,25-дигидроксивитамин D, или кальцитриол, который представляет собой гормон, играющий ключевую роль в регуляции обмена кальция в организме.

Витамин D_3 рассматривают как прогормон, так как он превращается в $1,25(OH)_2$-D_3, действующий аналогично стероидным гормонам. Так, проникая в клетки-мишени, он связывается с бел-

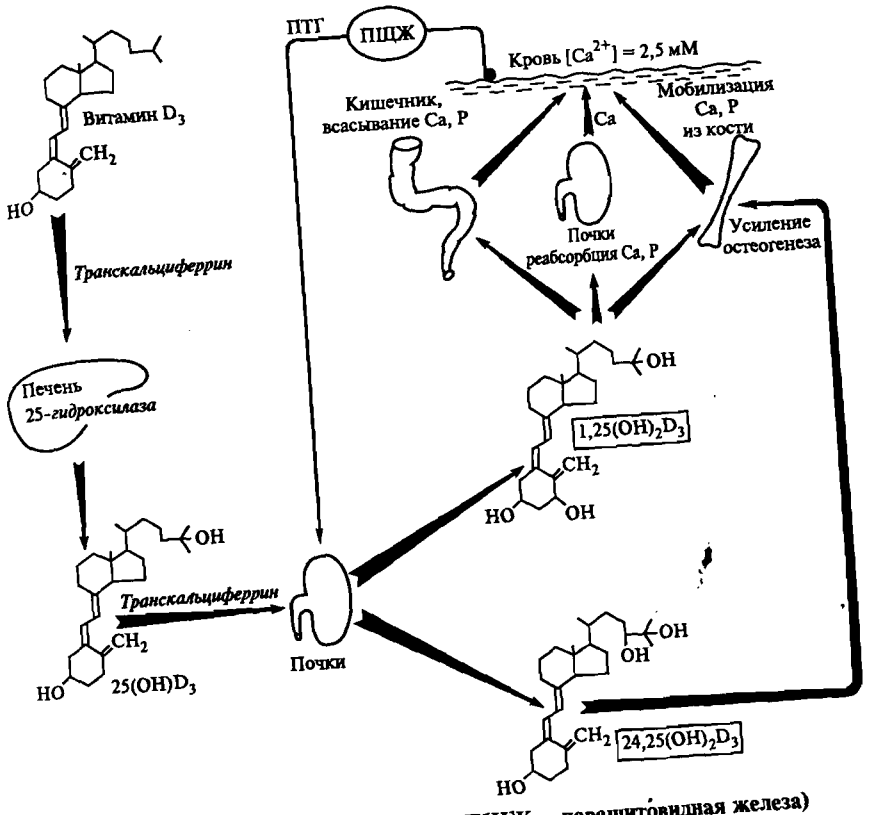


Рис. 191. Метаболизм витамина D (ПЩЖ — паращитовидная железа)

ковыми рецепторами, которые мигрируют в ядро клетки. В энтероцитах этот гормон-рецепторный комплекс стимулирует транскрипцию и-РНК, несущую информацию на синтез белка-переносчика ионов кальция. Предполагают, что он отвечает за синтез Ca^{2+}-АТФ-азы в разных клетках. В костной ткани $1,25(OH)_2$-D_3 стимулирует процесс деминерализации. В почках активация витамином $1,25(OH)_2$-D_3 кальциевой АТФ-азы мембран почечных канальцев приводит к увеличению реабсорбции ионов кальция; возрастает и реабсорбция фосфатов. Кальцитриол принимает участие в регуляции роста и дифференцировке клеток костного мозга. Он обладает антиоксидантным и антиканцерогенным действием.

Витамин Е. Поступает в желудочно-кишечный тракт в составе масел, которые, гидролизуясь под действием липаз и эстераз, освобождают витамин. Затем он всасывается и в составе хиломикронов поступает в лимфатическую систему и кровяное русло. В печени витамин Е связывается с токоферолсвязывающими белками,

при этом наибольшим сродством обладает RRR-α-токоферол (другие токоферолы выделяются из печени с желчными кислотами). Эти белки передают витамин в кровь. В плазме крови происходит обмен токоферолов. Обмен между фракциями липопротеинов и эритроцитами обеспечивает равновесие концентраций токоферола в крови. В тканях организма, в том числе в мозге, токоферолы концентрируются благодаря пассивной диффузии.

Не всосавшиеся в кишечнике токоферолы выводятся с калом. Продукты метаболизма витамина — токофериновая кислота и ее водорастворимые глюкурониды — выводятся с мочой.

Биохимические функции витамина Е многообразны. Витамин Е — универсальный протектор клеточных мембран от окислительного повреждения. Он содержится в основном в липопротеиновых мембранах клеток и субклеточных органелл и, действуя как «ловушка свободных радикалов», препятствует контакту кислорода с ненасыщенными липидами мембран, защищая их от перекисной деструкции: за счет отщепления атома Н от гидроксила хроманового ядра витамин Е взаимодействует со свободными радикалами кислорода ($O_2^{\bullet}$, $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$), а также свободными радикалами жирных кислот ($RO^{\bullet}$, $RO_2^{\bullet}$) и их пероксидами (рис. 192).

Мембраностабилизирующее действие витамина проявляется и в его способности защищать от окисления SH-группы мембранных белков. Витамин Е совместно с аскорбатом способствует включению селена в состав активного центра глутатионпероксидазы, стимулируя ферментативную антиоксидантную защиту.

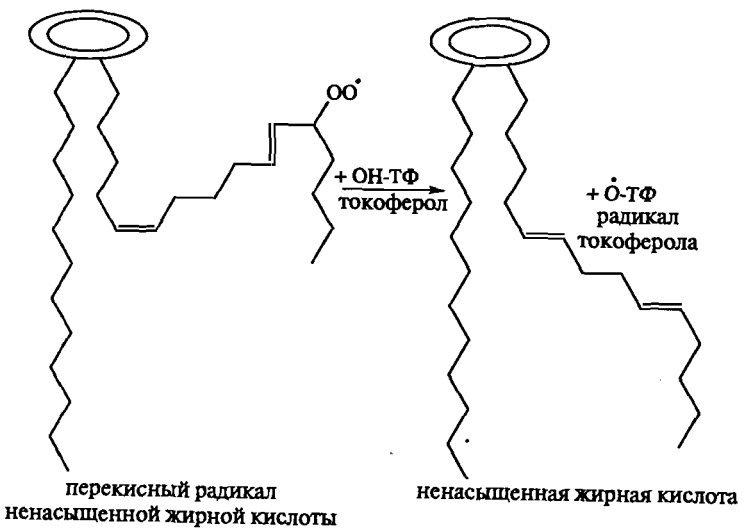


Рис. 192. Схема биохимических функций витамина Е

Витамин Е — не только антиоксидант, но и антигипоксант. Вследствие мембраностабилизирующего эффекта витамина Е в митохондриях увеличивается сопряженность окислительного фосфорилирования, образования АТФ и креатинфосфата. Он контролирует биосинтез коэнзима Q (убихинона) — компонента дыхательной цепи и главного антиоксиданта митохондрий, а также синтез нуклеиновых кислот, гема, микросомных цитохромов и других гемсодержащих белков. Обладает способностью угнетать активность фосфолипазы лизосом, приводит к выходу в цитозоль протеолитических ферментов, которые повреждают клетку. Витамин Е — эффективный иммуномодулятор, способствующий укреплению иммунозащитных сил организма.

Недостаточность токоферола — весьма распространенное явление, особенно у людей, проживающих на загрязненных радионуклидами территориях, а также подвергающихся воздействию химических токсикантов. Глубокий авитаминоз проявляется редко, преимущественно у недоношенных детей (гемолитическая анемия).

При Е-витаминной недостаточности наблюдается частичный гемолиз эритроцитов, в них снижается активность ферментов антиоксидантной защиты. Проявления симптомов недостаточности витамина Е разнообразны: мышечная дистрофия, бесплодие, некроз печени, размягчение участков мозга.

Витамин Е нетоксичен при значительных и длительных превышениях его дозировки. Его избыток выводится из организма с желчью.

Витамин К. Витамин К (нафтохиноны) в организме всасывается аналогично всем жирорастворимым витаминам. В плазме крови он связывается с альбуминами. Накапливается в печени, селезенке и сердце. В тканях образуется активная форма витамина — менахинон-6 (содержит шесть изопреноидных единиц). Конечные продукты обмена выводятся с мочой.

Единственная известная биологическая функция витамина К связана с тем, что он входит в структуру γ-глутаматкарбоксилазы в качестве кофермента. Как показано на рис. 193, в процессе карбоксилирования глутаминовой кислоты образуется γ-карбоксиглутаминовая кислота.

При взаимодействии восстановленной формы витамина К-H_2 с γ-глутаматкарбоксилазой в присутствии кислорода образуется сильное основание (алкоксид), способное отщеплять от γ-С атома глутаминовой кислоты водород, на место которого присоединяется CO_2, при этом образуется γ-карбоксиглутаминовая кислота. В ходе реакции появляются короткоживущие и высокотоксичные промежуточные соединения (свободные радикалы витамина К), которые превращаются в нетоксичный эпоксид витамина К в присутствии глутамата. Эпоксид витамина К снова восстанавливается в витамин К-H_2 с помощью ферментов редуктаз. Дефицит глута-

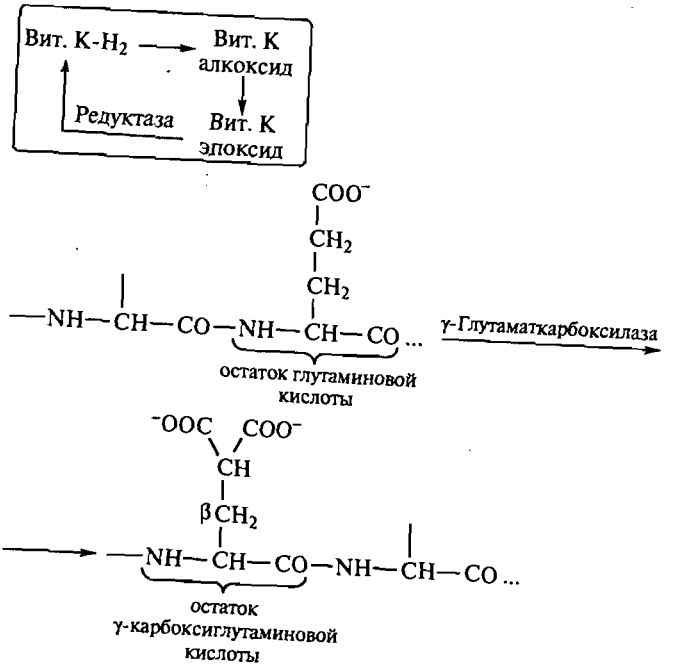


Рис. 193. Схема образования γ-карбоксикислоты с участием витамина К и глутаминовой кислоты

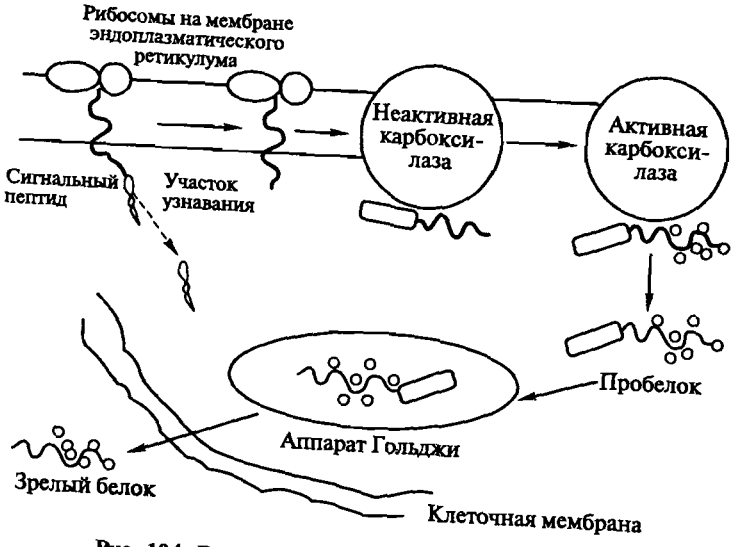


Рис. 194. Биосинтез витамин-К-зависимых белков

миновой кислоты в клетке затрудняет обезвреживание токсичных свободных радикалов витамина К.

γ-Карбоксиглутаминовая кислота необходима для функционирования кальцийсвязывающих белков: факторов свертывающей системы крови и протромбина; регуляторных белков; белков минерализации костной ткани; белковых активаторов роста гладкомышечных клеток; некоторых сократительных белков и нейротоксинов (например, компонентов яда улитки).

Общей особенностью всех витамин-К-зависимых белков является формирование белковой сетки, образованной γ-карбоксиглутаминовой кислотой, связанной с кальцием. Такая сеть впервые была описана для протромбина, который в присутствии Ca^{2+} связывается с биомембраной, что является необходимым условием для реализации процесса свертывания крови.

Схема биосинтеза витамин-К-зависимых белков представлена на рис. 194. При этом витамин-К-зависимые белки синтезируются в эндоплазматическом ретикулуме в виде белков-предшественников, содержащих сигнальный участок и «участок узнавания» для γ-карбоксилирования. После отщепления сигнального пептида белок с помощью «участка узнавания» связывается с витамин-К-зависимой карбоксилазой, локализующейся в мембранах эндоплазматического ретикулума. В результате этого связывания γ-карбоксиглутаматкарбоксилаза переходит из неактивного состояния в активное и начинает осуществлять каталитическое превращение остатка глутаминовой кислоты в γ-карбоксиглутаминовую кислоту в витамин-К-зависимом белке. Карбоксилированное производное белка перемещается в сетчатый аппарат Гольджи, где расщепляется, и зрелая белковая молекула секретируется клеткой в межклеточное пространство.

Признаком недостаточности витамина К является повышенная кровоточивость, особенно при травмах. У взрослых гиповитаминоз К встречается редко, так как витамин К широко распространен в пищевых продуктах. Кроме того, он синтезируется микрофлорой кишечника. У новорожденных недостаточность витамина К — явление нередкое из-за низкого его содержания в материнском молоке и недостаточно сформированной микрофлоры кишечника. Гиповитаминозы могут также развиваться при нарушении выделения желчи, при панкреатитах, дисбактериозах кишечника и некоторых других заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

В связи с участием витамина К в остеосинтезе предполагают, что недостаток витамина К приводит к развитию остеопороза (истончение структуры кости).

Гипервитаминоз не описан.

Витамин B_1 (тиамин). Тиаминдифосфат входит в качестве кофермента в состав важнейших ферментов углеводного, энергетического обмена. Потребность в энергии — первейшая потребность всякого живого существа. Без постоянного производства и потреб-

ления энергии не может быть осуществлена ни одна биологическая функция организма.

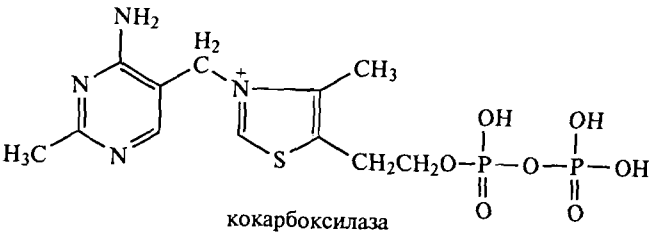
Каталитический активный центр — карбанион (относительно кислый углерод между серой и азотом).

В желудочно-кишечном тракте различные формы витамина гидролизуются с образованием тиамина. Бóльшая часть тиамина всасывается в тонком кишечнике с помощью специфического механизма активного транспорта, остальное его количество расщепляется тиаминазой кишечных бактерий.

С током крови тиамин попадает в печень, где фосфорилируется, а затем разносится к органам и тканям:

$$\text{АТФ} + \text{Тиамин} \xrightarrow{\text{ТПФ-киназа}} \text{Тиаминпирофосфат} + \text{АМФ}$$

В органах и тканях существует в виде свободного тиамина, а также его растворимых эфиров: тиаминмонофосфата (ТМФ), тиаминдифосфата (ТДФ) [синонимы — тиаминпирофосфат (ТПФ), кокарбоксилаза] и тиаминтрифосфата (ТТФ):



кокарбоксилаза

ТТФ синтезируется в митохондриях с помощью фермента ТПФ-АТФ-фосфотрансферазы:

$$\text{ТПФ} + \text{АТФ} \xrightarrow{\text{Трансфераза}} \text{ТТФ} + \text{АМФ}$$

Основной коферментной формой (60—80 % от общего внутриклеточного количества) является ТПФ. Он играет важную роль в метаболизме нервной ткани. При недостатке развивается некротизирующая энцефалопатия. После распада фермента тиамин выделяется с мочой.

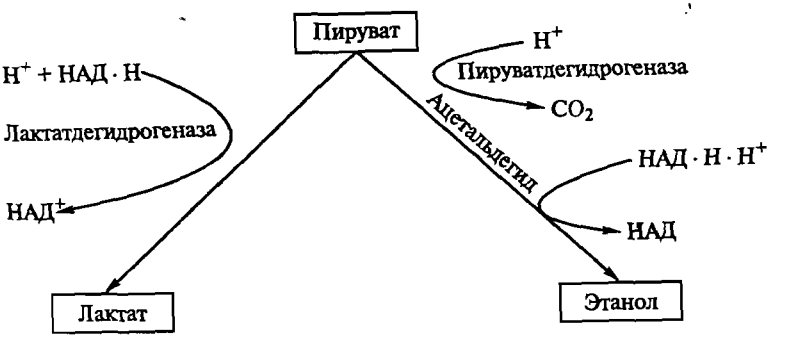
Витамин B_1 в форме ТПФ — составная часть ферментов, катализирующих реакции прямого и окислительного декарбоксилирования кетокислот.

Зависящие от витамина B_1 ферменты, содержащие в своем активном каталитическом центре тиаминдифосфат, «работают» на промежуточных этапах энергетического обмена. Они обеспечивают окисление и использование энергии остатков уксусной и пировиноградной кислот, образующихся в ходе окислительного расщепления углеводов, прежде всего глюкозы и жиров. Недостаточное обеспечение организма энергией — одна из причин мышеч-

ной и сердечной слабости при дефиците витамина B_1, столь ярко проявляющихся у больных «бери-бери».

При самом активном участии витамина B_1 синтезируется ацетилхолин — вещество, играющее чрезвычайно важную роль в передаче нервного импульса. Вот почему в картине авитаминоза B_1 ведущее место занимают симптомы, свидетельствующие о нарушении функций нервной системы. К таким симптомам относятся изменения настроения, кожной чувствительности, расстройства сна, памяти, параличи, судороги. Другие последствия B_1-авитаминоза — тяжелые нарушения деятельности сердца, органов пищеварения, общее истощение организма (кахексия).

Механизм действия тиамина в составе коферментов при прямом и окислительном декарбоксилировании кетокислот достаточно хорошо описан. Показано, что в реакции прямого декарбоксилирования, например пировиноградной кислоты (ПВК), протекающего с помощью пируватдекарбоксилазы, образуется ацетальдегид, который под воздействием алкогольдегидрогеназы превращается в этанол, или под действием лактатдегидрогеназы из пирувата образуется лактат. Такие процессы активно протекают в дрожжах:



При окислительном декарбоксилировании реакцию катализирует пируватдегидрогеназа, в состав которой входит несколько структурно связанных ферментных белков и коферментов.

Она протекает идентично реакции прямого декарбоксилирования, катализируемого пируватдекарбоксилазой, но отличается тем, что в начальной стадии не образуется ацетальдегид, а гидроксиэтильная группа переносится к следующему ферменту в мультиферментной структуре пируватдегидрогеназного комплекса. Такое декарбоксилирование ПВК является одной из ключевых реакций в обмене углеводов. Реакции такого типа имеют важное значение при окислении углеводов в цикле Кребса, а также в утилизации аминокислот (продукты дезаминирования валина, изолейцина и лейцина) и белков.

Витамин B_1 в составе транскетолазы участвует в окислительных процессах углеводов по пентозофосфатному пути.

Тиамин выполняет и некоферментные функции. Полагают, что он участвует в кроветворении. Однако в деталях механизм не выяснен.

Гиповитаминоз на ранних стадиях проявляется в виде потери аппетита, тошноты, неврологических расстройств, забывчивости, слабости сердечной мышцы, тахикардии. Недостаток в пище тиамина вызывает значительное накопление ПВК и α-кетоглутаровой кислоты, снижение специфических ферментов в крови и тканях. Недостаточность связана с нарушением структуры и функции митохондрий; тяжелая форма — заболевание «бери-бери».

Особая чувствительность нервной ткани к недостатку тиамина объясняется тем, что коферментная форма этого витамина абсолютно необходима нервным клеткам для усвоения глюкозы, которая является для них почти единственным источником энергии.

Питание преимущественно углеводной пищей (белый хлеб, сладости) приводит к повышенной потребности в тиамине и поэтому вторичной тиаминовой недостаточности.

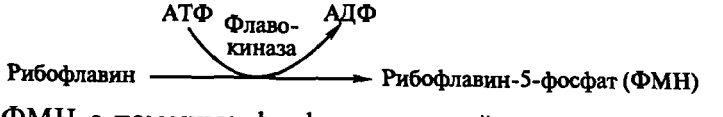
Давно известно, что у алкоголиков наблюдаются расстройства нервной системы и, в частности, явления полиневрита, сходные с таковыми при «бери-бери», что опять-таки связано с ухудшением питания и нарушением усвоения организмом витамина B_1. Такие алкогольные полиневриты поддаются лечению препаратами тиамина и, разумеется, полным отказом от употребления алкоголя.

Витамин B_2 (рибофлавин). Наряду с тиамином в состав ферментов, участвующих в биологическом окислении углеводов, жиров и белков, принимают участие ферменты, в состав которых входит витамин B_2. Рибофлавин получил свое название за золотисто-желтую окраску (от лат. *flavus* — желтый). Именно рибофлавину обязана молочная сыворотка своим желтоватым цветом.

В пище B_2 находится преимущественно в составе своих коферментных форм, связанных с белками, — флавопротеинов. Под влиянием пищеварительных ферментов комплекс разрушается и B_2 всасывается в тонком кишечнике.

В энтероцитах рибофлавин фосфорилируется до ФМН (флавинмононуклеотида) и ФАД (флавинадениндинуклеотида) по схеме:

1) S—OH-группа боковой цепи рибитола фосфорилируется флавокиназой с образованием ФМН:



2) ФМН с помощью фосфатных связей соединяется с аденозинмонофосфатом при участии фермента пирофосфорилазы:



Аналогичные реакции протекают в клетках крови, печени и других тканях.

ФМН и ФАД — коферменты оксидаз, переносящих электроны и H^+ с окисленного субстрата на кислород (например, ферменты, участвующие в распаде аминокислот, нуклеотидов, биогенных аминов). Они также являются промежуточными переносчиками электронов и протонов в дыхательной цепи, участвуют в окислительном декарбоксилировании кетокислот и процессах цикла Кребса, реакциях окисления жирных кислот в митохондриях (кофермент ацил-КоА-дегидрогеназы).

При гиповитаминозах B_2 проявляется слабость, повышенная утомляемость и склонность к простудным заболеваниям. Наблюдаются воспалительные процессы в слизистых оболочках, повышенное шелушение в эпителии кожи, особенно на лице. Роговица глаза прорастает сосудами и затем мутнеет. Возникает катаракта. Хронический дефицит приводит к раку пищевода и других органов.

Рибофлавин содержится почти во всех животных тканях и растениях, а также дрожжах (см. табл. 94).

Витамин B_3 (пантотеновая кислота, ПК). Производное пантотеновой кислоты — пантенол — эффективно всасывается не только при энтеральном питании, но и при накожном нанесении, в связи с чем широко применяется в дерматологии.

Всасываясь на протяжении тонкого кишечника и в толстой кишке в зависимости от концентрации путем простой диффузии или активного транспорта, ПК с током крови поступает в ткани.

Коферментными формами витамина B_3, образующимися в цитоплазме клеток, являются 4′-фосфопантетеин, дефосфо-КоА и КоА-SH. Схема их синтеза представлена на рис. 195.

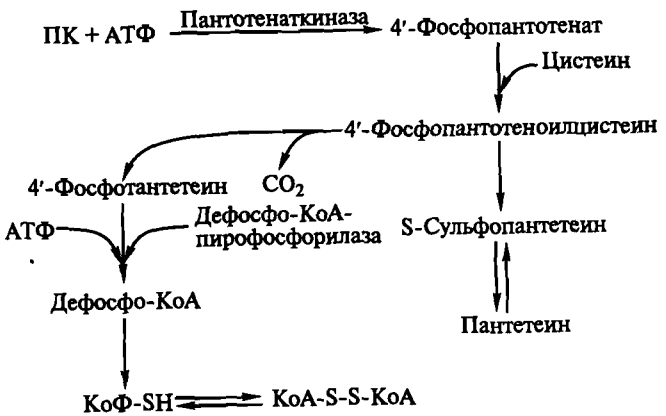


Рис. 195. Схема синтеза коферментных форм витамина B_3

Основным продуктом распада коферментных форм витамина является пантотеновая кислота, которая выводится из организма преимущественно с мочой, часть продуктов — с калом.

Биохимические функции — важная роль коферментных форм в ключевых реакциях метаболизма, а также способность производных витамина, таких как S-сульфопантетеин, поддерживать рост бифидобактерий — важного компонента биоценоза кишечника.

Фосфопантетеин является активной субъединицей ацилпереносящего белка (в синтезе жирных кислот), а также дефосфо-КоА-кофермента цитратлиазы и N-ацетилтрансферазы.

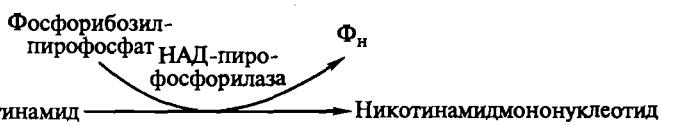
КоА-SH — главный кофермент клетки: с его участием протекают многочисленные реакции метаболизма, например активирование ацетата (образование ацетил-КоА—CH_3CO-S-КоА) — начало реакций главного метаболического пути клетки — цикла трикарбоновых кислот (ЦТК); путем ацетилирования биогенных аминов и чужеродных соединений он участвует в реакциях обезвреживания; используется для синтеза липидов и служит источником энергии; осуществляет окислительное декарбоксилирование кетокислот. При этом образуется сукцинил-КоА, используемый в реакциях синтеза гема гемоглобина и простетической группы цитохромов.

Недостаточность пантотеновой кислоты практически не встречается, так как она синтезируется микрофлорой кишечника. Вторичная недостаточность витамина развивается при многих хронических заболеваниях, длительном применении биуретиков и алкоголизме. Гипервитаминоз не описан, токсическое действие после введения препаратов витамина не установлено.

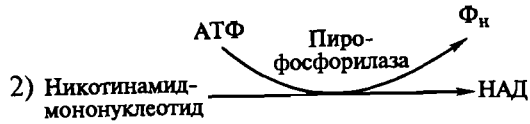
Витамин РР (B_5, никотиновая кислота, никотинамид, ниацин). Никотиновая кислота является пиридин-3-карбоновой кислотой, никотинамид — ее амидом. Оба соединения легко превращаются друг в друга и поэтому обладают одинаковой витаминной активностью.

Поступающий с пищей витамин РР быстро всасывается в желудке и кишечнике в основном простой диффузией. С током крови никотиновая кислота легко попадает в печень и другие органы, несколько медленнее проникает в них никотинамид. В тканях оба соединения преимущественно используются для синтеза коферментных форм — НАД (никотинамидадениндинуклеотид) и НАДФ (никотинамидадениндинуклеотидфосфат). Коферменты не проникают через мембраны.

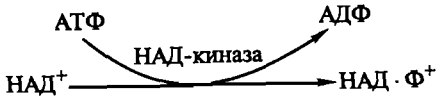
Биосинтез НАД осуществляется в два этапа. Первый протекает в цитоплазме с помощью фермента никотинмононуклеотид-пирофосфорилазы по схеме:



Вторая стадия протекает с участием АТФ:



В митохондриях также может осуществляться синтез кофермента по схеме



При этом НАД · Ф образуется из НАД в цитоплазме клетки.

Часть никотинамидных коферментов синтезируется из триптофана.

Практически весь имеющийся в клетках и жидких средах витамин РР представлен в виде никотинамида, включенного в состав НАД и НАД · Ф. Действие витамина связано с функциями и ролью этих коферментов: в качестве дегидрогеназ он участвует в реакциях окисления глюкозы, жирных кислот, глицерина, аминокислот (в том числе в цикле Кребса); переносит протоны и электроны в дыхательной цепи митохондрий; осуществляет реакции синтеза и репарации ДНК, превращения белков хроматина; является донором водорода в реакции синтеза жирных кислот, холестерина, стероидных гормонов и др.; участвует в детоксикации антибиотиков и других чужеродных веществ; в реакциях энергетического обмена и новообразования глюкозы (глюконеогенеза). Никотинамид и его производные участвуют в процессе метилирования т-РНК и белков.

Характерным признаком недостаточности являются дерматит, диарея, деменция (симптомокомплекс «три Д»). Так проявляется заболевание пеллагра (от итал. *pell agra* — шершавая кожа). В основе заболевания лежит нарушение пролиферативной активности и энергетики клеток.

Дерматит отмечается на открытых участках кожи, которая покрывается пигментными пятнами и шелушится. Язык становится ярко-красным, утолщается, на нем появляются трещины. Слизистые оболочки полости рта и кишечника воспаляются, затем изъязвляются. Расстройство пищеварения проявляется тошнотой, отсутствием аппетита, болями в животе, поносами. Нарушается функция периферических нервов и центральной нервной системы. Появляются головные боли и головокружения. Апатия сменяется депрессией, развиваются психозы, психоневрозы, галлюцинации.

Симптомы пеллагры чаще наблюдаются у лиц с недостатками белка в диете, что связано с оптимальной дозой аминокислоты

триптофана, витамина B_6 и других
ниацина веществ в животных белках

Данные о способностях ниацина
ствуют, гипервитаминозы не описаны

Витамин B_6 (пиридоксин). Всосавш
формы витамина с током крови раз
в клетки, фосфорилируются с участи
Коферментные функции выполня
производных пиридоксина: пиридо
нофосфат.

Распад коферментов осуществля
ния и окисления в тканях. Основ
является 4-пиридоксиловая кислот
мочой.

Витамин B_6 часто называют «ко
вместе с тем его коферментные форм
лизируемых почти всеми классами ф
всех пиридоксальфосфатзависимых
образуются шиффовы основания ме
ментом, при этом нитрофильный азо
ствует как своеобразный электронны
аминокислоты и стабилизируя интер
чи неустойчивыми, шиффовы основ
дифицируются в процессах трансами
вания, изомеризации и во многих др
цепи аминокислот.

Витамин B_6 в качестве кофермента
ных ферментов: аминотрансфераз, де
нокислот, иодтирозинов и иодтирони
биосинтезе гема гемоглобина и дру
принимающих участие в синтезе вит
синтезе цистеина из цистатиона. Он
биосинтеза сфинголипидов.

Витамин B_6 характеризуется исклю
ром биологического действия, прим
белкового, углеводного и липидного
биогенных аминов, гормонов щитови
химически активных соединений. Пи
в процессе активного транспорта не
мембраны, ему присуща функция регу
состояния гликогенфосфорилазы, ос
когена.

Гиповитаминозы B_6 проявляются в
и судорог. Отмечается также развитие
тита, стоматита и глоссита. Чаще всего
точность наблюдается у маленьких
вскармливании стерилизованным мо

обходимых для биосинтеза

капливаться в тканях отсут-

ь в тонком кишечнике, все
ятся к тканям и, проникая
АТФ и пиридоксалькиназ.
два фосфорилированных
льфосфат и пиридоксами-

путем дефосфорилирова-
м продуктом катаболизма
которая экскретируется с

ем обмена аминокислот»;
частвуют в реакциях, ката-
ментов. Механизм действия
ментов сходен: 1) вначале
аминокислотой и кофер-
иридинового кольца дей-
сток, уводя электроны от
иат — карбанион; 2) будуи-
ия (альдимины) далее мо-
рования, декарбоксилиро-
их превращениях боковой

ходит в состав разнообраз-
боксилаз, изомераз, ами-
в, синтаз, участвующих в
гемсодержащих белков,
ина PP из триптофана и
же участвует в реакциях

ительно широким спект-
ая участие в регуляции
енов, биосинтезе гема и
ой железы и других био-
доксальфосфат участвует
орых аминокислот через
тора конформационного
ествляющей распад гли-

де гипохромной анемии
хого себорейного дерма-
иридоксиновая недоста-
ей при искусственном
ом, у беременных при

токсикозах, а также у взрослых при длительном лечении противотуберкулезным препаратом изоплазидом.

При изучении гипервитаминоза B_6 установлено отсутствие какого-либо побочного действия при длительном приеме высоких доз витамина.

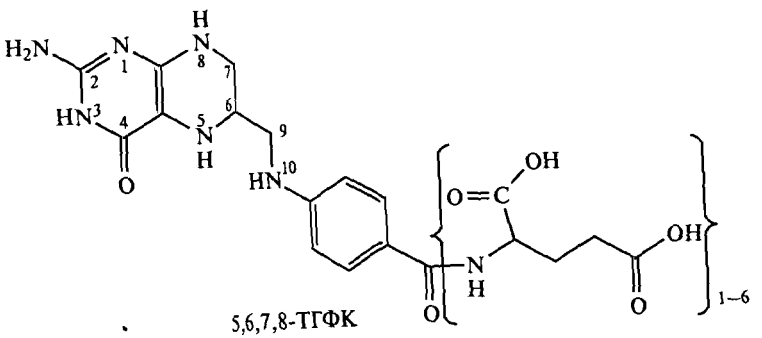
Витамином B_6 богаты бобовые, зерновые культуры, мясные продукты, рыба, картофель. Он синтезируется кишечной микрофлорой, частично покрывая потребность организма в этом витамине.

Витамин B_9 (B_c, фолацин, фолиевая кислота). Витамин состоит из трех компонентов: гетероциклического остатка птеридина, *пара*-аминобензойной кислоты (ПАБК), которая может самостоятельно регулировать рост многих бактерий, и глутаминовой кислоты. Удовлетворение потребности в фолацине полностью зависит от его поступления с пищей.

Фолиевая кислота малорастворима в воде и органических растворителях, но хорошо в щелочных растворах. Разрушается под действием света, при обработке и консервировании овощей.

Витамин B_9, всасываясь в тонком кишечнике, восстанавливается в энтероцитах до тетрагидрофолиевой кислоты (ТГФК) и N^5-метил-ТГФК. В крови основное количество витамина входит в состав эритроцитов. Депонируется он в печени, почках и слизистой оболочке кишечника.

В клетках организма фолиевая кислота восстанавливается в активную форму (ТГФК) с помощью НАДФН · H^+-зависимых ферментов: фолатредуктазы и дегидрофолатредуктазы. Ниже приведена структура ТГФК в конъюгированной форме (с *n* остатками глутаминовой кислоты):



5,6,7,8-ТГФК

Оба фермента нуждаются в антиоксидантной защите. Эту функцию выполняет витамин С.

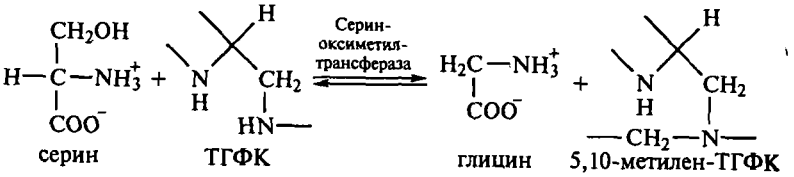
Для лечения ряда заболеваний применяются конкурентные аналоги фолата. Например, в онкологической практике с целью угнетения размножения раковых клеток применяются препараты аминоптерина и метотрексата.

Избыток фолацина выводится через органы выделения.

Коферментная форма фолиевой кислоты — ТГФК — необходима для мобилизации и использования в реакциях метаболизма одноуглеродных функциональных групп: метильной ($-CH_3$), метиленовой ($-CH_2-$), метенильной ($-CH=$), формильной ($-CHO$) и формиминогруппы ($-CH=NH$).

ТГФК может приобрести одноуглеродную единицу из различных источников. Например, 5-формимино-ТГФК может образовываться при распаде гистидина. Однако более типичной является активация одноуглеродных групп из серина (а), который далее трансформируется в митохондриях витамин-B_6-зависимой системой ферментов (б):

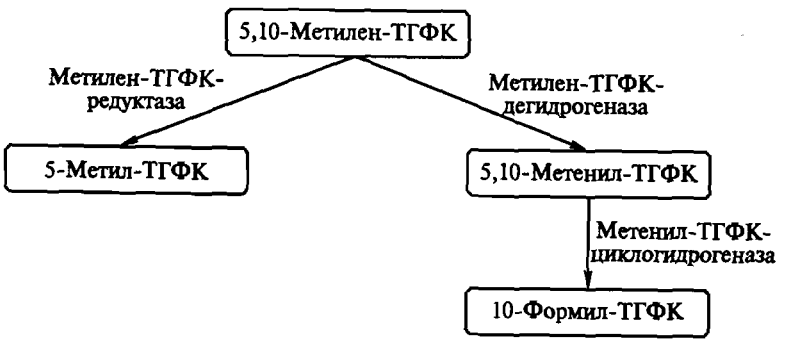
а)



б) Глицин + ТГФК + НАД$^+$ → 5,10-метилен-ТГФК + CO_2 + + NH_3 + НАДН · H^+

Помимо основного своего значения — образования одноуглеродного метиленового фрагмента, эти две реакции служат как для синтеза глицина (реакция а), так и для его распада (реакция б).

Метиленовая группа в составе 5,10-метилен-ТГФК может превращаться в другие одноуглеродные фрагменты:



Наиболее важными реакциями, протекающими с участием одноуглеродных фрагментов, являются: синтез пуриновых нуклеотидов, синтез метионина, метаболизм таких аминокислот, как серин, глицин и метионин.

При фолатных гиповитаминозах наблюдаются глубокие нарушения в организме. Основным клиническим проявлением недостатка фолиевой кислоты является заболевание анемией. В крови появляются большие незрелые кроветворные клетки — мегалобласты. Снижается количество эритроцитов и гемоглобина в крови, характерно появление многоядерных лейкоцитов с большим числом тяжей между сегментами ядер. Клетки костного мозга характеризуются высокой скоростью деления.

При недостаточности фолатов отмечаются слабость, головная боль, обмороки, бледность кожи, красный язык, диарея. Развивается раздражительность, враждебность, нарушается память, проявляется паранойя.

Особое значение приобретает достаточная обеспеченность фолиевой кислотой в ранние сроки беременности, даже кратковременный дефицит этого витамина приводит к появлению врожденных уродств у детей, нарушению умственного и психического развития. Установлено, что дефицит фолата является причиной ненормально высокого уровня урацила в ДНК. Этот феномен ведет к хромосомным поломкам и, как следствие, к появлению врожденных пороков развития.

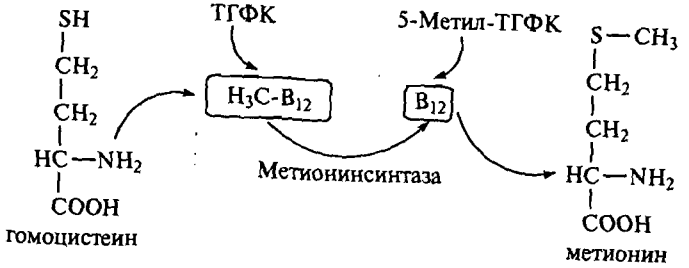
Гипервитаминозы не описаны.

Витамина много в лиственных овощах, например в шпинате. Он содержится в салате, капусте, томатах, землянике. Богаты им печень и мясо, яичный желток.

Витамин B_{12} (кобаламин). Витамин B_{12} получил название *кобаламин* из-за присутствия в молекуле витамина кобальта и амидного азота. Поступающий с пищей витамин B_{12} в желудочном соке связывается с вырабатываемым обкладочными клетками слизистой желудка белком — гликопротеином. Далее в подвздошной кишке этот комплекс взаимодействует со специфическими рецепторами мембран энтероцитов и всасывается путем эндоцитоза. Затем витамин выделяется в кровь воротной вены. А в некоторых случаях он может абсорбироваться в тонком кишечнике путем пассивной диффузии. Транспорт витамина в крови осуществляется двумя специфическими белками. В печени и почках оксикобаламин (с Co^+ связана группа OH) превращается в коферментные формы: метилкобаламин и дезоксиаденозилкобаламин. Коферментные формы с током крови разносятся ко всем тканям организма. Кобаламин выводится из организма с мочой.

В настоящее время известно около 15 различных B_{12}-регулируемых реакций, но только две из них протекают в клетках млекопитающих — синтез метионина из гомоцистеина и изомеризация D-метилмалонил-КоА в сукцинил-КоА.

В первой реакции участвует метил-B_{12}, являющийся коферментом метионинсинтазы, и обеспечивает образование метионина по схеме



Описанная реакция служит примером тесной взаимосвязи между двумя витаминами — фолиевой кислотой и кобаламином. Неудивительно сходство симптомов заболевания при дефиците какого-либо из них.

Установлен факт существования тесной связи между дефицитом фолата и увеличением степени риска инфаркта миокарда. Предполагается, что гомоцистеин является метаболитом, ответственным за повреждение сердца, хотя механизм его токсического действия неизвестен.

Вторая реакция обеспечивает образование другой коферментной формы витамина (дезоксиаденозил-B_{12}). Кофермент входит в состав метилмалонил-КоА-мутазы. Особенностями катализа этого фермента является образование свободнорадикальных промежуточных продуктов реакции и изменение валентности кобальта.

Эта реакция является весьма важной в метаболизме пропионовой кислоты, которая образуется в форме пропионил-КоА, при окислении жирных кислот с нечетным числом атомов углерода, боковой цепи холестерина, окислительном распаде аминокислот — изолейцина, метионина и серина. Недостаточность кобаламинов возникает вследствие низкого содержания их в пище при вегетарианской диете и тем более при голодании. Особое значение имеет нарушение всасывания витамина при гастритах с пониженной кислотностью, оперативном удалении желудка или подвздошной кишки.

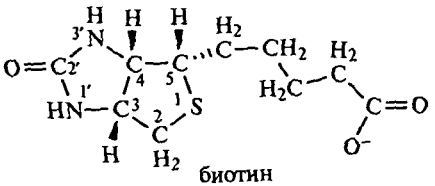
Гиповитаминоз проявляется разновидностями злокачественной анемии. Нарушения кроветворной функции аналогичны наблюдаемым при недостатке фолиевой кислоты. Поражается спинной мозг, отмечаются изменения в периферической нервной системе и в головном мозге. Возникают ощущение онемения кистей и стоп, неустойчивость походки, ослабление памяти.

Введение витамина в дозе, даже тысячекратной по сравнению с физиологической, не оказывало токсического эффекта. Гипервитаминоз не описан.

Синтез кобаламинов в природе осуществляется исключительно микроорганизмами. Животные и растительные клетки такой спо-

собностью не обладают. Основные пищевые источники витамина — печень, мясо, морские продукты (крабы, лососевые, сардины), молоко, яйца. У строгих вегетарианцев, исключающих из пищи не только мясные, но и молочные продукты, рано или поздно развивается B_{12}-дефицитная анемия.

Витамин Н (биотин). Молекула витамина Н состоит из имидазольного и тетрагидротиофенового колец, боковая цепь представлена валериановой кислотой. Атом $N_{1'}$ имидазольного кольца является местом карбоксилирования. Связываясь с ионом гидрокарбоната (HCO_3^-), биотин становится коферментом — карбоксибиотином.



биотин

Биотин способен образовывать с авидином — гликопротеином белка куриного яйца — прочный комплекс, который не может расщепляться пищеварительными ферментами. Поэтому при частом употреблении сырых яиц прекращается всасывание присутствующего в пище биотина. Способность молекул авидина и биотина специфически связываться друг с другом используется в некоторых методах очистки в биотехнологии.

С растительной пищей витамин Н поступает преимущественно в свободном состоянии. Биотин животной пищи освобождается гидролазами от связи с различными белками и в свободном виде всасывается в тонком кишечнике. В кровяном русле биотин переносится альбумином и аккумулируется главным образом в печени. В тканях биотин находится в виде карбоксибиотинил-ферментов: COO^--группа валериановой кислоты карбоксибиотина ковалентно присоединена карбамидной связью к ε-NH_2-группе лизина, входящего в состав активного центра биотинзависимого фермента.

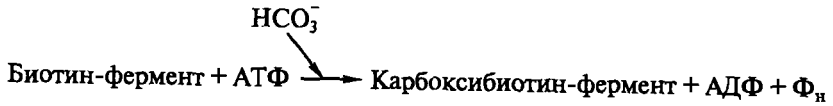
Выводится биотин в свободном виде с мочой и экскрементами, причем с последними его выводится больше, чем поступает с пищей. Объясняется это способностью микрофлоры кишечника синтезировать биотин.

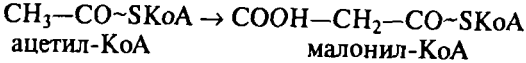
Витамин Н способствует усвоению ионов бикарбоната и активирует реакции карбоксилирования и транскарбоксилирования в составе, например, пируваткарбоксилазы по схеме

$$CH_3—CO—COOH + АТФ + HCO_3^- \rightarrow$$
$$\rightarrow COOH — CH_2 — CO — COOH + АДФ + Ф_н$$

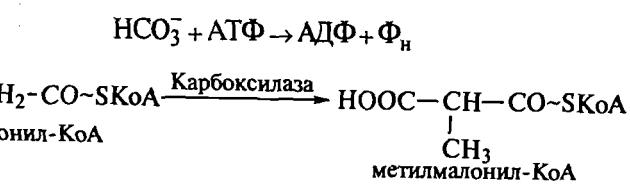
Пируваткарбоксилазная реакция является наиболее важной возмещающей (пополняющей) реакцией. Например, она восполняет запас оксалоацетата, необходимого для функционирования цикла Кребса. Пируваткарбоксилаза играет важную роль в митохондриальном новообразовании глюкозы (глюконеогенезе).

Биотин входит в состав ацетил-КоА-карбоксилазы — первого фермента в реакциях биосинтеза жирных кислот. Активная форма фермента представляет собой множество длинных мономерных нитей. В результате биокатализа образуется малонил-КоА по схеме





В составе пропионил-КоА-карбоксилазы биотин участвует в стереоспецифическом переносе активированной карбоксильной группы с образованием метилмалонила-КоА по схеме



Биотин в составе ферментов катализирует реакцию транскарбоксилирования, а именно превращение пирувата в оксалоацетат и обратно:

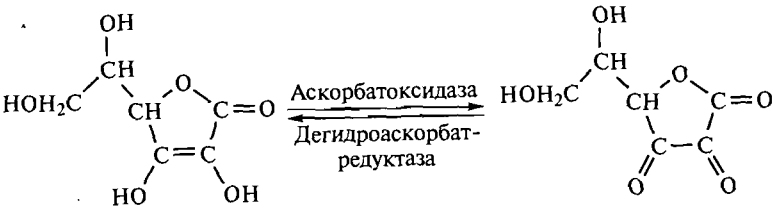


Биотиновый гиповитаминоз проявляется дерматитом, жирной себореей, алопецией (очаговое облысение), сонливостью, усталостью, часто — болью в суставах. Может возникать вследствие приема антибиотиков и цитостатиков. Гипервитаминоз не опасен.

Биотин синтезируется микрофлорой кишечника человека. Витамином Н богаты бобовые, цветная капуста, грибы; из продуктов животного происхождения — печень, почки, молоко, яичный желток.

Витамин С (аскорбиновая кислота, антицинготный витамин). Молекула витамина С имеет два асимметрических атома углерода (C^4

и C^5) и четыре оптических изомера. Биологически активна только L-аскорбиновая кислота. Аскорбиновая кислота образует редокспару с дегидроаскорбиновой кислотой, сохраняющей витаминные свойства:



Аскорбиновая кислота всасывается путем простой диффузии на всем протяжении желудочно-кишечного тракта, но преимущественно это происходит в тонком кишечнике. В крови и тканях она связывается с различными высокомолекулярными соединениями белковой и небелковой природы. Дегидроаскорбиновая кислота, образующаяся в клетках из аскорбиновой кислоты под действием фермента аскорбатоксидазы, является неустойчивым соединением и легко окисляется в водной фазе с образованием 2,3-дикетогулоновой кислоты, которая уже не обладает витаминной активностью. Восстановление дегидроаскорбиновой кислоты в аскорбиновую осуществляется дегидроаскорбатредуктазой с участием глутатиона-SH. Конечными продуктами деградации витамина С являются щавелевая, треоновая, ксилоновая и ликсоновая кислоты. Аскорбат и продукты его распада экскретируются с мочой.

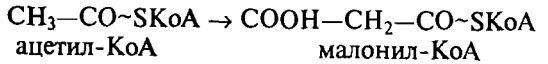
Витамин С занимает доминирующее положение во внеклеточной антиоксидантной защите, значительно превосходящее в этом отношении глутатион-SH. Он является также важнейшим внутриклеточным антиоксидантом. Антиоксидантная функция аскорбиновой кислоты объясняется ее способностью легко отдавать два атома водорода, используемых в реакциях обезвреживания свободных радикалов. В высоких концентрациях этот витамин «гасит» свободные радикалы кислорода. Важной функцией аскорбата является обезвреживание свободного радикала токоферола (витамина Е), благодаря чему предупреждается окислительная деструкция этого главного антиоксиданта клеточных мембран, который также необходим для образования активных форм фолиевой кислоты, защиты железа гемоглобина и оксигемоглобина от окисления, поддержания железа некоторых цитохромов в восстановленном состоянии.

Витамин С участвует во всасывании железа из кишечника, в высвобождении железа из связи его с транспортным белком крови — трансферрином, облегчая поступление этого металла в ткани. Он также включается в работу дыхательной цепи митохондрий, являясь донором электронов для цитохрома *c*.

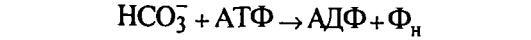
Пируваткарбоксилазная реакция является наиболее важной возмещающей (пополняющей) реакцией. Например, она восполняет запас оксалоацетата, необходимого для функционирования цикла Кребса. Пируваткарбоксилаза играет важную роль в митохондриальном новообразовании глюкозы (глюконеогенезе).

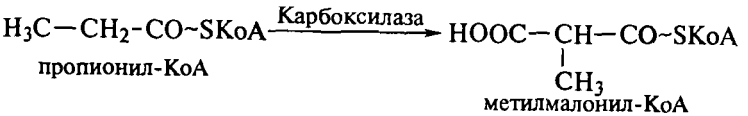
Биотин входит в состав ацетил-КоА-карбоксилазы — первого фермента в реакциях биосинтеза жирных кислот. Активная форма фермента представляет собой множество длинных мономерных нитей. В результате биокатализа образуется малонил-КоА по схеме



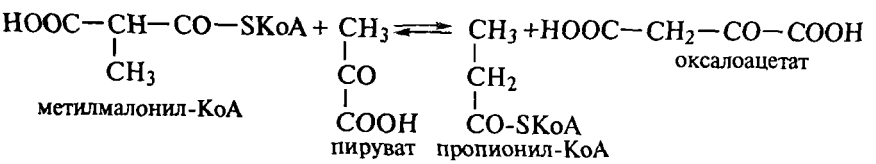


В составе пропионил-КоА-карбоксилазы биотин участвует в стереоспецифическом переносе активированной карбоксильной группы с образованием метилмалонила-КоА по схеме





Биотин в составе ферментов катализирует реакцию транскарбоксилирования, а именно превращение пирувата в оксалоацетат и обратно:

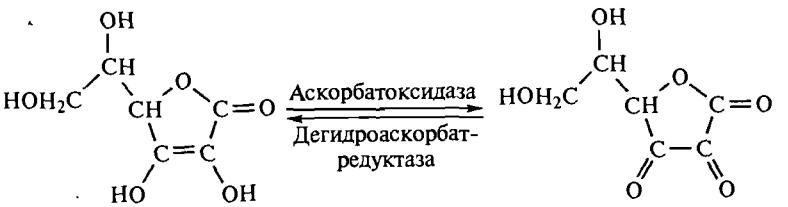


Биотиновый гиповитаминоз проявляется дерматитом, жирной себореей, алопецией (очаговое облысение), сонливостью, усталостью, часто — болью в суставах. Может возникать вследствие приема антибиотиков и цитостатиков. Гипервитаминоз не опасен.

Биотин синтезируется микрофлорой кишечника человека. Витамином Н богаты бобовые, цветная капуста, грибы; из продуктов животного происхождения — печень, почки, молоко, яичный желток.

Витамин С (аскорбиновая кислота, антицинготный витамин). Молекула витамина С имеет два асимметрических атома углерода (C^4

и C^5) и четыре оптических изомера. Биологически активна только L-аскорбиновая кислота. Аскорбиновая кислота образует редокспару с дегидроаскорбиновой кислотой, сохраняющей витаминные свойства:



Аскорбиновая кислота всасывается путем простой диффузии на всем протяжении желудочно-кишечного тракта, но преимущественно это происходит в тонком кишечнике. В крови и тканях она связывается с различными высокомолекулярными соединениями белковой и небелковой природы. Дегидроаскорбиновая кислота, образующаяся в клетках из аскорбиновой кислоты под действием фермента аскорбатоксидазы, является неустойчивым соединением и легко окисляется в водной фазе с образованием 2,3-дикетогулоновой кислоты, которая уже не обладает витаминной активностью. Восстановление дегидроаскорбиновой кислоты в аскорбиновую осуществляется дегидроаскорбатредуктазой с участием глутатиона-SH. Конечными продуктами деградации витамина С являются щавелевая, треоновая, ксилоновая и ликсоновая кислоты. Аскорбат и продукты его распада экскретируются с мочой.

Витамин С занимает доминирующее положение во внеклеточной антиоксидантной защите, значительно превосходящее в этом отношении глутатион-SH. Он является также важнейшим внутриклеточным антиоксидантом. Антиоксидантная функция аскорбиновой кислоты объясняется ее способностью легко отдавать два атома водорода, используемых в реакциях обезвреживания свободных радикалов. В высоких концентрациях этот витамин «гасит» свободные радикалы кислорода. Важной функцией аскорбата является обезвреживание свободного радикала токоферола (витамина Е), благодаря чему предупреждается окислительная деструкция этого главного антиоксиданта клеточных мембран, который также необходим для образования активных форм фолиевой кислоты, защиты железа гемоглобина и оксигемоглобина от окисления, поддержания железа некоторых цитохромов в восстановленном состоянии.

Витамин С участвует во всасывании железа из кишечника, в высвобождении железа из связи его с транспортным белком крови — трансферрином, облегчая поступление этого металла в ткани. Он также включается в работу дыхательной цепи митохондрий, являясь донором электронов для цитохрома *c*.

Аскорбат играет важную роль в реакциях гидроксилирования, например «незрелого» коллагена. В этой реакции α-кетоглутарат окисляется до сукцината и CO_2, один атом кислорода включается в сукцинат, а другой — в ОН-группу гидроксипролина, которая участвует в стабилизации структуры белка путем формирования водородных связей между цепями триплетной спирали зрелого коллагена. Витамин С нужен для образования гидроксилизина в коллагене, который служит участком связывания коллагена с полисахаридами; он участвует также в гидроксилировании триптофана, при биосинтезе гормонов корковой и мозговой части надпочечников, биосинтезе карнитина и др.

Витамин С активно участвует в обезвреживании токсинов, антибиотиков и других чужеродных для организма соединений. В составе оксигеназной системы микросом витамин С играет роль прооксиданта, обеспечивая образование свободных радикалов кислорода и стимулируя перекисное окисление липидов. Взаимодействие витамина С с ионами железа или меди дает мощный прооксидантный эффект в присутствии пероксида водорода.

Необходимо подчеркнуть, что прооксидантное действие витамина С приводит к нежелательным последствиям, особенно в условиях «перегрузки» организма железом.

В плазме крови и тканях ионы железа и меди находятся в связи с транспортными и депонирующими белками (церулоплазмином, трансферрином, ферритином и др.), которые препятствуют бесконтрольному развитию свободнорадикальных цепных реакций, катализируемых этими металлами и аскорбиновой кислотой. Помимо белков (в плазме крови) эту роль может на себя брать мочевая кислота (в цереброспинальной жидкости) или восстановленный глутатион (в синовиальной жидкости). Однако основным антиоксидантом, препятствующим прооксидантному действию витамина С, является витамин Е. Необходимо подчеркнуть, что выраженный антиоксидантный эффект аскорбата проявляется только при совместном его введении с токоферолом, поскольку именно витамин Е способен эффективно устранять свободные радикалы жирных кислот и их пероксиды.

Таким образом, аскорбиновая кислота стабилизирует витамин Е, который легко разрушается, а витамин Е усиливает антиоксидантное действие витамина С. Помимо токоферола синергистом действия аскорбата является витамин А.

Витамин С является антиканцерогеном не только в силу его антиоксидантных свойств, но и в силу способности непосредственно предотвращать нитрозаминовый канцерогенез (эти сильные канцерогены образуются в кислой среде желудка из нитритов и аминосоединений пищи). Однако аскорбат не защищает от влияния уже образовавшихся нитрозаминов, поэтому консервированные мясные продукты необходимо употреблять с овощами и зеленью, богатыми витамином С.

Уже незначительный дефицит витамина С проявляется ощущением усталости, снижением аппетита, подверженностью простудным заболеваниям. Характерно легкое появление синяков (кровоизлияний) на коже. Кровоточивость десен — уже достаточно позднее проявление гиповитаминоза С. Глубокий дефицит витамина С приводит к заболеванию цингой (скорбутом). Главными симптомами цинги являются нарушение проницаемости капилляров, обусловленное недостаточностью гидроксилирования пролина и лизина в коллагене, и нарушение синтеза хондроинтинсульфатов. Отсюда и такие клинические проявления гиповитаминоза, как кровоточивость десен, расшатывание зубов, отеки и боли в суставах, поражение костей, бледность кожных покровов, нарушение заживления ран. Смерть наступает обычно от кровоизлияния в полость перикарда.

Мышечная слабость цинготного больного является следствием быстро развивающейся недостаточности карнитина, обеспечивающего энергетику миоцитов. При гиповитаминозе С развивается железодефицитная анемия из-за нарушения всасывания железа и использования его запасов при синтезе гемоглобина. При недостатке аскорбата снижается также участие фолиевой кислоты в пролиферации костномозговых клеток, что усугубляет симптоматику анемии.

Гиповитаминоз С всегда сопровождается ослаблением иммунозащитных сил организма, а также усилением реакций свободнорадикального окисления, лежащих в основе патогенеза множества заболеваний — лучевой болезни, рака, атеросклероза, диабета и др.

В организме человека, обезьян, морских свинок, индийской плотоядной летучей мыши и некоторых птиц витамин С не синтезируется. В пищевом рационе человека аскорбиновая кислота должна присутствовать постоянно, так как она быстро расходуется, а ее избыток уже через 4 ч полностью выводится из организма.

Источником витамина С служит растительная пища. Особенно богаты им перец и черная смородина, далее идут укроп, петрушка, капуста, щавель, цитрусовые, земляника, но чемпионом среди всех растений является шиповник: 1,2 г (!) на 100 г сухих ягод.

Витамин F (линолевая и линоленовая жирные кислоты). Крайне нестоек, легко подвергается пероксидной модификации на свету и при хранении. При этом образуются весьма токсичные продукты. Эффективным способом стабилизации ненасыщенных жирных кислот является применение β-каротинов и витаминов антиоксидантного действия.

Биохимические функции витамина F в организме многообразны: он входит в структуру клеточных мембран, а также сложных липидов; играет регулирующую роль в жизнедеятельности клеток.

При недостаточности эссенциальных жирных кислот, которая обычно связана с голоданием или нарушением всасывания липидов в кишечнике, развивается фолликулярный гиперкератоз (орогове-

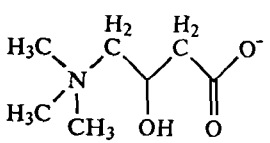
ние кожного эпителия вокруг волосяных фолликулов), у животных отмечается бесплодие. Страдают многие звенья метаболизма, однако четких критериев недостаточности витамина F не имеется.

Источником витамина F являются растительные масла и животные жиры. Качественный и количественный состав входящих в растительные масла незаменимых жирных кислот имеет принципиальное значение в питании.

Витамин B_8 (инозит). Представляет собой шестиатомный циклический спирт, хорошо растворимый в воде. Витаминным действием обладает фитин — соль инозитфосфорной кислоты. В виде инозитфосфатов входит в состав нервной ткани, а фосфорилированные формы инозита (например, ИТФ — инозитол-1,4,5-трифосфат) играют роль посредников в некоторых гормональных функциях. ИТФ обеспечивает выброс ионов кальция из замкнутых пузырьков эндоплазматического ретикулума, называемых *кальцисомами.*

Недостаточность инозита у животных проявляется жировой дистрофией печени и падением в ней содержания фосфолипидов, облысением и анемией. У молодняка наблюдается задержка роста. Недостаточность у человека не описана. Инозит находится во всех продуктах животного и растительного происхождения, особенно много его в печени, мозге, мясе, яичном желтке, а также в хлебе, картофеле, зеленом горохе, грибах.

Карнитин. По химическому строению карнитин является γ-триметиламино-β-гидроксибутиратом:



L-карнитин

Карнитин поступает в организм с продуктами питания. Кроме того, он синтезируется в печени из аминокислоты лизина с участием гидроксилаз.

Основная роль карнитина заключается в том, что он участвует в транспорте жирных кислот внутрь митохондрий, где они окисляются с высвобождением энергии. При транспорте ацетил-SKoA карнитин обеспечивает поддержание физиологического уровня ацетил-КоА в митохондриях.

Введение карнитина животным повышает образование энергии в митохондриях, стимулирует регенеративные процессе в миокарде. Имеются данные, что это соединение стимулирует внешнесекреторную функцию поджелудочной железы, активирует сперматогенез.

Карнитиновая недостаточность (ее развитию способствует дефицит лизина и аскорбиновой кислоты) проявляется мышечной слабостью, дистрофией и истончением мышечных волокон.

Основным источником карнитина являются мясные продукты.

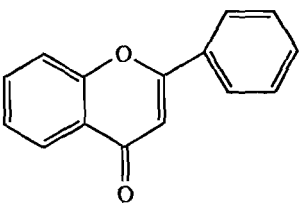
Парааминобензойная кислота (ПАБК). Хорошо растворяется в спирте, эфире, плохо — в воде.

Витаминные свойства ПАБК обусловлены тем, что она входит в состав молекулы фолиевой кислоты и поэтому связана с функциями витамина B_c.

Большинство микроорганизмов не синтезируют ПАБК, в связи с чем ее структурные аналоги (сульфаниламиды) широко используются в качестве антибактериальных средств. ПАБК необходима для нормальной пигментации кожи, так как она активирует фермент тирозиназу. Симптомы недостаточности ПАБК схожи с таковыми при дефиците фолатов.

ПАБК содержится практически во всех продуктах питания, особенно в печени, мясе, молоке, яйцах, дрожжах.

Витамин Р (рутин, биофлавоноиды, витамин проницаемости). Биофлавоноиды — разнообразная группа растительных полифенольных соединений, в основе которых лежит группировка



Биофлавоноиды быстро всасываются из желудочно-кишечного тракта. В тканях организма они превращаются в фенольные кислоты, которые выделяются с мочой. Частично они могут выделяться в неизмененном виде или конъюгатах с глюкуроновой и серной кислотами.

Они могут использоваться для построения биологически важных соединений в клетке (например, убихинона).

Рутин и кверцетин (полифенолы) обладают Р-витаминной и антиоксидантной активностью.

Флавоноиды зеленого чая способны оказывать выраженное цитопротекторное действие, в основе которого лежит их свойство перехватывать свободные радикалы кислорода. В отличие от витамина Е они могут дополнительно связывать ионы металлов с переменной валентностью, ингибируя пероксидное окисление липидов.

Витамин Р эффективно укрепляет капилляры, так как благодаря синергизму с витамином С он регулирует образование коллагена, препятствует деполимеризации, возникающей под действием гиалуронидазы.

Недостаточность биофлавоноидов сводится к повышенной проницаемости и ломкости капилляров, точечным кровоизлияниям, кровоточивости десен.

Гипервитаминоз не описан.

Витамин Р содержится во всех продуктах, где обнаруживается витамин С. Особенно богаты им черноплодная рябина, черная смородина, яблоки, виноград, лимон, чайный лист и плоды шиповника. Флавоноиды при потреблении их в составе натуральных продуктов (фруктов, соков и виноградных вин) более эффективны, чем в очищенных препаратах, так как находятся в них в комплексе с металлами.

Витамин U (S-метилметионин, противоязвенный). Получил свое название от способности задерживать или предотвращать развитие язв желудка.

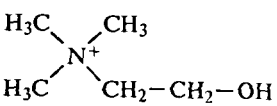
Растворим в воде, легко разрушается при варке, особенно в кислой или щелочной среде.

Подобно метионину, витамин U является донором метильных групп в реакциях синтеза холина (холинфосфатидов) и креатина. Вероятно его липотропное действие на печень.

Недостаточность у человека не описана. Показана эффективность его применения при лечении язвенной болезни желудка у человека.

Витамин U содержится в свежей капусте, петрушке, моркови, муке, перце, зеленом чае, свежем молоке, печени.

Витамин B_4 (холин). Холин — аминоэтиловый спирт, содержащий три метильные группы у атома азота:



Холин представляет собой сиропообразную жидкость с сильно выраженными щелочными свойствами.

При поступлении с пищей он частично разрушается микрофлорой кишечника. При высоком содержании холина в диете он всасывается путем диффузии, при низком — путем активного транспорта.

Из кишечника свободный и фосфорилированный холин в составе липопротеинов с кровью разносится к тканям, где включается в обмен веществ.

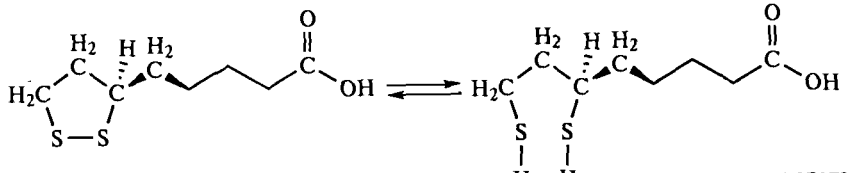
Холин выполняет роль метаболического предшественника ацетилхолина. Фосфохолин используется для синтеза лецитина, сфингомиелина, холин также является донором метильных групп в реакциях трансметилирования.

Проявление недостаточности холина у человека не описано. У животных отмечается инфильтрация печени, геморрагия почек и повреждение кровеносных сосудов.

Пищевые источники холина — мясо и злаковые растения.

Витамин N (липоевая кислота). По химическому строению липоевая кислота является тиопроизводным валериановой кислоты,

способным легко подвергаться окислительно-восстановительным превращениям:



липоевая кислота дегидролипоевая кислота

Липоевая кислота легко всасывается и в клетках организма включается в состав ферментов в качестве кофермента, например пируват- и α-кетоглутаратдегидрогеназ. Пируватдегидрогеназная реакция является ключевой в обмене глюкозы, а α-кетоглутаратдегидрогеназа — один из ферментов центрального метаболического пути клетки (цикла Кребса). В этих реакциях липоевая кислота выполняет роль переносчика электронов и ацильных групп.

Липоевая кислота играет определенную роль в профилактике рака; увеличивая эффективность утилизации глюкозы клетками, витамин N ингибирует деградацию инсулина и поэтому назначается при сахарном диабете.

Гипо- и гипервитаминозы липоевой кислоты не описаны. Она малотоксична, распространенной профилактической формой является липоамид.

Липоевая кислота содержится в дрожжах, мясных продуктах, молоке.

Взаимодействие витаминов. Между витаминами существует тесное взаимодействие в процессах метаболизма, которое может выражаться в:

непосредственном взаимном влиянии витаминов друг на друга;

влиянии одного витамина на образование коферментной формы другого;

совместном участии в каком-либо метаболическом пути.

Например, тесным синергичным антиоксидантным действием обладают витамины С, Е и А. Витамин С в клетках может играть роль как про-, так и антиоксиданта. Оказалось, что введение высоких доз аскорбата на фоне гиповитаминоза Е усиливает прооксидантный эффект витамина С. Выраженный антиоксидантный эффект витамина С проявляется только при его совместном действии с токоферолом. При недостатке аскорбиновой кислоты витамин Е быстро разрушается.

Антиоксидантный эффект токоферола резко усиливается в присутствии витамина А, который устраняет свободные радикалы кислорода и тем самым предупреждает развитие процесса окисления липидов в биомембранах. Однако витамин А легко окисляется кислородом воздуха и относительно быстро расходуется. Процесс идет аутокаталитически с образованием свободных радикалов. Ви-

тамин Е оказывает стабилизирующее действие на ретинол и β-каротины, препятствуя их окислительной деструкции. Таким образом, эффективность действия витаминов-антиоксидантов зависит от того, применяются они в изолированном виде или в сочетании друг с другом.

Межвитаминные взаимодействия можно проследить на примере роли рибофлавина в реализации функций других витаминов, поскольку витамин B_2 необходим для образования активных форм витаминов B_6, B_9, D и синтеза ниацина из триптофана. Его дефицит неизбежно нарушит функцию других витаминов и приведет к развитию их вторичного дефицита даже при достаточном поступлении с пищей.

Витамины С и B_{12} способствуют образованию коферментной формы фолиевой кислоты, при их недостатке нарушаются многообразные функции фолатов.

Известно взаимодействие витаминов B_{12}, B_9 и B_6 в поддержании гомеостаза гомоцистеина и функционально связанных витаминов в составе мультиферментных комплексов дегидрогеназ α-кетокислот. Например, функционирование мультиферментных комплексов — пируватдегидрогеназы и α-кетоглутаратдегидрогеназы — яркая иллюстрация межвитаминного взаимодействия. Отмечена прямая корреляция между показателями тромбоэмболических осложнений, смертностью от ишемической болезни сердца и уровнем гомоцистеина. Увеличенный уровень гомоцистеина в крови постулируется в настоящее время как независимый фактор риска развития ишемической болезни сердца и ее осложнений.

Знание механизмов межвитаминных взаимодействий позволяет целенаправленно осуществлять корреляцию энергетического метаболизма и позволяет понять, почему, например, раздельное введение витаминов B_1, B_2 и PP оказывается не столь эффективным, как их комплексное применение.

9.4. ВИТАМИНЫ В ПИТАНИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Итак, нормальный обмен веществ в организме невозможен без витаминов. Организм должен получать их регулярно, в полном объеме и в нужном сочетании. Физиологическая потребность в витаминах наряду с другими важнейшими нутриентами для условного среднего человека установлена Минздравом России с 01.02.2002 согласно Гигиеническим нормам безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов: А (на ретиноловый эквивалент) — 1000 мкг; B_1 (тиамин) — 1,5 мг; B_2 (рибофлавин) — 1,8 мг; B_6 (пиридоксин) — 2,0 мг; B_c (фолиевая кислота) — 200 мкг; B_{12} (кобаламин) — 3,0 мкг; С (аскорбиновая кислота) — 70 мг; D (холекаль-

92. Рекомендуемые нормы потребления витаминов для различных групп населения (мг в сутки) (разработаны Институтом питания и утверждены Министерством здравоохранения, 1991 г.)

Группа	C	A	E	D, мкг	B_1	B_2	B_6	Ниацин	Фолиевая кислота, мкг	B_{12}, мкг
				Дети						
0—12 мес	30—40	0,4	3—4	10	0,3—0,5	0,4—0,6	0,4—0,6	5—7	40—60	0,3—0,5
1—3 года	45	0,45	5	10	0,8	0,9	0,9	10	100	1,0
4—10 лет	50—60	0,5—0,7	7—10	2,5	0,9—1,2	1,0—1,4	1,3—1,6	11—15	200	1,5—2,0
11—17 лет:										
мальчики	70	1,0	12—15	2,5	1,4—1,5	1,7—1,8	1,8—2,0	18—20	200	3,0
девочки	70	0,8	10—12	2,5	1,3	1,5	1,6	17	200	30
				Взрослые						
Мужчины	70—100*	1,0	10	2,5	1,2—2,1*	1,5—2,4	2,0	16—18*	200	3,0
Женщины	70—80*	0,8—1,0	8	2,5	1,1—1,5*	1,3—1,8	1,8	14—20*	200	3,0
Беременные и кормящие (дополнительно к норме)	20—40	0,2—0,4	2—4	10	0,4—0,6	0,3—0,5	0,3—0,5	2—5	100—200	1,0
				Пожилые (старше 60 лет)						
Мужчины	80	1,0	15	2,5	1,2—1,4	1,4—1,6	2,2	15—18	200	3
Женщины	80	0,8	12	2,5	1,1—1,3	1,3—1,5	2,0	13—16	200	3

* В зависимости от физической активности и энергозатрат.

циферол) — 5 мкг; РР (на ниациновый эквивалент) — 20 мг; Е (токоферoловый эквивалент) — 10 мг. Нормы питания для взрослого населения России подразделяются в зависимости от пола, возраста, характера труда, климатических условий, физиологического состояния организма. Более подробная информация представлена в табл. 92.

При расчете норм учитываются также характер труда и другие условия жизнедеятельности. Однако нормы потребления установлены для тех витаминов, недостаток которых у человека может иметь место и потребность в которых определена достаточно точно. Остальные витамины или витаминоподобные соединения присутствуют в обычной пище в достаточных количествах или синтезируются микрофлорой кишечника, в связи с чем их недостаток у человека наблюдается редко и точные данные о физиологической потребности в них отсутствуют. Ориентировочные величины возможной потребности человека в этих пищевых веществах: пантотеновая кислота — 10—15 мг; биотин — 150—200 мкг; витамин К — от 10—40 мкг до 3—5 мг (по данным разных авторов); биофлавоноиды — 30—50 мг; холин — 150—1000 мг; инозит — 500—1000 мг; липоевая кислота — 0,5—2,0 г.

Как отмечалось выше, недостаточное поступление того или иного витамина с пищей ведет к его дефициту в организме и развитию соответствующей витаминной недостаточности и болезней, в основе которых лежат первичные дефекты, обусловленные нарушением зависящих от данного витамина биохимических, чаще всего ферментативных, процессов.

Обобщенные данные представлены в табл. 93.

93. Роль витаминов в организме и последствия их недостаточного потребления

Витамин	Роль в организме	Последствия недостаточного потребления
С Аскорбиновая кислота	Поддерживает в здоровом состоянии кровеносные сосуды, кожу и костную ткань; стимулирует защитные силы организма; укрепляет иммунную систему; способствует обезвреживанию и выведению чужеродных веществ и ядов; улучшает усвоение железа	Быстрая утомляемость, усталость; сниженный иммунитет, особенно к простудным заболеваниям; хрупкость кровеносных сосудов (частые синяки на коже, кровоточивость десен); плохое заживление порезов и ран; нарушение усвоения железа; в тяжелых случаях — цинга
А Ретинол	Обеспечивает восприятие света глазом в процессе зрения. Необходим для нормального развития и поддержания в здоровом состоянии слизистых оболочек органов дыхания, желудочно-кишечного тракта, выделительных (почки, мочеточники), репродуктивных (яичники, матка) и половых органов. Поддерживает в активном состоянии иммунную систему	Снижение остроты зрения, особенно в сумерках; истончение, сухость, шелушение кожи; сухость внутренних покровов влагалища; угревая сыпь, фурункулез; нарушение структуры и роста волос; сниженный иммунитет; склонность к бронхолегочным простудным заболеваниям; нарушение репродуктивной функции яичников; изменения роговицы глаза, в тяжелых случаях слепота

Продолжение

Витамин	Роль в организме	Последствия недостаточного потребления
D Кальциферол	Необходим для усвоения организмом кальция и фосфора, для роста и развития костей и зубов	Повышенная нервная возбудимость и склонность к судорогам мышц, особенно икроножных. Нарушение роста и сохранности костей и зубов. Склонность к переломам костей и их медленное срастание. Рахит в детском возрасте, боли в костях и переломы шейки бедра в старшем и пожилом возрасте
E Токоферол	Защищает клетки и ткани организма от повреждающего действия активных форм кислорода, физического и эмоционального напряжения (стресса)	Повышенная склонность к разрушению красных кровяных клеток крови; анемия (малокровие); мышечная слабость; бесплодие
K	Участвует в свертывании крови и обмене веществ костной ткани	Ухудшение свертываемости крови; склонность к кровотечениям, в т.ч. обильным
B_1 Тиамин	Участвует в обмене углеводов и обеспечении энергией нервной и мышечной системы, в т.ч. головного, спинного мозга и сердца, а также других органов и тканей	Ухудшение аппетита и сна, повышенная раздражительность, быстрая утомляемость, мышечная слабость; нарушение работы сердца, отеки
B_2 Рибофлавин	Участвует в обмене жиров и обеспечении организма энергией. Важен для восприятия различных цветов в процессе зрения (цветового зрения)	Трещины на губах и в углах рта; воспалительные изменения кожи (дерматит); малокровие (анемия); светобоязнь, нарушение восприятия различных цветов
B_6 Пиридоксин	Участвует в обмене белка, аминокислот и серы, процессах кроветворения. Важен для деятельности нервной системы, в т.ч. головного мозга, состояния кожных покровов, волос, ногтей, костной ткани	Потеря аппетита, раздражительность, нервные срывы, депрессивные состояния; изменения слизистой оболочки языка, кожи (дерматиты); повышенная склонность к кариесу зубов; ухудшение кроветворения, малокровие (анемия); предрасположенность к судорогам; склеротические изменения сосудов
PP Ниацин	Участвует в обмене углеводов и обеспечении организма энергией. Важен для нервной, мышечной системы, состояния кожных покровов, желудочно-кишечного тракта	Вялость, апатия, потеря аппетита, сна, повышенная раздражительность, нервозность, быстрая утомляемость, расстройства стула, бледность и сухость кожи, воспалительные изменения кожи под действием света (фотодерматозы), сердцебиение, головокружение, истощение организма, болезненная потеря веса, психические расстройства
Фолиевая кислота	Необходима для деления клеток, роста и развития всех органов и тканей, нормального развития зародыша и плода, процессов кроветворения	Слабость, быстрая утомляемость, малокровие (анемия); нарушение работы желудочно-кишечного тракта, расстройства стула; во время беременности невынашивание, врожденные нарушения развития и уродства новорожденных

Продолжение

Витамин	Роль в организме	Последствия недостаточного потребления
B_{12} Кобаламин	Необходим для кроветворения и нормального развития нервных волокон	Слабость, быстрая утомляемость, головокружение, сердцебиение, малокровие (анемия); дегенеративные изменения нервной системы
B_3 Пантотеновая кислота	Участвует в обмене жиров и углеводов, образовании половых гормонов, в т.ч. эстрогенов	Жжение в стопах, упадок сил, усталость, шелушение кожи, поседение и выпадение волос, желудочно-кишечные расстройства
H Биотин	Участвует в обмене углеводов и жиров	Бледность и шелушение кожи, вялость, сонливость, тошнота, потеря аппетита, выпадение волос, боли в мышцах

При увеличении потребности в витаминах, например при болезни, стрессе, физической нагрузке, быстро развивается их дефицит. Наряду с дефицитом одного какого-либо витамина на практике часто встречаются полигиповитаминозы и полиавитаминозы, при которых организм испытывает недостаток нескольких витаминов. Особую группу подобных состояний составляют врожденные, генетически обусловленные нарушения обмена и функций витаминов.

Известный специалист по витаминам В. Б. Спиричев сформировал перечень основных причин гипо- и авитаминозов: недостаточное поступление витаминов с пищей (снижение общего количества потребляемой пищи в связи с низкими энергозатратами; низкое содержание витаминов в рационе; потеря и разрушение витаминов в процессе технологической переработки продуктов питания, их хранения и нерациональной кулинарной обработки; отклонение от сбалансированной формулы питания вследствие национальных особенностей, религиозных запретов, вегетарианство и пр.; анорексия; присутствие витаминов в некоторых продуктах в неутилизируемой форме); угнетение кишечной микрофлоры, продуцирующей некоторые витамины (болезни желудочно-кишечного тракта, последствия химиотерапии); нарушение ассимиляции витаминов (нарушение всасывания витаминов в желудочно-кишечном тракте при заболевании желудка, кишечника, нарушении секреции желчи; утилизация или расщепление поступающих с пищей витаминов кишечными паразитами и патогенной кишечной микрофлорой; нарушение обмена витаминов и образования их коферментных форм при различных заболеваниях, действии токсических и инфекционных агентов, химиотерапии и действии ряда лекарственных препаратов, в пожилом возрасте); повышенная потребность в витаминах (при интенсивном росте, беременности, лактации; особые климатические условия, например на Крайнем Севере; интенсивная физическая нагрузка; нервно-психическая нагрузка, стрессовые состояния; воздействия вредных факторов производства; инфекционные заболевания и

интоксикации; заболевание внутренних органов и эндокринных желез; повышенная экскреция витаминов).

К перечисленным причинам можно добавить вошедшие в моду различные диеты, низкий прожиточный минимум, экологически напряженные условия жизнедеятельности. Например, около 60 млн человек дышат воздухом, содержащим вредные для здоровья вещества, и почти половина жителей России пьют воду, не соответствующую гигиеническим требованиям. Все это стало причиной массового дефицита витаминов.

Широкое распространение гиповитаминозов, снижение резистентности к действию болезнетворных и вредоносных экологических факторов (радиация, промышленные токсиканты, канцерогены), хроническое течение патологических процессов — все это побудило переоценить существующие представления о роли и значимости витаминов в профилактической и лечебной практике. В настоящее время проблема приобретает критические формы.

В большинстве регионов отмечается дефицит витамина С (80—90 %), B_1 и B_2, B_6, B_9 (40—80 %). При этом витаминный дефицит проявляется в следующих особенностях:

затрагивает не один какой-либо витамин, а имеет характер сочетаний недостаточности аскорбиновой кислоты и других витаминов антиоксидантного действия, витаминов группы В, каротина, т. е. является полигиповитаминозом;

обнаруживается не только весной, но и в летне-осенний период, т. е. является постоянно действующим фактором;

поливитаминный дефицит сочетается с недостатком железа, т. е. является причиной широкого распространения скрытых и явных форм витаминно-железодефицитной анемии;

поливитаминный дефицит часто сочетается с недостаточным поступлением иода, селена, кальция, фтора и других макро- и микроэлементов;

дефицит микронутриентов выявляется не у какой-то ограниченной категории детей и взрослых, а является уделом практически всех групп населения;

недостаточное потребление витаминов B_6, B_9, B_{12} является фактором риска развития сердечно-сосудистой патологии, а недостаток в питании витаминов антиоксидантного действия усиливает повреждающее действие ионизирующего излучения на организм и является фактором онкологического риска.

Таким образом, недостаточное потребление микронутриентов является массовым и постоянно действующим фактором, оказывающим отрицательное влияние на здоровье, рост, развитие и жизнеспособность всей нации (В. Б. Спиричев).

В связи с этим актуальным следует признать информирование населения о содержании витаминов в пищевом сырье и продуктах питания. Обобщенные данные авторов (В. Б. Спиричева, В. А. Тутельяна с соавт., В. М. Позняковского и др.) о содержании вита-

минов в источниках растительного, животного и микробного происхождения представлены в табл. 94.

94. Основные источники витаминов в питании человека

Витамин	Продукт — содержание витамина
Аскорбиновая кислота (витамин С), мг/100 г	Свежий шиповник — 650; красный сладкий перец — 250; черная смородина и облепиха — 200; перец зеленый сладкий, грибы белые сушеные, петрушка — 150; капуста, чеснок (перо), шпинат — 50—70; земляника садовая, апельсины, лимоны, мандарины, белая и красная смородина — 40—60; молодой картофель, зеленый лук, зеленый горошек, редис, томаты — 20—30; яблоки — 10—16; печень свиная и говяжья — 21—33
Тиамин (витамин B_1), мг/100 г	Горох — 0,8, фасоль — 0,5; крупы: овсяная — 0,5, пшено — 0,4, ядрица — 0,4; хлеб пшеничный из муки второго сорта — 0,23, хлеб ржаной — 0,18, хлебопекарные прессованные дрожжи — 0,6; свинина — 0,4—0,8; печень — 0,3, почки — 0,29—0,39; сердце говяжье и свиное — 0,36; сырокопченые колбасные изделия и свинокопчености — 0,3—0,6
Рибофлавин (витамин B_2), мг/100 г	Бобовые — 0,15; хлеб из муки грубого помола — 0,1; мясо птицы, рыбы — 0,2; печень — 2,2; почки говяжьи и свиные — 1,6—1,8; яйца — 0,4; молоко — 0,15; творог — 0,3; сыр — 0,4
Витамин B_6, мг/100 г	Фасоль и соя — 0,9; овощи и фрукты — 0,1—0,2; мясо животных и птицы — 0,3—0,5; печень, почки говяжьи и свиные — 0,5—0,7; рыба — 0,1—0,2
Витамин А, мг/100 г	Рыбий жир — 19; говяжья печень — 8, свиная — 3,4, печень трески — 4
β-Каротин, мг/100 г	Красная морковь — 9, чеснок, зеленый лук, красный перец, чеснок (перо), шиповник свежий — 2—3; абрикосы, облепиха, тыква — 1,5—1,6; помидоры — 1,0; сельдерей, петрушка (зелень), черемша, шпинат — 4—5
Витамин Е (токоферолы), мг/100 г	Растительные масла (рафинированные): соевое — 114, подсолнечное — 42, хлопковое — 99. Наиболее активного из токоферолов — α-токоферола больше всего содержится в хлопковом масле — 50, в подсолнечном — 39, рапсовом — 15, соевом — 10; хлеб — 2—4, крупы — 2—9
Витамин D, мкг/100 г	Рыбий жир — 125, печень трески — 100, сельдь атлантическая — 30, яйца — 2,2; говяжья печень — 2,5; сливочное масло — 1,3—1,5
Пантотеновая кислота (витамин B_3), мг/100 г	Печень говяжья и свиная — 6—7, почки — 3—4; прессованные хлебопекарные дрожжи — 4—5, бобовые — 1—2
Фолацин (витамин B_9), мкг/100 г	Хлеб — 20—30; зелень петрушки — 110, шпинат — 80, салат — 48, лук — 32, капуста и зеленый горошек — 20; свежие грибы — 40; прессованные хлебопекарные дрожжи — до 550; свиная и говяжья печень — 230—240; творог — 35—40, сыры — 10—45
Кобаламин (витамин B_{12}), мкг/100 г	Говяжьи печень — 60, почки — 25; свиные печень — 30, почки — 15; мясо — 2—4; рыба — 1—3; сыры — 1—2
Ниацин (витамин РР), мг/100 г	Птица — 6—8, мясо убойных животных — 3—6, печень говяжья и свиная — 9—12; хлебопекарные прессованные дрожжи — 10—20
Биотин (витамин Н), мкг/100 г	Печень, почки говяжьи и свиные — 80—140; яйца — 28; соя — 60, горох — 19

Вместе с тем следует помнить, что большинство витаминов весьма нестойки. Как отмечалось выше, аскорбиновая кислота — самая нестойкая и легкоразрушающаяся на свету и при нагревании. Витамины А, В, К и провитамин каротин достаточно устойчивы к действию высокой температуры при варке пищи, но очень чувствительны к свету и кислороду воздуха. Тиамин чувствителен к нагреванию. В связи с этим лишь разнообразная полноценная по всем компонентам пища и достаточная по энергетической ценности диета могут гарантировать профилактику гиповитаминозов. Реалии сегодняшнего дня свидетельствуют о том, что обеспечение физиологической потребности человека в витаминах наиболее эффективным и доступным способом достигается путем регулярного включения в пищу поливитаминных комплексов или пищевых (натуральных) добавок, содержащих концентраты витаминных субстанций. В то же время в технологии продуктов питания весьма полезно учитывать действие различных внешних факторов на сохранность витаминов. При этом доказано, что многие свежие продукты являются реальным источником ряда важнейших витаминов, но после кулинарной обработки и хранения утрачивают это свойство. Например, в 100 г свежего сырого картофеля содержится 20 мг витамина С. Таким образом, с учетом суточной потребности человека 60—90 мг витамина С легко рассчитать, что для покрытия потребностей достаточно 300—400 г картофеля, однако концентрация витамина С резко снижается в результате тепловой обработки. Свежая свинина — богатый источник витамина B_1, однако при жарке утрачивается 35 %, при тушении — 60, а при варке — 80 % этого витамина (рис. 196).

Следует также помнить, что многие витамины разрушаются при контакте с кислородом воздуха. Поэтому овощи, фрукты, зелень (огурцы, помидоры, редис, зеленый лук, морковь, капуста, чеснок, фрукты и т. д.), являющиеся источниками витамина С, каротина, фолиевой кислоты и других витаминов, лучше не резать, а хорошо помыть и использовать целиком. В процессе хранения развиваются различные ферментативные процессы, возникающие под действием тканевых и микробных ферментов, которые разрушают витамины. Полезно помнить, что наиболее «щадящими» в отношении витаминов являются такие виды кулинарной обработки, как варка на пару, запекание (особенно в фольге). Варка в воде должна быть недлительной. При варке, в том числе при приготовлении супов, борщей и т. д., овощи следует опускать не в холодную воду, а в кипящую для быстрой инактивации



Рис. 196. Сохранность витамина B_1 при тепловой обработке

ферментов. Тушение вызывает самый большой процент падения в содержании витаминов. Установлено, что печеный картофель, например, ценнее и питательнее жареного. По сравнению с сырыми клубнями содержание белка и витаминов в наружном корковом слое жареного картофеля снижается в среднем на 40 %, а во внутреннем — на 22 %. При запекании содержание белка и витаминов в корковом слое снижается только на 10—20 %. Первые блюда лучше готовить методом «настоя», т. е. компоненты растительного происхождения лучше немного недоваривать, а доводить блюдо до готовности без нагрева, но при сохранении тепла (путем обертывания газетой или чем-либо еще) в течение 15—20 мин. Жиры, которыми заправляют первые блюда, не следует подвергать термообработке, так как температура значительно ускоряет нежелательное окисление жиров и способствует разрушению витаминов. При варке овощей и других продуктов следует пользоваться эмалированной посудой во избежание контакта с металлами, провоцирующими окислительные процессы, активирующими многие ферменты и снижающими таким образом витаминную активность продуктов. Ниже приведены данные о сохранности витаминов в некоторых видах сырья и продуктах (табл. 95).

95. Содержание витаминов в сырье и продуктах

Продукты	Содержание в продуктах, мг/100 г	Количество продукта, обеспечивающее суточную потребность (с. п.) в витамине
Витамин С (с. п. 60—70 мг)		
Овощи		
Капуста белокочанная		
свежая	45—60	100—150 г
отварная	20—25	250—300 г
тушеная	15—20	300—500 г
квашеная	10—20	300—700 г
квашеная тушеная	1—2	4—5 кг
Капуста цветная		
свежая	70	90—100 г
отварная	40	150—200 г
Картофель		
свежий	20	—
отварной	14	400—500 г
жареный	10	600—700 г
хранившийся 6—8 мес	5—10	—
отварной	3,5—7,0	1—2 кг
жареный	2,5—5,0	1,5—2,5 кг
Перец сладкий		
красный	250	25—30 г
зеленый	150	40—50 г
Петрушка (зелень)	150	40—50 г
Укроп	100	60—70 г
Редис, помидоры, зеленый горошек	25	250—300 г
Салат, кабачки	15	400—500 г
Огурцы, свекла, морковь, баклажаны	5—10	0,6—1,4 кг

Продолжение

Продукты	Содержание в продуктах, мг/100 г	Количество продукта, обеспечивающее суточную потребность (с. п.) в витамине
Фрукты		
Цитрусовые (апельсин, лимон, грейпфрут, мандарин)	40—65	100—150 г
Бананы	20	300—400 г
Яблоки		
свежие	10—20	0,3—0,7 кг
хранившиеся 6—8 мес	2—3	2—4 кг
Косточковые (вишня, черешня, слива, персик, абрикосы)	10—15	0,4—0,7 кг
Инжир	2	3—4 кг
Ягоды		
Шиповник	650	10 г
Облепиха	200	30—40 г
Смородина		
черная	200	30—40 г
белая	40	150—200 г
красная	25	250—300 г
Земляника садовая	60	100 г
Малина	25	250—300 г
Виноград	6	1 кг
Плодоовощные соки		
томатный	10	0,6—0,7 л
сливовый	4	1,5—2,0 л
яблочный	2	3,0—3,5 л
виноградный	2	3,0—3,5 л
Молоко и молочные продукты		
Молоко, кисломолочные продукты, творог, сыр	0,5—2,0	3—5 кг
Кефир с витамином С	10	0,6—0,8 л
Мясо и мясные продукты		
Печень (говяжья, свиная, птицы)	20—30	600—700 г
Мясо	Следы	—
Хлеб и хлебобулочные изделия, крупы, растительное масло и маргарин практически не содержат витамин С		
Витамин B_1 (с. п. 1,5—2 мг)		
Мясо и мясные продукты		
Свинина нежирная	0,40—0,60	400—700 г
Говядина, баранина, птица	0,06—0,09	2,5—5,0 кг
Печень, почки	0,30—0,50	0,6—1,0 кг
Колбасы	0,10—0,35	0,6—2,0 кг
Копчености	0,30—0,60	250—700 г
Рыба	0,08—0,12	1,5—3,5 кг
Яйцо куриное	0,07	40—60 шт.
Хлеб и хлебобулочные изделия		
Хлеб ржаной	0,18	0,8—1,0 кг
Хлеб пшеничный		
из цельного зерна	0,27	0,5—0,8 кг
из муки высшего сорта	0,11	1,4—1,8 кг

Продолжение

Продукты	Содержание в продуктах, мг/100 г	Количество продукта, обеспечивающее суточную потребность (с. п.) в витамине
из муки высшего сорта с добавлением отрубей	0,26	0,5—0,8 кг
из витаминизированной муки	0,37	0,4—0,6 кг
Крупы		
пшенная, овсяная, гречневая	0,40—0,45	500—700 г
манная, рисовая, перловая	0,08—0,14	2—4 кг
Молоко и молочные продукты	0,02—0,05	4—12 кг
Плодоовощная продукция		
Картофель	0,12	2,5—3,0 кг
Горошек зеленый	0,34	700—800 г
Другие овощи, фрукты, ягоды	0,02—0,06	4—10 кг
Масло сливочное, растительное, маргарины практически не содержат витамин B_1		
Витамин B_2 (с. п. 1,5—2 мг)		
Мясо и мясные продукты		
Печень, почки	1,6—2,2	150—500 г
Мясо (свинина, говядина, птица), колбасы, копчености	0,10—0,18	1,5—3,0 кг
Рыба	0,10—0,15	1,5—3,0 кг
Яйцо куриное	0,44	10—12 шт.
Хлебобулочные изделия		
Хлеб ржаной	0,08	2,0—3,0 кг
Хлеб пшеничный		
из цельного зерна	0,10	2,0—2,5 кг
из муки высшего сорта	0,03	7—8 кг
из витаминизированной муки	0,29	700—800 г
Крупы		
овсяная, гречневая	0,10—0,20	1,8—3,0 кг
манная, рисовая, перловая, пшенная	0,04—0,06	3—6 кг
Молоко и молочные продукты		
Молоко цельное, кисломолочные продукты из него	0,13—0,17	1,0—2,0 л
Творог, сыр	0,30—0,40	0,5—0,8 кг
Масло сливочное	0,10—0,12	2,0—2,5 кг
Маргарины	0,01—0,02	10—20 кг
Плодоовощная продукция		
Горошек зеленый	0,19	1,0—1,2 кг
Шиповник	0,33	0,7—0,8 кг
Другие овощи, фрукты, ягоды	0,02—0,07	3—12 кг
Витамин PP (с. п. 10—20 мг)		
Мясо и мясные продукты		
Печень	13—16,2	100—150 г
Почки	9—10	150—200 г
Мясо	5—9	150—400 г
Птица	9—13	100—200 г
Колбасы	4—8	200—400 г
Рыба	3—6	250—700 г

Продолжение

Продукты	Содержание в продуктах, мг/100 г	Количество продукта, обеспечивающее суточную потребность (с. п.) в витамине
Яйцо куриное	3—4	8—14 шт.
Хлебобулочные изделия		
Хлеб ржаной	2	0,7—1,0 кг
Хлеб пшеничный		
из цельного зерна	5—6	250—400 г
из муки высшего сорта	2	0,7—1,0 кг
из витаминизированной муки	3	500—700 г
Крупы		
овсяная, гречневая, пшенная	5—7	200—400 г
манная, рисовая	3—4	400—700 г
Молоко и молочные продукты		
Молоко цельное, кисломолочные продукты из него	1,0—1,5	1—2 л
Творог	3,0—3,5	500—700 г
Сыры	10—15	100—200 г
Плодоовощная продукция		
Картофель, морковь, зеленый горошек, перец красный, чеснок (головка)	1,0—2,0	0,7—2,0 кг
Капуста, помидоры, кабачки, баклажаны, перец зеленый, салат, петрушка, укроп	0,7—0,9	1,5—3,0 кг
Яблоки, сливы, цитрусовые, смородина, виноград	0,3—0,4	4—7 кг
Масло сливочное, растительное практически не содержит ниацин		
Фолиевая кислота (с. п. 0,3—1 мг)		
Мясо и мясные продукты		
Печень	220—240	100 г
Почки	45	6 кг
Мясо	3—9	1 кг
Колбасы	2—6	3—10 кг
Рыба и рыбные продукты		
Рыба	7—11	2—3 кг
Икра зернистая	24—50	400—800 г
Печень трески (консервы)	110	200 г
Яйцо куриное	7	60 шт.
Хлебобулочные изделия		
Хлеб ржаной	30	700 г
Хлеб пшеничный		
из цельного зерна	30	700 г
из муки высшего сорта	22,5	900 г
Крупы	20—40	0,7—1,3 кг
Макаронные изделия	20	1 кг
Молоко и молочные продукты		
Молоко цельное	4—5	4—5 л
Кисломолочные продукты	7,5—8,0	2,5 л
Творог, сыр	20—40	0,5—1 кг
Масло сливочное	Следы	—

Продолжение

Продукты	Содержание в продуктах, мг/100 г	Количество продукта, обеспечивающее суточную потребность (с. п.) в витамине
Плодоовощная продукция		
Петрушка (зелень)	110	200 г
Салат	50	400 г
Капуста	10—20	1,2—2,5 кг
Картофель	8	3 кг
Остальные овощи	5—20	1—4 кг
Яблоки	1,5—2,0	10—13 кг
Другие фрукты и ягоды	2—10	2—5 кг

Витамин А (с. п. 1,5—2 мг)

Продукты	Содержание витамина А в продуктах, мг ретинола/100 г	Количество продукта, обеспечивающее 40 % суточной потребности в форме ретинола (0,4)
Рыба и рыбные продукты		
Свежая рыба	0,01—0,1	0,4—4,0 кг
Икра зернистая	0,2—1,0	25—200 г
Печень трески (консервы)	5—15	3—8 г
Мясо и мясные продукты		
Печень (говяжья, свиная, птицы)	4—8	5—10 г
Мясо, колбасы	Следы	—
Яйцо куриное	0,25	4 шт.
Молоко и молочные продукты		
Молоко цельное пастеризованное	0,03	1,5 л
Кисломолочные продукты	0,03	1,5 л
Сливки 10%-ной жирности	0,06	0,6—0,7 л
Творог		
жирный	0,1	0,4 кг
нежирный	0,01	4 кг
Сыры	0,1—0,3	150—400 г
Масло сливочное	0,6—0,8	60—70 г
«Крестьянское»	0,4	100 г
бутербродное	0,4	100 г
Маргарин		
«Солнечный»	Следы	—
молочный, сливочный	0,02	200 г
обогащенные витамином А («Здоровье», «Экстра»)	1,5—3,0	15—30 г

Хлеб и хлебобулочные изделия, овощи, фрукты и ягоды, растительное масло практически не содержат витамин А

	β-*Каротин*	
Плодоовощная продукция		
Морковь красная		
свежая	9,0	40 г
тушеная	8,0	45 г
Петрушка (зелень)	5,7	60 г
Укроп	4,0	90 г
Шиповник	2,6	140 г

Продолжение

Продукты	Содержание витамина А в продуктах, мг ретинола/100 г	Количество продукта, обеспечивающее 40 % суточной потребности в форме ретинола (0,4)
Лук (перо)	2,0	180 г
Перец		
красный	2,0	180 г
зеленый	1,0	360 г
Салат	1,75	200 г
Абрикосы	1,60	225 г
Облепиха	1,50	240 г
Помидоры	1,20	300 г
Горошек зеленый	0,40	0,9 г
Картофель, свекла, капуста, яблоки, цитрусы и др.	0,01—0,06	6—36 кг
Молоко и молочные продукты		
Масло сливочное	0,30—0,40	1 кг
В других молочных продуктах, яйцах, рыбе содержание каротина незначительно. Хлебобулочные изделия, крупы, мясные продукты, растительное масло практически не содержат β-каротин		

Примечание. Данные таблицы заимствованы из книги: *Спиричев В. Б.* Сколько витаминов человеку надо. — М: Медицина, 2000, 184 с. Содержание витамина РР (ниацина) в продуктах питания рассчитано в ниациновых эквивалентах, т. е. с учетом как его собственного содержания, так и его образования из триптофана в соотношении 1 мг ниацина из 60 мг триптофана. Также учтены соответствующие рекомендации о том, что потребность в витамине А, составляющая 1 мг, может на 40 % покрываться за счет ретинола и на 60 % — за счет провитамина А — β-каротина. Исходя из этого, приведенные в таблице данные о количествах продуктов, обеспечивающих 60 % суточной потребности в витамине А за счет β-каротина, соответствуют $^1/_6$ активности ретинола.

В крупнотоннажном производстве пищевых продуктов проблема сохранности витаминов также актуальна, так как они значительно утрачиваются при рафинировании и гидрогенизации жиров, термической обработке, консервировании, размораживании и т. д. Повышение витаминной ценности пищевых продуктов — одна из важнейших проблем пищевой промышленности. Она может быть в определенной степени решена за счет витаминизации, например, при комбинированном использовании сырьевых ресурсов или путем внесения препаратов витаминов в продукты массового потребления. В нашей стране осуществляют витаминизацию пшеничной муки высшего и первого сортов — витаминами B_1 и B_2, РР; маргарина бутербродных видов — витамином А; молока — витамином С. При сочетании мясных фаршей с морковью, тыквой и т. д. происходит обогащение продуктов провитамином А. Экстрактами фруктов и овощей, т. е. витаминами, обогащают различные напитки, натуральными фруктами — молочные десерты, йогурты, желейные продукты и т. д.

Аскорбиновая кислота, витамины А, Е используются также в качестве антиоксидантов при производстве пищевых жиров, фрукто-

вых соков, для предотвращения образования в мясных и колбасных изделиях канцерогенных нитрозаминов из нитритов, применяемых для образования характерной окраски колбасных изделий, копченостей, деликатесной продукции. При этом витамин С растворим в воде и поэтому чаще применяется для стабилизации жиров и масел. Витамин С применяется также для обогащения муки с высокой клейковиной с целью улучшения ее хлебопекарных свойств.

Провитамин А благодаря тому, что он является природным пигментом, достаточно широко используется в качестве безвредного красящего вещества, причем его витаминная активность придает дополнительную биологическую активность пищевым продуктам, например сырам, сливочному маслу. В технологии хлебобулочных изделий дрожжи дополнительно выполняют роль источников витаминов группы В.

Большое внимание уделяется поиску источников и рациональному использованию витамина Е, которым богаты, например, зародыши зерна злаковых. После отделения от зерна и измельчения их добавляют в муку. При хорошем качестве готовых изделий отмечается их обогащение витамином Е.

Большие перспективы в обогащении рационов питания витаминами Е, D имеют рыба и рыбные жиры, в большом количестве содержащие жирорастворимые витамины.

Ассортимент обогащенных витаминами продуктов массового потребления постоянно расширяется. Такие продукты ориентированы на различные социальные и физиологические группы населения с учетом возрастных и половых особенностей, а также природно-климатических и экологических факторов.

9.5. АНАЛИЗ ВИТАМИНОВ

При анализе витаминов широко используются различные цветные реакции, которые развиваются благодаря характерным функциональным группам и химическим связям. Эти реакции применяются для обнаружения витаминов в реакционных смесях или пищевых средах. При анализе пищевых сред прибегают к предварительному измельчению пищевого сырья и продуктов с последующим экстрагированием специфическими растворителями.

Витамины, являясь по химической природе весьма разными соединениями, требуют разнообразных методов количественного определения. Кроме того, витамины, как правило, содержатся в объектах в ничтожно малых количествах, что требует использования методов высокой точности и связанной с ними сложной и дорогостоящей аппаратуры. Их анализ осложнен тем, что пищевые среды — многокомпонентные системы. Поэтому требуется либо проведение предварительной глубокой очистки витаминов от сопутствующих компонентов, либо использование строго специфи-

ческих методов. Все методы количественного определения подразделяются на химические, физико-химические и биологические.

Химические методы используются, как правило, в том случае, когда витамин в исследуемом объекте присутствует в достаточно большом количестве при наличии ярко выраженных специфических химических свойств. Например, в случае витамина С при анализе пищевых продуктов его содержание на порядок выше, чем других витаминов, и он имеет ярко выраженную способность активно вступать в окислительно-восстановительные реакции. При этом учитывают нестойкость витамина к воздействию внешних факторов и выполняют строгие правила в процессе пробоподготовки и ходе экспериментов (материал предохраняют от солнечных лучей, аэрации, повышения температуры, от контакта с металлическими поверхностями, повышения pH среды). Для экстрагирования применяют растворы уксусной, трихлоруксусной, щавелевой и метафосфорной кислот. В пробоподготовке для удаления различных примесей используют методы осаждения, различные хроматографические методы. При анализе объектов, содержащих пигменты, применяют титрование в присутствии органических растворителей (хлороформ, ксилан, изометилацетат), экстрагирующих избыток красителя. При исследовании продуктов, содержащих восстанавливающие вещества, экстракты предварительно обрабатывают формальдегидом. При определении витамина С в окрашенных фруктовых и ягодных соках применяют титрование 2,6-дихлорфенолиндофенолом, конечную точку которого определяют по изменению окислительно-восстановительного потенциала — потенциометрически, по появлению поляризационного тока — амперометрически.

Физико-химические методы в большинстве случаев основаны на образовании из витаминов окрашенных соединений, концентрация которых определяется фотометрически. Однако такие методы применяют при исследовании чистых препаратов витаминов. Для количественного определения витаминов используют поглощение в УФ-области спектра (витамины B_2, D, E), газожидкостную хроматографию (пантотеновая кислота), флуорометрические методы (фолиевая кислота, витамины B_2, B_{12}, K).

Биологические методы обладают достаточной точностью и информативностью, хотя многие из них трудоемки и длительны. В биологических методах используют опытных животных, специальные рационы, вызывающие гипо- или авитаминозы. При анализе витаминов B_1, B_2, B_6, B_{12}, пантотеновой и фолиевой кислот, биотина широко используют специальные микроорганизмы, для которых эти витамины являются витаминами роста. Широкое распространение при анализе витамина B_{12} получили ферментативные методы, обладающие высокой чувствительностью и позволяющие найти низкие концентрации витаминов. В этих методах применяются ферменты диолдегидрогеназы, глицеролдегидрогеназы.

Контрольные вопросы и задания

1. Какой класс химических соединений называют витаминами и почему? 2. Какова классификация витаминов? 3. Определите понятия: *провитамины, витамеры, витаминоподобные вещества, антивитамины.* 4. Вскройте сущность терминов: *гиповитаминоз, гипервитаминоз, авитаминоз.* 5. Приведите структурные формулы витаминов A, D, E. Объясните, почему они нерастворимы в воде и растворимы в жирах. 6. Какова роль витаминов A, E в технологии пищевых продуктов? 7. Каковы биологические функции жирорастворимых витаминов? 8. Почему в случае нерастворимых витаминов могут наблюдаться токсические реакции организма? 9. Каковы биологические функции витаминов группы B? 10. В каких пищевых продуктах содержатся витамины A, D, E? 11. В синтезе какого белка принимает участие аскорбиновая кислота? 12. На основании структурной формулы аскорбиновой кислоты объясните ее неустойчивость на свету и в присутствии кислорода воздуха. 13. Рассчитайте, сколько картофеля необходимо съесть человеку для удовлетворения суточной потребности в витамине C. 14. Рассчитайте, сколько печени и мяса необходимо съесть человеку для удовлетворения потребности в витамине B_1. 15. Составьте альтернативные варианты суточного рациона человека для покрытия потребности в витамине A. 16. От чего зависит суточная норма потребления витаминов? 17. Какие факторы влияют на стабильность витаминов в пищевом сырье и продуктах? 18. Составьте общие схемы обработки пищевого сырья (картофеля, зелени, мяса), обеспечивающие максимальную сохранность витаминов. 19. Дайте общую классификацию методов анализа витаминов. 20. В каких случаях используют химические методы анализа? Назовите эти методы. 21. Перечислите и вскройте сущность физико-химических методов анализа. 22. Какие биологические методы применяются в современном анализе витаминов? 23. Каковы особенности пробоподготовки и анализа витаминов в пищевом сырье и продуктах? 24. Приведите примеры качественного и количественного анализа витаминов. 25. Что такое гиповитаминоз? Приведите примеры. 26. Вскройте сущность коферментной роли витаминов. Приведите примеры.

ГЛАВА 10
МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ВОДА ПИЩИ

Минеральные вещества в отличие от белков, жиров и углеводов не обладают энергетической ценностью. Однако без них жизнь человека невозможна, хотя они не синтезируются в организме человека, а поступают в организм вместе с пищей. Минеральные вещества участвуют в важнейших обменных процессах организма: водно-солевом и кислотно-щелочном. Многие ферментативные процессы в организме невозможны в отсутствие тех или иных минеральных веществ, так как последние участвуют в образовании и функционировании ферментов или активируют их. Главной и наиболее изученной ролью их является участие в построении костной ткани, а также важнейших функциональных белков животных, например гемоглобина и миоглобина. Вместе с тем при их избыточном количестве они могут проявлять и токсические свойства. В связи с этим содержание некоторых неорганических соединений строго регламентируется органами здравоохранения РФ.

В зависимости от содержания в организме и пищевых продуктах минеральные вещества подразделяются на *макроэлементы*, содержание которых на 100 г живой ткани составляет от нескольких десятков до нескольких сотен миллиграммов, и *микроэлементы*, концентрация которых в тканях колеблется от 1 мг до 1 мкг на 100 г ткани. Недостаток или избыток минеральных веществ всегда приводит к возникновению тех или иных патологических состояний и даже к развитию специфических заболеваний, называемых *микроэлементозами* (кариес, флюороз и др.).

Минеральные вещества, а точнее, металлы и галогены, их образующие, занимают вполне определенное место в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева (табл. 96) с присущими им свойствами и строением атомов.

10.1. МАКРОЭЛЕМЕНТЫ

Важнейшая роль макроэлементов состоит в поддержании кислотно-щелочного равновесия, которое необходимо для обеспечения постоянства внутренней среды организма и нормальных условий обмена веществ. Разные вещества могут изменять pH внутрен-

ней среды организма в основную (щелочную) или кислотную сторону. Калий, магний и натрий в организме находятся в виде катионов и образуют основания (дают щелочную реакцию), а фосфор, сера и хлор — в виде анионов и образуют кислоты.

96. Расположение некоторых химических элементов в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Li 3 6,94 литий									
Na 11 22,99 натрий	Mg 12 24,31 магний	13 26,98 Al алюминий	14 28,06 Si кремний	15 30,97 P фосфор	16 32,06 S сера	17 35,45 Cl хлор	18 39,64 Ar аргон		
K 19 39,09 калий	Ca 20 40,08 кальций		Ti 22 47,90 титан	V 23 50,94 ванадий	Cr 24 52,00 хром	Mn 25 54,94 марганец	Fe 26 55,84 железо	Co 27 58,93 кобальт	Ni 28 58,7 никель
Cu 29 69,54 медь	Zn 30 65,38 цинк				34 78,9 Se селен				
Rb 37 85,47 рубидий	Sr 38 87,62 стронций				Mo 42 95,94 молибден				
Ag 47 107,87 серебро	Cd 48 112,41 кадмий								

Молоко и молочные продукты, овощи, фрукты, ягоды содержат катионы, дающие щелочную реакцию, а мясо, рыба, яйца, хлебобулочные и крупяные изделия — анионы, дающие кислую реакцию.

Макроэлементы регулируют водно-солевой обмен, поддерживают осмотическое давление в клетках и межклеточной жидкости, обеспечивая тем самым продвижение между ними питательных веществ и продуктов обмена. Макроэлементы участвуют в пластических процессах построения различных тканей организма, особенно твердых. Участвуя в обменных процессах, они способствуют образованию секретов пищеварительных желез, поддерживают функции нервной и сердечно-сосудистой систем, мышц, принимают участие в кроветворении, образовании и активации гормонов эндокринных желез, влияют на защитные реакции организма. Вместе с тем функции каждого элемента достаточно специфичны.

Калий (К). Химический элемент I группы периодической системы, относится к щелочным металлам. Калий — мягкий серебри-

сто-белый металл с кубической решеткой, химически очень активен. Легко взаимодействует с кислородом воздуха, образуя оксиды, пероксиды и надпероксиды; при нагревании на воздухе возгорается, взаимодействует с кислотами, с жидким хлором, серой, селеном, фосфором и другими химическими реагентами.

В промышленности калий получают путем взаимодействия натрия с гидроксидом калия (или KCl) при высоких температурах. Калий широко используется в промышленности. Вместе с тем это один из элементов, необходимых для растений. В сельском хозяйстве он находит применение в составе калийных и комплексных удобрений и поэтому распространен в растительной пище. В то же время калий агрессивен, вызывает ожоги кожи, при попадании в глаза вызывает тяжелые поражения.

В организме человека калий принимает участие в регуляции водно-солевого и внутриклеточного обменов, осмотического давления, кислотно-щелочного баланса. Он необходим для нормальной деятельности мышц, в частности миокарда, участвует в проведении нервного возбуждения к мышцам, активирует работу ряда ферментов, участвует в реакциях обмена веществ, например в превращении глюкозы в гликоген. Принимает участие в регуляции ритма сердца. В клинической практике калий применяют при сердечно-сосудистой недостаточности, при нарушениях сердечного ритма, при приеме диуретических средств.

Калий — антагонист натрия, поэтому способствует выведению из организма жидкости. Считается, что калий обладает защитным действием против нежелательного действия избытка натрия и тем самым нормализует давление крови. По этой причине в некоторых странах рекомендуется выпускать поваренную соль с добавлением хлорида калия.

Калий широко представлен в продуктах растительного и животного происхождения (в бобовых, картофеле, яблоках, винограде, в неочищенном рисе, орехах, чесноке, тыкве, молочных продуктах, рыбе, мясе). Стоит заметить, что калиевую диету предпочтительнее составлять из продуктов растительного происхождения, так как из животных продуктов он хуже усваивается в организме человека. Суточная потребность человека в калии составляет 2500—5000 мг, которая обычно удовлетворяется обычным рационом, особенно за счет картофеля, удельная доля которого в рационе человека у нас в стране значительна.

При дефиците калия в пище, что встречается у здоровых людей достаточно редко, возможно уменьшение содержания его в крови (гипокалиемия), приводящее к мышечной слабости и апатии, сонливости, потере аппетита, тошноте, рвоте, уменьшению выделения мочи, запору, замедлению пульса, появлению аритмий, артериальной гипотензии. При стрессе, заболеваниях почек, поносе, чрезмерном употреблении кофеинсодержащих веществ и табака уровень калия в организме может снизиться. Избыток калия в

организме также может приводить к серьезным нарушениям различных функций органов и систем организма.

Кальций (Ca). Относится к химическим элементам, необходимым организму человека и животных в больших количествах. Это типичный щелочноземельный металл, широко распространен в природе. Ca — серебристо-белый легкий металл. Природный элемент представляет смесь шести стабильных изотопов (^{40}Ca, ^{42}Ca, ^{43}Ca, ^{44}Ca, ^{46}Ca, ^{48}Ca), из которых наиболее распространен ^{40}Ca (96,97 %). По распространенности в земной коре кальций занимает пятое место (после O, Si, Al и Fe) при содержании 2,96 % по массе. Он энергично мигрирует и накапливается в различных геохимических системах, образуя 385 минералов. Бóльшая часть кальция заключена в полевом шпате анортите $Ca[Al_2Si_2O_8]$ с содержанием в основных породах 6,72 %, в кислых — 1,58 %.

Огромную роль в истории кальция играет биогенная миграция. В живом веществе кальций — главный из металлических элементов. Известны организмы, которые содержат более 10 % кальция (больше углерода), строящие свой скелет из соединений Ca, главным образом из $CaCO_3$ (известковые водоросли, моллюски, иглокожие, кораллы). С захоронением скелетов морских животных и растений связано накопление колоссальных масс водорослевых, коралловых и прочих известняков, которые, минерализуясь, превращались в различные виды мрамора. Огромные территории с влажным климатом (лесные зоны, тундра) характеризуются дефицитом кальция — здесь он легко выщелачивается из почв. С этим связано низкое плодородие почв, низкая продуктивность домашних животных, их малые размеры, нередко болезни скелета. Здесь требуется известкование почв, подкормка животных. Напротив, в сухом климате $CaCO_3$ труднорастворим, поэтому ландшафты пустынь и степей богаты Ca. Важную роль играют в миграции Ca подземные воды, которые местами выщелачивают $CaCO_3$, образуя пещеры, сталактиты и сталагмиты, а также фосфаты кальция, доломиты $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и гипсы.

Благодаря конфигурации внешней оболочки ($Ca\ 4s^2$) кальций двухвалентен и чрезвычайно активен. Он взаимодействует с кислородом и влагой воздуха, при нагревании или в кислороде воспламеняется, с холодной водой образует пленки $Ca(OH)_2$, реагирует с горячей водой, кислотами, фтором, серой, графитом, кремнием, фосфором и т. д.

Элементный кальций и его соединения находят широкое применение в отраслях промышленности и сельском хозяйстве. В организм человека кальций попадает с продуктами питания (молоко, цельномолочные продукты, твердые сыры, плавленые сыры, масло, зеленые листовые овощи, курага, орехи, бобовые, овес, толокно и др.). При попадании в организм человека с пищей всасывается около 10—40 % кальция. Его всасывание значительно уменьшается при содержании в рационе большого количества жи-

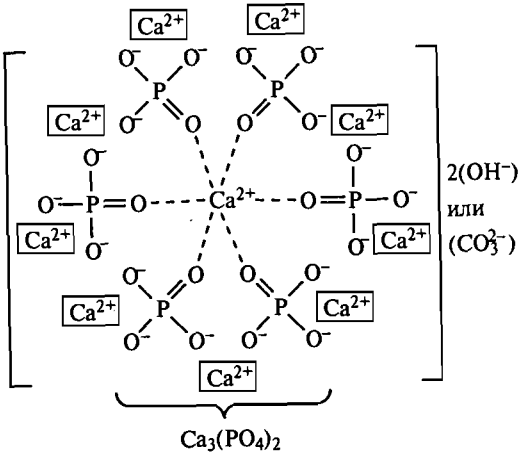


Рис. 197. Структура гидроксиапатита костной ткани

ров, фитиновых кислот (злаковые культуры), фосфатов, щавелевой кислоты (щавель, шпинат), что необходимо учитывать при составлении рационов людей, нуждающихся в повышенном потреблении кальция.

Кальций выполняет в организме разнообразные функции: пластические и структурные, входя в состав основного структурного компонента костной ткани — гидроксиапатита, микрокристаллы которого образуют жесткую структуру костной ткани (рис. 197).

Несмотря на видимую инертность, прочность и малую подвижность, в костях происходит постоянный обмен веществ и возобновление тканевых элементов. Так, например, установлено, что ежедневно обновляется от 10 до 20 % минерального состава костной ткани, что гораздо интенсивнее обмена основного белка кости коллагена. При этом минеральные компоненты поступают из окружающей перенасыщенной Ca^{2+} среды жидкой фазы и осаждаются в нерастворимой форме в виде фосфата, как только превышается произведение растворимости, равное $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ М (при ионной силе 0,16). Образованию нерастворимой формы фосфата кальция благоприятствует высокая концентрация кальция. Физиологически это достигается быстрым высвобождением Ca^{2+} из матрикса окостеневшей ткани, который может связывать в 100 раз больше этих ионов, чем содержится в сыворотке крови, где концентрация ионов кальция не превышает $(1{,}46 \pm 0{,}05)$ мМ. Появление кристаллов индуцируется нуклеацией, т. е. образованием поверхности решетки.

Кальций придает также стабильность клеточным мембранам, образуя связи между отрицательно заряженными группами фосфолипидов, структурных белков и гликопротеинов. Он принимает

участие в осуществлении клеточных связей, обеспечивающем слипание клеток при тканеобразовании. Он также необходим для нормальной возбудимости нервной ткани и сократимости мышечных волокон. В отсутствие Ca^{2+} тропонин и тропомиозин ингибируют взаимодействие актина и миозина в миофибриллярной мышечной ткани. В таком состоянии она расслаблена. Ионы Ca^{2+}, высвобождаемые саркоплазматическим ретикулумом, связываются одной из субъединиц тропонина, что вызывает в конечном итоге конформационные сдвиги в актине, и образуется актомиозин. Мышца сокращается. Таким образом, Ca^{2+} регулирует мышечное сокращение по аллостерическому механизму с передачей информации от тропонина до миозина и поэтому является необходимым компонентом при выполнении мышечной работы. В отсутствие Ca^{2+} нарушаются функции координированного движения и взаимосвязи белков в процессе развития организма.

Ионы кальция являются активатором ряда ферментов и гормонов, а также важнейшим компонентом системы свертывания крови. Протромбин — типичный глобулин плазмы крови — синтезируется в печени. Переход протромбина в активный фермент тромбин, гидролизующий растворимый белок фибриноген в нерастворимый фибрин с образованием кровяного сгустка, эффективно протекает лишь в присутствии ионов Ca^{2+} и других факторов свертывания (см. гл. 2).

При этом тромбопластин тканей взаимодействует с ионами кальция и инициируется свертывание крови. Поэтому при склонности организма к повышенной свертываемости крови и образованию тромбов в кровеносных сосудах количество продуктов, богатых кальцием, в рационе необходимо снижать.

Ca^{2+} участвует в проницаемости клеточных мембран, оказывает действие, противоположное действию натрия. Кальций проявляет антистрессовый эффект, способствует выведению из организма солей тяжелых металлов и радионуклидов, проявляет антиоксидантный эффект, обладает антиаллергическим действием. Он участвует в поддержании равновесия между возбуждением и торможением коры головного мозга, в расщеплении резервного полисахарида — гликогена.

Содержание кальция в теле взрослого человека составляет примерно 20 г на 1 кг массы, у новорожденных — 9 г/кг. Всего в организме человека находится 1000—1200 г кальция, 99 % которого приходится на кость. Он запасается в ней в основном в виде гидроксиапатита $Ca_3(PO_4)_2 \cdot O \cdot Ca(OH)_2$ и фторапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot O \cdot CaF_2$. Остальной кальций входит в состав крови и других тканей как в виде ионов, так и в связанном состоянии. За одни сутки из костей выводится до 700 мг кальция и столько же откладывается в них вновь. Функция кости как депо Ca^{2+} обеспечивает довольно гибкую систему адаптации к различным уровням потребления кальция с пищей. Рекомендуемая норма составляет для взрослых 800—

1000 мг/сут и корректируется в зависимости от возраста и физиологического состояния. В действительности для постоянного возобновления структуры тканей требуется лишь 500 мг у взрослого человека. Это связано с тем, что большинство пищевых продуктов содержит Ca^{2+} в виде малорастворимых фосфатов $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, солей жирных кислот $Ca(RCOO)_2$ (или они образуются в процессе пищеварения). Такие формы кальция усваиваются лишь на 50 %. В пожилом возрасте активность функционирования кишечника снижается и снижается поступление кальция. В молодом возрасте или при беременности нормы потребления кальция возрастают, так как в эти периоды больше кальция идет на формирование и рост объемов костной ткани или на грудное вскармливание младенцев.

Обмен кальция в организме значительно стимулируется наличием некоторых других минеральных веществ, гормонов и особенно витаминов.

Уменьшение концентрации кальция в организме приводит к понижению возбудимости нервной системы, следствием чего является появление судорог. Дефицит кальция может провоцировать развитие гипертонических кризов, токсикозов беременности, повышение уровня холестерина в крови.

Обмен кальция характеризуется тем, что при его недостаточном поступлении с пищей он все равно продолжает выделяться из организма в прежних количествах за счет его запасов. Если отрицательный баланс кальция сохраняется долго, то могут возникнуть явления кальциевой недостаточности, такие, как остеопороз (истончение костной ткани, грозящее переломами). Наиболее уязвимы и подвержены травмам позвоночник, шейка бедра и запястье.

Остеопороз, по данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), занимает четвертое место среди других заболеваний, распространенных на Земле, уступая только болезням сердечно-сосудистой системы, онкологическим и эндокринным. Остеопороз возникает в результате медленной и незаметной потери кальция, при этом происходит уменьшение объема и прочности костей. Эта коварная болезнь развивается постепенно, заявить о себе она может болями, сильной утомляемостью, избыточным зубным налетом, пародонтозом, хрупкостью и размягчением ногтей, преждевременным поседением, ночными судорогами ног. В большей степени остеопорозу подвержены женщины со светлой кожей, курящие женщины, любительницы алкоголя и кофе. Остеопороз угрожает женщинам, у которых было более трех беременностей и родов, а также тем, кто долго кормил детей грудью, и тем, кто пренебрегал физическими упражнениями. Шансов «приобрести» остеопороз больше у худощавых женщин, чем у полных, так как жировые клетки последних превращают гормон, вырабатываемый надпочечниками, в женские половые гормоны — эстрогены. А чем больше в организме эстрогенов, тем меньше ему грозит ос-

теопороз. Чтобы кости оставались твердыми, между ними и кровью должен происходить сбалансированный обмен кальцием, способствующий постоянному самообновлению костной ткани. Именно этот непрерывный процесс самовосстановления костей и поддерживают эстрогены и другие гормоны. Они как бы заставляют кальций оставаться в костях, не давая ему уходить обратно в кровь. Поскольку уровень эстрогенов в женском организме с возрастом уменьшается, кости теряют способность удерживать кальций. Они становятся тоньше и легче до такой степени, что делаются похожими на губку. Концентрация кальция в крови находится под контролем гормона паращитовидных желез — паратгормона. Падение содержания кальция в крови приводит к усилению секреции паращитовидных желез, что способствует выделению в кровь кальция из костей. Этот гормон обусловливает всасывание кальция в кишечнике, высвобождение его из костей и обратное всасывание из первичной мочи в почечных канальцах. Кроме того, кровь с пониженным содержанием кальция не свертывается на воздухе. Малейшая царапина может привести организм, как при гемофилии, к гибели из-за отсутствия в крови кальция. Длительный дефицит кальция в пище нежелательно сказывается на возбудимости сердечной мышцы и ритме сокращения сердца.

Вместе с тем показано, что избыточное поступление кальция в клетки соединительной ткани частично обезвоживает их, в результате чего клетки увядают, снижается их физиологическая активность. Нервная система становится возбудимой. Развивается мочекаменная болезнь, почечные камни образуются из нерастворимых солей кальция и магния: оксалатов, уратов (солей мочевой кислоты) и др. При недостаточном функционировании ксантиноксидазы — фермента, содержащего молибден, локально возрастает концентрация уратов. Они обладают свойством отлагаться и концентрироваться в суставной жидкости, в хрящах, уменьшая их подвижность и вызывая заболевание подагру. При избыточном приеме солей кальция внутрь, его повышенном всасывании из кишечника или пониженном выведении через почки концентрация кальция в плазме крови может возрасти. Развивается гиперкальциемия, которая в особенно тяжелых случаях приводит к кальцинозу (отложению солей) в различных тканях и органах. Гиперкальциемия может быть также результатом повышенного потребления витамина В. Ее проявления: потеря аппетита, задержка роста детей, рвота, запоры и другие расстройства, связанные с резким увеличением всасывания кальция из кишечника.

Уровень кальция в организме можно понизить при употреблении воды, не содержащей кальция. Такая вода легко всасывается тканями организма и хорошо промывает организм от избытка кальция. Идеальной в этом плане является дистиллированная вода. Она великолепно усваивается организмом и представляет собой хороший растворитель для многих продуктов жизнедеятель-

ности организма и всех минеральных веществ, в том числе и для кальция. Она выводит избыток кальция из организма. Но ее не следует употреблять более двух месяцев, так как могут быть выведены и необходимые вещества.

Уменьшить жесткость воды в домашних условиях можно следующими способами: 1) кипячением воды, при этом гидрокарбонат кальция, содержащийся в воде, разлагается: $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow \rightarrow CaCO_3 + H_2O + 2CO_2$; 2) пропусканием воды через бытовые водоочистительные приборы («Родничок», «Аквалон» и др.) — жесткость воды снижается на 30 %. Снижению усвоения кальция способствуют соли щавелевой кислоты (оксалаты), фитин и балластные вещества. В процессе варки и жарки органический кальций, содержащийся в продуктах, переходит в неорганический и более 60 % его не усваивается организмом.

При лечении дефицита кальция применяют специальные диеты или препараты кальция.

Магний (Mg). Типичный металл, занимает место во II группе периодической системы химических элементов. В наибольшей степени среди щелочноземельных металлов распространен в природе и пищевом сырье и продуктах (неочищенное зерно, чечевица, арахис, орехи, бананы, абрикосы, яблоки, красный перец, грейпфрут, лимон, сыр, семена кунжута, пшеница, дрожжи, рыба, мясо и др.).

В организме взрослого человека содержится около 25 г магния, главным образом в костях в виде фосфатов и бикарбоната. Концентрация в плазме крови — 0,9 мМ. Максимальное количество магния у человека содержится в мозге, тимусе, надпочечниках, половых железах, красных кровяных тельцах, мышцах. Магний также входит в состав кожных покровов и слизистых оболочек, повышает их защитную функцию. Физиологическая функция магния обусловлена его участием в качестве кофактора в ряде важнейших ферментативных процессов, в частности в обмене фосфора, он также способствует снижению давления крови. Магний активирует гексокиназу, глюкокиназу, ДНК-полимеразу. Его недостаточность ведет к накоплению в клетках кальция и потере калия. Для большинства реакций с участием АТФ необходимо образование комплекса АТФ с магнием. Магний стимулирует освобождение холецистокинина, что определяет его участие в переваривании липидов. Он необходим для нормального формирования костей и зубов. Способствует усвоению кальция и калия. Предотвращает обызвествление мягких тканей. Людям, желающим иметь гибкий стан, следует обязательно включать в рацион необходимое количество магния. Он защищает артерии от резких изменений кровяного давления. Принимает участие во многих метаболических процессах как составная часть более 300 ферментов, а также участвует в высвобождении энергии гликогена и накопленных углеводов. Магний необходим для передачи нервных импульсов.

Вместе с витамином B_6 способствует рассасыванию камней в почках. Этот элемент способствует также удалению излишка воды из оболочек мозга, что весьма важно при обострении гипертонии и менингите; стимулирует перистальтику кишечника и повышает отделение желчи.

Потребность взрослого организма в магнии составляет около 400 мг/сут. Она изменяется в зависимости от физиологического состояния и возраста человека. Обычно магний в достаточном количестве поступает с пищей. Почти половина суточной потребности в магнии удовлетворяется за счет хлеба и крупяных изделий. Он также содержится в орехах, молоке и молочных продуктах, овсяной крупе, горохе, фасоли и т. д. В случае нехватки его недостаток проще всего восполнить, потребляя минеральную воду. В организме усваивается менее 40 % поступающего в него магния, так как его соединения плохо всасываются кишечником. Магний усиливает процессы обмена углеводов в мышцах, укрепляет кости; если в организме нарушено магний-кальциевое равновесие, то почти весь магний включается в состав костных тканей, вытесняя оттуда кальций. Это ведет к заболеванию рахитом.

В нервной системе также содержится большое количество магния, особенно в спинном мозге. Большое значение магния для деятельности нервной системы подтверждается тем, что при инъекции магния в кровь человек или животное впадает в состояние, близкое к наркотическому. Это свойство магния используется в медицине.

Магний входит в состав хлорофилла и, следовательно, играет незаменимую роль в фотосинтезе и в газообмене планеты. Кроме хлорофилла магний во всех тканях растений участвует также в образовании жиров, в превращении фосфорных соединений. Особенно много магния в соке каучуконосных растений. Нехватка магния приводит к уменьшению количества хлорофилла и к побледнению и смене окраски листьев на красную и желтую. Алиментарная недостаточность магния встречается редко. С обычным рационом, главным образом через продукты растительного происхождения, в организм поступает 200—500 мг магния в день. При определенных заболеваниях или особенностях питания может развиться дефицит магния, что является одной из причин сердечно-сосудистых патологий. Недостаток магния у детей первых лет жизни приводит к развитию рахита, резистентного к витамину D. Дефицит магния характеризуется рассеянностью, раздражительностью, расстройством пищеварения, нарушениями сердечной деятельности, спазмами мышц, легочными заболеваниями, повышением кровяного давления, судорогами, усиленным сердцебиением. Нехватка магния повышает риск заболевания инфарктом миокарда, приводит к прекращению роста, заболеваниям кожи, выпадению волос. При недостатке магния также возникают головокружения, чувствительность к переменам погоды, быстрая утомляемость, бессонница, ночные кошмары, тяжелое пробуждение.

Большие дозы магния почти никак не влияют на состояние организма. Следует помнить, что избыток магния снижает усвояемость кальция. Оптимальное соотношение кальция и магния 1 : 0,5. При заболеваниях печени и дефиците магния возможны заторможенность, сонливость, снижение давления, замедление пульса и т. д. Усвоение снижается при употреблении большого количества жиров, белков, витаминов (например, витамина D). На его всасывание влияет щавелевая кислота, содержащаяся в миндале, свекле, какао, чае. Стресс приводит к уменьшению количества магния в организме. Потребность организма в магнии повышается при употреблении алкоголя, при поносе, при разовом большом поступлении в организм витамина D, цинка, фосфора.

Магний в медицинской практике применяется также как лекарственное средство. Английская соль ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) используется как слабительное и желчегонное средство. При инъекциях она вызывает состояние, близкое к наркотическому, и применяется для борьбы с судорогами, для лечения гипертонии, психологического возбуждения; в сочетании с другими препаратами — для обезболивания при родах. Водные растворы тиосульфата магния используются для лечения ожогов и других заболеваний кожи. Белая магнезия ($MgCO_3$) входит в состав зубных порошков и присыпок; кроме того, она уменьшает кислотность желудочного сока. Жженая магнезия (MgO) тоже нейтрализует желудочный сок. Кроме того, она применяется внутрь при кислотных отравлениях.

Натрий (Na). Типичный металл, входящий в I группу периодической системы химических элементов. Является одним из главных компонентов химического состава природных вод.

Основным источником поступления натрия в поверхностные воды суши являются изверженные и осадочные породы и самородные растворимые хлористые, сернокислые и углекислые соли натрия. Большое значение имеют также биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия. Кроме того, натрий поступает в природные воды с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей.

В поверхностных водах натрий мигрирует преимущественно в растворенном состоянии. Концентрация его в речных водах колеблется от 0,6 до 300 мг/дм^3 в зависимости от физико-географических условий и геологических особенностей бассейнов водных объектов.

Натрий содержится во всех тканях и биологических жидкостях организма. Он участвует в поддержании осмотического давления в тканевых жидкостях и крови; в передаче нервных импульсов; регуляции кислотно-щелочного равновесия, водно-солевого обмена; повышает активность пищеварительных ферментов. Метаболизм натрия всесторонне изучен благодаря его физиологическим свойствам и важности для организма. Этот нутриент легко всасывается

из кишечника. Ионы натрия вызывают набухание коллоидов тканей, что обусловливает задержку воды в организме и противодействует ее выделению. Уровень натрия во внеклеточной жидкости тщательно поддерживается почками под влиянием эндокринных, сердечно-сосудистых и автономных регуляторных механизмов. Общее количество натрия во внеклеточной жидкости, таким образом, определяет объем этих жидкостей. Возрастание концентрации натрия в плазме стимулирует осморецепторы в центре гипоталамуса независимо от объема жидкости, что приводит к ощущению жажды. В жарком климате и при тяжелой физической работе происходит существенная потеря натрия с потом и необходимо введение в организм соли для восполнения утраченного количества.

Обычно соли натрия не обладают острой токсичностью, поскольку полностью развитые почки эффективно выводят натрий из организма. В основном ионы натрия поступают в организм за счет поваренной соли — NaCl. При избыточном потреблении хлорида натрия ухудшается удаление растворимых в воде конечных продуктов обмена веществ через почки, кожу и другие выделительные органы. Задержка воды в организме осложняет деятельность сердечно-сосудистой системы, способствует повышению кровяного давления. Поэтому потребление соли в пищевом рационе при соответствующих заболеваниях ограничивают. Вместе с тем при работе в горячих цехах или жарком климате увеличивают количество натрия (в виде поваренной соли), вводимого извне, чтобы компенсировать его потерю с потом и уменьшить потоотделение, отягощающее функцию сердца.

Потребность в натрии существует, но она невелика — около 1 г в день — и в основном удовлетворяется обычной диетой без добавления пищевой соли (0,8 г в день). Однако основное количество натрия (около 80 %) организм получает при поглощении продуктов с добавлением поваренной соли, которая в технологии пищевых продуктов играет роль вкусообразователя и консерванта.

Натрий естественно присутствует во всех пищевых продуктах. Однако его содержание относительно невелико: 15—18 мг%. Способ получения пищевых продуктов в значительной мере определяет конечное содержание в нем натрия. Например, замороженный зеленый горошек содержит гораздо больше натрия, чем свежий. Свежие овощи и фрукты содержат его в пределах < 10 мг/кг—1 г/кг в отличие от круп и сыра, которые могут содержать натрий в количестве 10—20 г/кг.

Оценка среднесуточного поступления натрия с пищей затруднена, поскольку его концентрация в пище широко варьирует и, кроме того, люди привыкли подсаливать пищу. Взрослый человек ежедневно потребляет до 15 г поваренной соли и столько же выделяет ее из организма. Это количество значительно превышает физиологически необходимое и определяется прежде всего вкусовыми качествами хлорида натрия, привычкой к соленой пище. Со-

держание поваренной соли в пище человека можно без ущерба для здоровья снизить до 5 г в сутки. На выделение хлорида натрия из организма, а следовательно, и на потребность в нем влияет количество солей калия, получаемое организмом. Растительная пища, особенно картофель, богата калием и усиливает выделение с мочой хлорида натрия, а следовательно, и повышает потребность в нем.

Функции натрия в организме тесно связаны со свойствами этого металла. Среди элементов щелочной и щелочноземельной группы натрий самый легкий, наиболее активный и обладающий сильными восстановительными свойствами. Соответственно он в меньшей степени, чем калий и тем более магний и кальций, способен к образованию устойчивых комплексов с макромолекулами и в этой роли не в состоянии с ними конкурировать. Иными словами, натрий не может играть сколько-нибудь существенной роли в стабилизации полимеров, например клеточных мембран. В итоге энергично конкурирующий, но неспособный к структурообразованию натрий выступает как универсальный разрушитель по отношению к макромолекулярным полимерам, возможности которого усилены его огромной сравнительно с другими катионами собственной концентрацией во внеклеточной жидкости. Его влияние возрастает многократно при освобождении в околоклеточную среду других дестабилизирующих мембраны веществ. Это конкурентное действие натрия за связь с элементами мембран используется, например, в токсикологии для защиты их от стойкого связывания с тяжелыми металлами.

В естественных условиях свойства натрия используются организмом для обратимых изменений формы белковых молекул с изменением их ферментативной активности. В клеточной мембране он конкурирует со стабилизирующими ее двухвалентными кальцием и магнием, выступая как соучастник в провоцировании клеточного возбуждения (наряду с одновалентным калием, протоном, ацетилхолином). Внутри клетки в актомиозиновом комплексе он конкурирует с этими же кальцием и магнием, в большей степени содействуя реализации клеточного ответа на раздражение. В гликогене и в функционально-ферментативных белках он, конкурируя с анаболическими катионами — калием и магнием, провоцирует катаболическую направленность обмена веществ.

Низкая способность натрия к комплексообразованию исключает его прямое участие в молекулярных механизмах синтеза, одновременно обусловливая большую его свободу, т. е. подвижность, растворимость и гидрофильность. Поэтому и распределен он преимущественно в несвязанной (неструктурированной, неориентированной, подвижной) воде.

Уместно подчеркнуть, что транспорт питательных веществ (аминокислот, углеводов, полиаминов, аденозина) в клетку прямо пропорционален натриевому концентрационному градиенту, а

выраженность и продолжительность процесса — доле кальция в общей массе ионов, проникших в клетку.

Помимо участия в клеточных процессах возбуждения, транспорта питательных веществ, переориентации метаболизма натрий выполняет и пассивную осмотическую функцию, обусловленную исключительно его высокой концентрацией. Во внеклеточной жидкости его концентрация равна 142 мэкв/л, т. е. в десятки раз выше концентрации любых других катионов (в клетке в состоянии функционального покоя она колеблется в зависимости от специфики тканевого метаболизма от 0 до 20 мэкв/л). Вместе с ассоциированным ионом хлора, концентрация которого во внеклеточной жидкости равна 104 мэкв/л, этими двумя элементами обеспечивается 80 % осмотического давления во внеклеточной жидкости.

В организме человека натрий составляет десятидневную потребность в нем, т. е. около 100 г у взрослого. Почти $\frac{1}{3}$ количества находится в малоподвижном состоянии в хрящевой и костной тканях. Кроме того, натрий содержится в крови, сыворотке крови, эритроцитах, лимфе, глазной жидкости, почечной желчи, слюне, женском молоке, мозге, миокарде, печени, почках, поджелудочной железе, легких, коже. Половина всего натрия содержится во внеклеточной жидкости. Естественно, что регуляция водного состояния теснейшим образом связана с регуляцией обмена поваренной соли.

Понятно, что обмены компонентов поваренной соли — натрия и хлора — неотделимы. Учитывая их сравнительно огромную концентрацию во внеклеточной жидкости, следует понимать, что и натриевый баланс (вместе с балансом хлора) неотрывен от баланса водно-осмолярного. Его регуляция обеспечивается согласованной деятельностью выделительных органов, обширного рецепторного аппарата и нейроэндокринной системы. Понимая роль межкатионных взаимоотношений и роль натрия как основного клеточного «деполяризатора», нетрудно понять также, насколько для сложной организованной живой системы, нуждающейся в подвижном, реактивном образе жизни, выгодно было обладание механизмами удержания оптимального количества этого вещества во внутренней среде в качестве «возмутителя спокойствия», своеобразного «клеточного погонялы». Но такое присутствие небезопасно для интегральных отношений внутри самого организма и должно быть лимитировано, поэтому потребовался сложный механизм его контроля и сдерживания.

Пассивные осмотические свойства натрия и ассоциированного с ним хлора обнаружены раньше других. Соответственно и система контроля за содержанием натрия была названа регуляцией водно-натриевого или водно-осмолярного баланса. Она обеспечивается не только согласованной деятельностью выделительных органов, обширного рецепторного аппарата и нейроэндокринной системы, но через них — всей клеточной массой.

По-видимому, в процессе эволюционирования многоклеточных организмов не могли не сформироваться или ассимилироваться извне механизмы, способные контролировать и регулировать внутреннее постоянство. Потребность в них особенно важна в условиях непрерывно меняющейся внешней среды и воздействий на организм многообразных дезинтегрирующих факторов (колебания температуры, влажности, осмотичности, гидродинамического давления, излучений, концентрации химических веществ, в том числе питательных и конечных продуктов метаболизма, микрофлоры).

Надежность механизмов контроля и регуляции подразумевает оптимальное сочетание в них многокачественности, многоярусности, многовариантности, что позволяет избежать реагирования на случайные, ложные воздействия, а также и отказов в реагировании на сигналы. Все это в полной мере относится к системе регуляции водно-натриевого или, что почти одно и то же, водно-осмотического состояния.

Сера (S). Химический элемент неметаллического характера, главный представитель VI группы периодической системы.

Сера как простое вещество имеет много структурных модификаций циклического или липидного характера. Ее кристаллы водой не смачиваются, она малорастворима в этиловом спирте и диэтиловом эфире, хорошо растворяется в сероуглероде. При обычных условиях сера хорошо реагирует со всеми щелочными и щелочноземельными металлами.

В природе встречается в трех формах: самородная, сульфидная и сульфатная.

В составе живущих на Земле организмов насчитывается 30 постоянно встречающихся биогенных химических элементов. Среди них заметное место занимает сера. Минеральная среда и организм неразрывно связаны, поскольку эволюция химического состава организмов сопряжена с геохимическими процессами, непрерывно протекающими в земной коре. Содержание химических элементов в живом организме в общем пропорционально составу среды обитания с поправкой, разумеется, на биологическую ценность химических элементов и, следовательно, на потребность в них организмов.

Сера в организме человека — непременная составная часть клеток, ферментов, гормонов, в частности инсулина, вырабатываемого поджелудочной железой, и серосодержащих аминокислот. Содержание в организме человека — 140 г; концентрация в плазме крови — 1300—1800 мкг/см^3, в цельной крови — 1800—2200 мкг/см^3. Входит в состав аминокислот, коферментов (кофермент А, липоевая кислота), витаминов (биотин, тиамин), глутатиона и др. Сульфгидрильные группы (—SH—) остатков цистеина играют важную роль в структуре и каталитической активности многих ферментов. Образуя дисульфидные связи (—S—S—) внутри от-

дельных полипептидных цепей и между ними, эти группы участвуют в поддержании пространственной структуры молекул белков. В крови сера локализована преимущественным образом в серосодержащих аминокислотах (метионин, цистеин). Довольно много ее в нервной, соединительной и костной тканях. Считается, что суточный пищевой рацион взрослого здорового человека должен содержать 4—5 г серы (по данным В. А. Тутельяна с соавторами — около 1 г).

Фосфор (Р). Биологический спутник кальция. Не является металлом, находится в V группе периодической системы химических элементов. Имеет один устойчивый нуклид ^{31}P.

Среднее содержание фосфора в земной коре 0,105 % по массе, в воде морей и океанов — 0,07 мг/дм^3. Известно около 200 фосфорных минералов, все они представлены фосфатами. Из них важнейший — уже упоминавшийся апатит, который является основой фосфоритов. Практическое значение имеют и некоторые другие соединения. Известно 10 модификаций фосфора, из них важнейшие — белый, красный и черный фосфор. Они отличаются свойствами.

Основную долю всего добываемого фосфора (90 %) используют для получения P_2O_5 и так называемой термической фосфорной кислоты, применяемой в производстве различных фосфатов, в том числе при получении подкормок для животноводства. Его используют для получения различных органических и неорганических фосфорсодержащих соединений.

В объектах живой природы он входит в состав фосфопротеинов, фосфолипидов, нуклеиновых кислот, неорганических фосфатов, а также многих ферментов.

Значение фосфора и его роль в обменных процессах организма определяется соединениями, в состав которых он входит. Содержание фосфора в организме человека: в костной ткани 5 г, в ткани мозга 4 г, в мышцах 0,27 г, в плазме крови 130—170 мкг/см^3, в цельной крови 300—360 мкг/см^3. Суточная потребность 1—1,2 г (у детей выше, чем у взрослых). Является одним из важнейших биогенных элементов. Присутствует в клетках в виде орто- и пирофосфорной кислот и их производных. В процессе биологической эволюции именно фосфорные соединения стали основными универсальными хранителями генетической информации и переносчиками энергии во всех живых системах.

Другая важнейшая роль соединений фосфора в организме заключается в том, что ферментативное присоединение фосфорильного остатка к различным органическим соединениям (фосфорилирование) служит как бы «пропуском» для их участия в обмене веществ; и наоборот, отщепление фосфорильного остатка (дефосфорилирование) исключает эти соединения из активного обмена. Нарушение фосфорного обмена приводит к глубоким биохимическим изменениям, в первую очередь в энергетическом обмене.

При недостатке фосфора в организме человека развиваются остеопороз и другие заболевания костей.

В физиологических условиях содержание фосфора в плазме крови поддерживается на постоянном уровне за счет взаимодействия витамина D, паратгормона и тиреокальцитонина. Неорганический фосфор вместе с кальцием выполняет структурные функции; наряду с гидроксиапатитом важно отметить фосфолипиды — основные структурные компоненты мембран клеток, субклеточных органелл и мембранных структур. Фосфаты являются компонентами буферной системы крови, других биологических жидкостей, обеспечивают поддержание кислотно-щелочного равновесия.

Исключительно важны многообразные метаболические функции фосфора и его органических соединений. Прежде всего это образование нуклеотидов и нуклеиновых кислот и в результате участие в процессах роста и деления клеток, кодирования, хранения и использования генетической информации. Органические соединения фосфора являются центральным звеном энергетического обмена, учитывая этерификацию неорганического фосфата, связывание его в виде богатой энергией пирофосфатной связи АТФ. Таким образом, они принимают участие в важнейших процессах обмена энергии, так как все превращения углеводов в ходе гликолиза, гликонеогенеза и пентозного цикла осуществляются в фосфорилированной форме. Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) и креатинфосфат являются аккумуляторами энергии, с их превращениями связаны мышление и умственная деятельность, жизнеобеспеченность организма.

Соединения фосфорной кислоты участвуют в ферментативных процессах, обеспечивая проявление тех или иных биохимических функций ряда витаминов, регуляцию обменных процессов, проведение нервного импульса и мышечное сокращение и др. Таким образом, фосфор обладает значительной биологической активностью, его наличие в рационах питания обязательно.

Норма физиологических потребностей составляет для взрослого населения 1200 мг/сут и корректируется, как и для кальция, в зависимости от физиологического состояния и возраста.

Фосфор широко распространен в природе, в том числе пищевом сырье и продуктах (хлеб, крупы, мясо, печень, мозги, рыба, яйца, молоко, сыр, орехи и т. д.), в связи с чем недостаточность фосфора в пище практически не наблюдается.

При длительном недостатке фосфора в пище организм черпает его из костной ткани, что ведет к деминерализации костей. Кости становятся пористыми и мягкими, теряют свою прочность и упругость (остеопороз).

Избыточный фосфор представляет особую опасность для детей в первые годы жизни, которых вскармливают коровьим молоком, где содержание фосфора в 5—7 раз выше, чем в женском. Возни-

кают нарушения обмена веществ и соответствующие заболевания, так как почки не справляются с фосфорной нагрузкой.

Длительный избыток фосфора приводит к нарушению усвоения кальция, усиленному выведению его из костей, повышается опасность развития почечнокаменной болезни. У людей, получающих избыточное количество фосфора, наблюдается кальциноз аорты. Важным является предупреждение излишнего поступления фосфора и соблюдение соотношения фосфор : кальций 1 : 1,5.

Хлор (Cl). Химический элемент VII группы периодической системы. При нормальных условиях — это токсичный газ с резким раздражающим запахом. Природный хлор состоит из двух изотопов: ^{35}Cl и ^{37}Cl.

Встречается в природе только в виде соединений. Среднее содержание хлора в земной коре — $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ % по массе, в кислых изверженных породах — гранитах — $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ %, в основных и ультраосновных — $5 \cdot 10^{-3}$ %. Основную роль в истории хлора в земной коре играет водная миграция. В виде иона Cl^- он содержится в Мировом океане (1,93 %), подземных рассолах и соляных озерах.

Известны 97 собственных минералов (преимущественно природных хлоридов), главный из них — хлорид натрия. Найдены крупные месторождения хлоридов калия и магния, а также смешанных хлоридов.

Химически хлор очень активен. Непосредственно взаимодействует со всеми металлами и неметаллами, образуя соответствующие хлориды, вступает в реакцию со многими соединениями, замещает водород в предельных углеводородах, присоединяется к ненасыщенным соединениям и т. д. С кислородом образует оксиды, а с другими галогенами — межгалогенные соединения, в воде гидролизуется, образуя хлорноватистую и соляную кислоты.

Хлор — один из биогенных элементов, постоянный компонент тканей растений и животных. Содержание хлора в растениях (много хлора в галофитах) — от тысячных долей процента до процентов, у животных — десятые и сотые доли процента. Суточная потребность взрослого человека в хлоре (2—4 г) покрывается за счет пищевых продуктов. С пищей хлор поступает обычно в избытке в виде хлорида натрия и хлорида калия. Считают, что абсолютно безвредный уровень потребления хлора находится на границе 5—7 г.

Малосоленая пища рекомендуется при ревматизме, гнилостных процессах в легких, ожирении, сахарном диабете, аллергических состояниях, переломах костей, при заболеваниях сердечно-сосудистой системы и почек. Она полезна при заболеваниях поджелудочной железы, печени и желчевыводящих путей, некоторых болезнях желудка, а также в случае назначения гормональных препаратов.

Дефицит поваренной соли в пище или повышенный ее вывод из организма при определенных условиях может привести к хлорпении, которая сопровождается сердечной слабостью, снижением давления, учащением сердцебиения и далее потерей сознания и судорогами.

Особенно богаты хлором хлеб, мясные и молочные продукты. В организме животных хлор — основное осмотически активное вещество плазмы крови, лимфы, спинномозговой жидкости и некоторых тканей. Хлор играет роль в водно-солевом обмене, способствуя удержанию тканями воды. Регуляция кислотно-щелочного равновесия в тканях осуществляется наряду с другими процессами путем изменения в распределении хлора между кровью и тканями организма: хлор участвует в образовании желудочного сока, формировании плазмы, активизации ферментов, осуществляя тем самым ряд жизненно важных функций. Он участвует в энергетическом обмене у растений, активируя как окислительное фосфорилирование, так и фотофосфорилирование. Хлор положительно влияет на поглощение кислорода корнями; он необходим для образования кислорода в процессе фотосинтеза изолированными хлоропластами. В состав большинства питательных сред для искусственного культивирования растений хлор не входит. Возможно, для развития растений достаточны весьма малые концентрации хлора.

При *переработке пищевого сырья*, как правило, происходит снижение содержания минеральных веществ (исключение составляет добавляемая пищевая соль). В растительных продуктах они теряются с отходами. Так, содержание ряда макро- и особенно микроэлементов при получении крупы и муки после обработки зерна снижается, так как в удаляемых оболочках и зародышах их находится больше, чем в целом зерне.

При очистке овощей и картофеля теряется от 10 до 30 % минеральных веществ. Если их подвергают тепловой кулинарной обработке, то в зависимости от технологии (варка, обжаривание, тушение) теряется еще от 5 до 30 %.

Мясные, рыбные продукты и птица в основном теряют такие макроэлементы, как кальций и фосфор, при отделении мякоти от костей. При тепловой кулинарной обработке (варка, жарение, тушение) мясо теряет от 5 до 50 % минеральных веществ. Однако если обработку вести в присутствии костей, содержащих много кальция, то возможно увеличение содержания кальция в кулинарно обработанных мясных продуктах на 20 %.

В технологическом процессе за счет недостаточно качественного оборудования может переходить в конечный продукт некоторое количество микроэлементов. Так, при изготовлении хлеба при тестоприготовлении в результате контакта теста с оборудованием содержание железа может увеличиваться на 30 %. Этот процесс нежелательный, поскольку вместе с железом в продукт могут пе-

97. Продукты с наибольшим содержанием макроэлементов и их полезные свойства

Содержание макроэлемента, мг/100 г продукта	Продукты, содержащие макроэлемент	Биологическое действие макроэлемента
	Калий	
4000—1000	Грибы белые сушеные, какао-порошок, соя, молоко сухое обезжиренное, картофель хрустящий в ломтиках, фасоль	Улучшает снабжение мозга кислородом. Полезен при хронических заболеваниях органов дыхания и сердечно-сосудистых. Способствует снижению давления крови. Помогает при лечении аллергии, водянки, почечной недостаточности, гипогликемии
970—400	Нут, томат-паста, горох, миндаль, какао-бобы, горох лущеный, фундук, мак, чечевица, грецкие орехи, котовник, мята перечная, клевер красный, бурые водоросли, репейник, дрожжи, картофель, грибы лисички свежие, грибы белые свежие, шампиньоны свежие, яичный порошок, форель, шоколад молочный, ячмень, окопник, хвощ, минтай, рожь, овес	
385—200	Сардина, молоко сгущенное с сахаром, персики, крупа овсяная, говядина, толокно, смородина черная, пшеница, ставрида, грибы подберезовики свежие, телятина, треска, мясо кролика, овсяные хлопья «Геркулес», баранина, просо, гречиха, хек серебристый, бройлер, свинина, абрикосы, рыба ледяная, окунь морской, ржаная мука, кукуруза, томаты грунтовые, свекла, гусь, мойва, индейка, скумбрия, кальмар, печень говяжья, печень свиная, карп, хлеб пшеничный, сердце говяжье, креветка, крыжовник, чеснок, щука, лук зеленый, горох отварной, вишня, говяжий язык, виноград, редис, кета, почки свиные, яблоки, сорго, цесарки, томатный сок, сом, баклажаны, почки говяжьи, угорь, хлеб ржаной, линь, малина, салат, судак, слива садовая, салака, килька каспийская, рис, морковь красная, молоко овечье, апельсин, банан	
	Кальций	
1717—400	Мак, молоко сухое обезжиренное, сыры российский, чеддер, швейцарский, сливки сухие, брынза, бурые водоросли, листья крапивы, мята перечная, клевер красный, малина, хвощ, халва тахинная	Обеспечивает крепкие кости и здоровые зубы. Поддерживает нормальный сердечный ритм. Облегчает бессонницу. Способствует метаболизму железа в организме. Оказывает противовоспалительное и десенсибилизирующее действие, снижая проявления аллергии. Помогает в лечении рахита, остеомаляции, остеопороза, судорог ног, синдрома усталых ног, артрита.
370—170	Соль поваренная, соя, молоко сгущенное с сахаром, миндаль, шоколад молочный, нут, яичный порошок, грибы белые сушеные, молоко овечье, фундук, фасоль	

150—80	Творог жирный, молоко козье, желток куриного яйца, креветка, орехи грецкие, молоко коровье, йогурт, молоко верблюжье, молоко стерилизованное, ацидофилин, кефир жирный, пахта пастеризованная, творог нежирный, простокваша, овес, горох, лук зеленый, ревень (приготовленный), ячмень, сливки, сметана, чечевица, зеленый турнепс (вареный)	Помогает в профилактике рака толстой кишки, при тревоге, депрессии, гиперактивности, гипертензии и преэклампсии (во время беременности)
	Магний	
320—150	Желтые зерновые, овсяная солома, перебродившие соевые продукты. Мак, миндаль, соя, лакричник, бурые водоросли, листья крапивы, мята перечная, репейник, арбуз, крупа гречневая (ядрица), грецкие орехи, фундук, молоко сухое обезжиренное, халва тахинная, горох отварной, алтей, хвощ	Обеспечивает здоровое состояние сердечно-сосудистой системы и предупреждает сердечные приступы. Снижает содержание холестерина и крови и тканях. Антистрессовое вещество. Важен для эффективного функционирования нервов и мышц (при мышечных спазмах), понижает возбудимость нервной системы. Поддерживает здоровое состояние зубной эмали и костей. Предупреждает отложения кальция, образование камней в почках и желчном пузыре. Приносит облегчение при несварении. Помогает при синдроме хронической усталости и преэклампсии (во время беременности)
130—80	Овсяные хлопья «Геркулес», нут, рожь, крупа овсяная, креветка, пшеница, толокно, горох, кукуруза, фасоль, грибы белые сушеные, крупа ячневая, крупа перловая, красный клевер, малина, какао-бобы, кальмары, пшено	
	Натрий	
38710	Соль пищевая	Помогает нормальному функционированию нервов и мышц. Участвует в регуляции артериального давления, водного обмена. Помогает в предупреждении теплового и солнечного удара. Помогает при нарушении усвоения углеводов
1500—820	Сыры рокфор, костромской, голландский, швейцарский, российский	
680—450	Картофель хрустящий в ломтиках, суп перловый, горох отварной, хлеб ржаной, яичный порошок, хлеб пшеничный, креветка	
420—100	Молоко сухое обезжиренное, какао-порошок, сухари сливочные, масло любительское соленое, почки говяжьи, яйцо куриное (белок), минеральная вода «Боржоми», рыба ледяная, грибы белые сушеные, почки свиные, мойва, томат-паста, пшеница, кальмар, телятина, печень говяжья, баранина, сердце говяжье, скумбрия, язык говяжий, треска	
	Сера	
640—340	Мак, яичный порошок, молоко сухое обезжиренное	Необходима для здоровой кожи, волос и ногтей. Тонизирует кожу и делает волосы блестящими.
250—100	Индейка, печень говяжья, говядина, мясо кролика, сердце	

Продолжение

Содержание макроэлемента, мг/100 г продукта	Продукты, содержащие макроэлемент	Биологическое действие макроэлемента
	свиное, свинина, мясо телят, щука, судак, креветка, окунь морской, ставрида, сардина, линь, кета, треска, нут, какао-порошок, горох, фундук, сельдь атлантическая, печень свиная, куры, карп, соль пищевая, бройлеры, миндаль, сом, яйцо куриное цельное, овес, горох лущеный, минтай, гуси, баранина, крупа овсяная, почки говяжьи, фасоль, овсяные хлопья «Геркулес», ячмень, сорго, угорь, мойва, чечевица, крупа перловая, сухари сливочные, кукуруза, макароны, грецкие орехи	Помогает бороться с бактериальными инфекциями. Поддерживает кислородный баланс, необходимый для нормальной работы мозга. Помогает печени выделять желчь. Играет важную роль в выработке энергии. Помогает при высоком уровне сахара и жира в крови. Предупреждает развитие дегенеративных форм артрита
	Фосфор	
5460	Мак	Необходим для нормальной структуры костей и зубов. Важен для правильной работы сердца и нормального функционирования почек. Необходим для передачи нервных импульсов. Оказывает влияние на мышечную и умственную деятельность. Способствует росту и восстановлению организма. Обеспечивает энергию и силу, помогая метаболизму жиров и крахмалов. Уменьшает боль при артритах. Помогает при пародонтозе, рахите
920—400	Молоко сухое обезжиренное, яичный порошок, какао-порошок, грибы белые сушеные, соя, сыр швейцарский, грецкие орехи, сыры российский, голландский, чеддер; яйцо куриное (желток), фасоль, миндаль, нут, пшеница, дрожжи	
366—190	Рожь, овес, ячмень, крупа овсяная, печень свиная, крупа ячневая, гречиха, горох, рис, толокно, крупа перловая, мозги говяжьи, просо, какао-бобы, печень говяжья, килька каспийская, чечевица, куропатка серая, кукуруза, фундук, сорго, крупа гречневая ядрица, халва тахинная, скумбрия, сельдь атлантическая, сардина, ставрида, цесарка, форель, шоколад молочный, почки говяжьи, утка кряква, индейка, почки свиные, рыба ледяная, язык говяжий, креветка, угорь, карп, окунь морской, сердце говяжье, нототения, треска, кета, сом, телятина, куры, бройлеры, щука, судак	
	Хлор	
59690	Соль пищевая, оливки	Регулирует кислотно-щелочной баланс крови. Способствует выведению шлаков из организма, улучшает функцию печени. Помогает пищеварению, участвуя в образовании желудочного сока. Полезен как профилактическое средство при выпадении волос и зубов
2600—1180	Сыры рокфор, голландский, костромской, российский, чеддер	
930—524	Хлеб ржаной, молоко сухое обезжиренное, хлеб пшеничный, яичный порошок, сухари сливочные	
255—100	Почки говяжьи, язык говяжий, томат-паста, почки свиные, мозги говяжьи, скумбрия, яйцо куриное цельное, зубатка	

реходить и токсичные элементы, содержащиеся в виде примесей в металле.

Обобщенные данные о возможности удовлетворения физиологических потребностей в макроэлементах за счет пищевых продуктов и о влиянии макроэлементов на организм приведены в табл. 97.

10.2. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

Группа микроэлементов более разнообразна и менее изучена. Несмотря на то, что биологическое действие многих из них достаточно описано, появляются новые сведения, уточняющие и расширяющие информацию о спектре их действия на организм человека. В группу микроэлементов входят: Fe, I, Co, Mn, Cu, Mo, F, Ni, Zn, Al, Cd, Li, Cr, Rb, Se, Sr, Ti, B, V.

Железо (Fe). Химический элемент VIII группы периодической системы. Состоит из четырех стабильных изотопов: ^{54}Fe (5,84 %); ^{56}Fe (91,68 %); ^{57}Fe (2,17 %); ^{58}Fe (0,31 %). Это блестящий серебристо-белый металл. Обладает умеренной химической активностью. Железо нерастворимо в воде и растворах холодных щелочей, реагирует с разбавленными кислотами, образуя соли Fe^{2+}, и горячими концентрированными растворами щелочей. Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют железо благодаря образованию нерастворимой в кислотах оксидной пленки. При нагревании железо реагирует с галогенами, особенно легко с Cl_2, так как образующийся $FeCl_3$ летуч и не создает на поверхности металла защитной пленки.

Железо образует два вида солей — соединения Fe(II) и Fe(III). Соли Fe(II) гидролизуются, в числе продуктов гидролиза образуются различные полиядерные комплексы; на воздухе окисляются до Fe(III). Более устойчивы двойные соли, например соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и комплексные. В водном растворе Fe^{2+} образует аквакомплексы, например $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, часто сохраняющиеся и в высших кристаллогидратах солей. Растворы солей Fe^{2+} практически бесцветны, так как окраска $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ очень слабая (зеленоватая). При действии Na_2CO_3 на растворы Fe^{2+} осаждается карбонат $FeCO_3$, который при действии избытка CO_2 переходит в раствор в виде $Fe(HCO_3)$. Наиболее прочные комплексы Fe(II) — цианиды ($K_4[Fe(CN)_6]$). Соли Fe^{2+} — восстановители в водных растворах. Растворы солей Fe^{3+} с HSCN дают кроваво-красный раствор тиоцианата $Fe(SCN)_3$, с $K_4[Fe(CN)_6]$ — ярко-синий осадок берлинской лазури приблизительного состава $KFe[Fe(CN)_6]$. Аминокомплексы Fe(II) и Fe(III) образуются при действии NH_3 на безводные соли; водой разлагаются.

Железо занимает четвертое место среди наиболее распространенных в земной коре элементов (5 % земной коры по массе).

Этот элемент необходим для жизнедеятельности как растительного, так и животного организма. Содержание в организме человека — 4—5 г. Примерно 55 % железа входит в состав гемоглобина эритроцитов, около 24 % участвует в формировании пигмента мышц (миоглобина) и около 21 % сосредоточено «про запас» в печени и селезенке.

Содержание железа в пищевых продуктах колеблется в пределах 70—1000 мкг/100 г, основным источником его являются печень, почки, мясо, рыба (особенно сардины и скумбрия), сыр, темно-зеленые овощи (особенно шпинат), капуста белокочанная, бобовые культуры, белые сушеные грибы, персики, абрикосы, рожь, зелень петрушки, картофель, лук, тыква, свекла, яблоки, айва, груши, толокно, финики, черная смородина, груши, чернослив, изюм, рис, соя, яичный желток, ржаной и пшеничный хлеб из цельного зерна, фундук, миндаль, морские водоросли, мидии, устрицы и др.

Железо из мясных продуктов усваивается на 30 %, а из растений — на 10 %. Это объясняется тем, что растительные продукты содержат фосфаты и фитин, которые образуют с железом труднорастворимые соли и препятствуют его усвоению. Нормальный уровень железа в организме достигается обычным сбалансированным питанием.

Усвоение железа значительно возрастает при использвании в питании специальных препаратов и продуктов, что широко применяется при лечении анемий. Например, продукты массового потребительского спроса (консервы, колбасы, зельцы) и специализированные (гематоген) с использованием пищевой крови убойных животных способствуют лучшему усвоению железа и служат мощным профилактическим и лечебным средством.

В последнее время появились сведения о возможности создания продуктов, имитирующих кондитерские изделия, в которых вместо какао используют форменные элементы крови или цельную кровь. Благодаря способности железа гема к окислению с изменением окраски белка гемоглобина удается получать продукты с разнообразными оттенками окраски, близкой к шоколадной.

Наличие железа в организме необходимо для образования гема в гемоглобине (см. рис. 23, *б*, с. 101) (гем — комплексное соединение порфирина и железа) и снабжения кислородом красных кровяных клеток, а также для нормального функционирования иммунной системы, внутриклеточного обмена. Организм сам регулирует количество всасываемого железа сообразно своим потребностям. Однако в некоторых случаях всасывание железа может нарушаться. Это происходит, например, при снижении кислотности желудочного сока или при дефиците витамина С. Прием соляной кислоты и повышение в пище количества аскорбиновой кислоты улучшают всасывание и усвоение железа.

У растений дефицит железа проявляется в желтизне листьев и называется хлорозом, у человека возникает железодефицитная анемия, поскольку двухвалентное железо — кофактор в гемсодержащих ферментах и простетическая группа важнейших белков. Железо выполняет целый ряд жизненно важных функций в организме: перенос кислорода, образование эритроцитов, обеспечивает активность негемовых ферментов — альдолазы, триптофаноксидазы и т. д.

По данным ВОЗ, дефицитом железа страдает каждый пятый житель планеты. Нехватка железа вызывает малокровие, характеризующееся слабостью, вялостью, апатией, бледностью кожи. Дефицит железа вызывает нарушение ферментативных реакций в организме, ухудшение состояния кожи, волос и ногтей.

В период беременности возникают повышенные требования к обмену железа. Потребность взрослого человека в железе составляет около 14 мг в сутки, у женщин в период беременности и лактации она возрастает до 18 мг в сутки. В связи с этим у 30—70 % беременных в конце срока наблюдается железодефицитная анемия, которая служит причиной ряда осложнений (выкидышей, преждевременных родов, внутриутробной смерти плода, слабости родовых схваток, атонии матки и восприимчивости к инфекциям), а также внутриутробных пороков развития. Железодефицитная анемия часто возникает на первом году жизни, что связано, с одной стороны, с истощением запасов железа в грудном возрасте, а с другой — с недостаточным поступлением его с пищей, так как в грудном молоке и молочных смесях железа содержится мало. Большинство запасов железа у плода создается в последние три месяца беременности. У детей школьного возраста дефицит железа вызывает нарушение гормонального фона, выражающееся в гиперфункции щитовидной железы. Недостаток железа вызывает рассеянность, раздражительность, может стать причиной неприятностей в школе. Дети с недостаточным поступлением железа в организм чаще страдают инфекционными заболеваниями. Нарушение клеточного иммунитета при дефиците железа возникает быстро и рано, еще до появления первых признаков малокровия. При дефиците железа нарушается деятельность практически всех органов и тканей, что приводит к снижению адаптации и росту заболеваемости. При нехватке железа в организме у ребенка могут появиться такие симптомы, как снижение аппетита, срыгивание и рвота после приема пищи, а также нарушения, проявляющиеся в пристрастии к малосъедобным предметам (мел, глина, известь, земля, лед, замороженные продукты и т. д.). Чрезвычайно чувствительным к дефициту железа является головной мозг: нарушаются его психомоторные функции. При дефиците железа обнаружены также нарушения терморегуляции. Причинами дефицита железа в организме могут стать: рацион, бедный железом, большая кровопотеря при менструациях или при ранении, болезни пищеварительного тракта и мочеполовой системы.

Установлено, что железо, получаемое организмом с мясом, яйцами и хлебом, усваивается лишь на 25—40 %, в то время как железо, содержащееся во фруктах и овощах, усваивается на 80 %. Это объясняется присутствием необходимых витаминов. В то же время важна разработка подходов, принципов и методов сочетания продуктов для профилактики и коррекции микроэлементозов. Например, добавление к пшеничной муке пшеничных отрубей (до 10 %) ухудшает усвоение железа из выпекаемого хлеба. Действие чая особенно поразительно — при его потреблении усвоение железа снижается с 12 до 2 %.

Ухудшают всасывание железа также молоко, сыр, йогурт, кофе.

Существуют вещества, повышающие усвоение железа из негемоглобинового источника. Они содержатся в мясе, рыбе, птице и печени. Увеличивают усвояемость железа аскорбиновая кислота, а также продукты, ее содержащие. Необходимо также присутствие достаточного количества соляной кислоты. Алкоголь стимулирует использование железа, но в результате возможно повреждение органов. Кроме того, для усвоения железа нужны медь, марганец, молибден, фтор, витамины А и В-комплекса.

Несмотря на активное участие железа в обмене веществ, этот элемент может оказать токсическое действие при поступлении в организм в больших количествах. Так, у детей после случайного приема 0,5 г железа или 2,5 г сульфата железа наблюдали состояние шока.

В избытке железо может поступить в организм вместе с железосодержащими препаратами. Избыток железа так же опасен, как и его недостаток. Лишнее железо вывести из организма крайне сложно. Избыток железа может вызвать заболевание гемохроматоз, который характеризуется снижением веса, слабостью, изменением цвета кожи, снижением иммунитета, желудочными болями. Гемохроматозом чаще всего заболевают люди, которые живут в районах, где почва перенасыщена железом, а также люди, бесконтрольно принимающие препараты железа. Гемохроматоз приводит к бронзовой болезни, диабету, поражению печени, импотенции и проблемам с сердцем.

Широкое промышленное применение железа, распространение его в окружающей среде повышают вероятность хронической интоксикации. Загрязнение пищевых продуктов железом может происходить через сырье, при контакте с металлическим оборудованием и тарой, что определяет соответствующие меры профилактики.

Иод (I). Химический элемент VII группы периодической системы элементов. Галоген; из имеющихся в природе галогенов самый тяжелый, если, конечно, не считать радиоактивный короткоживущий астат. Практически весь природный иод состоит из атомов одного-единственного изотопа с массовым числом 127, радиоактивный иод-125 образуется в ходе естественных радиоактивных пре-

вращений. Из искусственных изотопов иода важнейшие — иод-131 и иод-133: их в основном используют в медицине.

Молекула элементного иода, как и прочих галогенов, состоит из двух атомов. Иод — единственный из галогенов, который находится в твердом состоянии при нормальных условиях.

I_2 имеет темно-серые кристаллы с металлическим блеском. Иод малорастворим в воде (0,33 г/дм^3 при 25 °С), хорошо — в сероуглероде и органических растворителях (бензоле, спирте), а также в водных растворах иодидов. Слабый окислитель и восстановитель. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, металлами, неметаллами, щелочами, сероводородом. Образует соединения с другими галогенами.

Среднее содержание иода в земной коре — $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ % по массе. В мантии и магме и в образовавшихся из них породах (гранитах, базальтах) соединения иода рассеяны; глубинные минералы иода неизвестны. История иода в земной коре тесно связана с живым веществом и биогенной миграцией. В биосфере наблюдаются процессы его концентрирования, особенно морскими организмами (водорослями, губками).

Известны восемь гипергенных минералов иода, образующихся в биосфере, однако они очень редки. Основным резервуаром иода для биосферы служит Мировой океан (в 1 л в среднем содержится $5 \cdot 10^{-5}$ г). Из океана соединения иода, растворенные в каплях морской воды, попадают в атмосферу и переносятся ветрами на континенты. Местности, удаленные от океана или отгороженные от морских ветров горами, обеднены иодом. Иод легко адсорбируется органическими веществами почв и морских илов. При уплотнении этих илов и образовании осадочных горных пород происходит десорбция, часть соединений иода переходит в подземные воды.

Молекула жидкого и газообразного иода также состоит из двух атомов (I_2), заметная диссоциация $I_2 \rightleftarrows 2I$ наблюдается выше 700 °С, а также при действии света. Уже при обычной температуре иод испаряется, образуя резко пахнущий фиолетовый пар. При слабом нагревании иод возгоняется, оседая в виде блестящих тонких пластинок; этот процесс служит для очистки иода в лабораториях и в промышленности.

Электронная конфигурация внешних электронов атома иода $5s^2\,5p^5$. В соответствии с этим он проявляет в соединениях переменную валентность (степень окисления): –1 (HI, KI); +1 (HIO, KIO); +3 (ICl_3); +5 (HIO_3, KIO_3); +7 (HIO_4, KIO_4). Химически иод довольно активен, хотя и в меньшей степени, чем хлор и бром. С металлами иод при легком нагревании энергично взаимодействует, образуя иодиды ($Hg + I_2 = HgI_2$). С водородом иод реагирует только при нагревании и не полностью, образуя иодид водорода (иодоводород). Элементный иод — окислитель, менее сильный, чем хлор и бром. Сероводород H_2S, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ и другие восстановители восстанавливают его до

I^- ($I_2 + H_2S = S + 2HI$). Хлор и другие сильные окислители в водных растворах переводят его в IO_3^-. При растворении в воде иод частично реагирует с ней; в горячих водных растворах щелочей образуются иодид и иодат. Адсорбируясь на крахмале, иод окрашивает его в темно-синий цвет; это используется в иодометрии и качественном анализе для обнаружения иода, а также при определении крахмала.

Сырьем для промышленного получения иода в России служат нефтяные буровые воды; за рубежом — морские водоросли, а также маточные растворы чилийской (натриевой) селитры, содержащие до 0,4 % иода в виде иодата натрия.

Иод — необходимый для животных и человека микроэлемент. Обнаруживается в почвах и растениях таежно-лесной нечерноземной, сухостепной, пустынной и горных биогеохимических зон. Иод содержится в недостаточном количестве или не сбалансирован с некоторыми другими микроэлементами (Ca, Mn, Cu). Среднее содержание иода в почвах — около $3 \cdot 10^{-4}$ %, в растениях — около $2 \cdot 10^{-5}$ %. В поверхностных питьевых водах иода мало (от 10^{-7} до 10^{-9} %). В приморских областях количество иода в 1 м^3 воздуха может достигать 50 мкг, в континентальных и горных составляет 1 или даже 0,2 мкг.

Поглощение иода растениями зависит от содержания в почвах его соединений и от вида растений. Некоторые организмы, так называемые концентраторы иода, например морские водоросли — фукус, ламинария, филлофора, накапливают до 1 % иода, некоторые губки — до 8,5 % (в скелетном веществе спонгине). В животный организм иод поступает с пищей, водой, воздухом. Основной источник иода — растительные продукты и корма. Всасывание иода происходит в передних отделах тонкого кишечника. В организме человека накапливается от 12 до 20 мг иода. Выделяется иод из организма преимущественно через почки (до 70—80 %), молочные, слюнные и потовые железы, частично с желчью.

Иод — единственный из известных микроэлементов, участвующий в образовании гормонов. Являясь их активным компонентом, иод взаимодействует с другими железами внутренней секреции, оказывает выраженное влияние на обмен белков, жиров, углеводов, водно-солевое равновесие. Молекулярный механизм участия иода в обмене веществ связан с процессами биологического окисления и окислительного фосфорилирования.

Недостаточность иода в организме приводит к нарушению биосинтеза тироксина, угнетению функции щитовидной железы, что характеризуется развитием заболевания — эндемического зоба («базедова болезнь», кретинизм). Наиболее широкое распространение указанное заболевание имеет в тех местах, где содержание иода в питьевой воде и продуктах питания находится на низком уровне. Длительный дефицит иода является фактором риска для возникновения рака щитовидной и молочной желез.

Особенно чувствительны к недостатку иода дети школьного возраста.

Потребность человека в иоде находится в пределах 100—150 мг в день (по другим данным — 1 мкг на 1 кг массы). Имеются данные о том, что норма для взрослых составляет 0,5 мг/сут и корректируется в зависимости от возраста и других факторов — физиологического состояния, времени года, температуры, адаптации организма к содержанию иода в среде. Суточная потребность в иоде человека и животных возрастает при беременности, усиленном росте, охлаждении. Введение в организм иода повышает основной обмен, усиливает окислительные процессы, тонизирует мышцы.

В различных биогеохимических территориях содержание иода в суточном рационе колеблется (для человека от 20 до 240 мкг, для овцы от 20 до 400 мкг).

Содержание иода в пищевых продуктах обычно невелико — 4—15 мг%. Основные источники иода — морская рыба, водоросли, другие продукты моря. Содержание иода в некоторых из них составляет, мг/100 г: морская рыба — 0,07, печень трески — до 0,8, морская капуста — до 220. Естественно, что названные продукты не являются продуктами ежедневного потребления и не могут служить надежным способом профилактики иодной недостаточности. Более того, при длительном хранении и тепловой обработке пищи теряется 20—60 % иода.

Содержание иода в наземных растительных и животных продуктах сильно зависит от его количества в почвах. В районах, где иода в почвах мало, чаще всего в горных районах, содержание его в пищевых продуктах может быть в 10—100 раз меньше среднего. В этих районах для предупреждения зобной болезни добавляют в поваренную соль небольшие количества иодида калия — 25 мг на 1 кг соли. Однако срок хранения такой соли всего полгода, поскольку иод при хранении соли постепенно улетучивается.

Актуальность разработки иодированных пищевых продуктов все возрастает, так как проблема расстройств функций щитовидной железы у населения стала повсеместной. Показано, что применение некоторых удобрений, содержащих иод, может удвоить и даже утроить его содержание в сельскохозяйственных продуктах. Иод добавляют в некоторые хлебобулочные изделия, молоко, все большее распространение получают так называемые БАД (биологически активные добавки), содержащие иод, такие, как иод-актив, иодомарин, цыгапан, кламин и некоторые другие. Одним из самых известных препаратов для восполнения содержания иода в организме считается иод-актив. Появлением этого препарата мы обязаны Павлу Флоренскому. Его последним открытием стала формула уникального иодистого препарата, способного оберегать человека от тяжелых болезней. Открытие великого русского ученого имеет планетарное значение. Ведь проблема нехватки иода актуальна во всем мире. Дефицитом иода страдают около 1,5 мил-

лиарда человек. В том числе в России недостаток иода испытывают около 70 % населения. Беда, точнее катастрофа, бушует на планете. Дефицит иода отражается на умственных способностях; подверженные этому люди отличаются взрывным характером, а потому часто терпят неудачи на работе и в личной жизни. Ученые Всемирной организации здравоохранения уже однозначно пришли к выводу, что коэффициент интеллекта (IQ) напрямую зависит от содержания иода в организме.

В форме иодида допускается прием иода внутрь в больших дозах, однако слишком большие дозы *элементного иода* опасны: доза 2—3 г смертельна.

Большие количества иода не нужны организму человека, и в крови сохраняется постоянная концентрация (10^{-5}—10^{-6} %) иода, так называемое *иодное зеркало крови.*

Если в организм ввести с пищей значительное количество неорганических солей иода, концентрация его в крови повысится в 1000 раз, но уже спустя 24 ч иодное зеркало крови придет в норму внутреннего обмена.

Кобальт (Co). Химический элемент VIII группы периодической системы элементов. Природный кобальт состоит из двух изотопов: ^{59}Co и ^{57}Co.

Содержание кобальта составляет в земной коре $4 \cdot 10^{-3}$ % по массе, в воде океанов — 0,005 мг/л. Известно более 30 минералов кобальта. Кобальт — спутник Ni, Fe, Cu, Mn. Добывают его из медно-кобальтовых, окисленных никелевых, сульфидно-медно-никелевых, пиритных, мышьяковисто-кобальтовых руд и др.

Кобальт не взаимодействует с водой, растворами щелочей, карбоновых кислот, медленно реагирует с растворами разбавленных минеральных кислот. В концентрированной азотной кислоте кобальт пассивируется. Металлический кобальт заметно поглощает водород, не образуя соединений. Гидриды CoH_2 (устойчив до 45 °С) и CoH (устойчив до 150 °С) получены косвенным путем. Кобальт медленно растворяет N_2, давая твердый раствор (до 0,6 % по массе азота при 600 °С). При действии аммиака образует нитриды — Co_3N при 250—300 °С и Co_2N при 380—500 °С. Расплав кобальта реагирует с углеродом, давая карбид Co_3C, который при кристаллизации разлагается.

Взаимодействует с Se, Fe, As, Sb и др. Практическое применение находят различные соединения кобальта: фосфаты, силикаты, алюминаты и др. Известно также большое число комплексных соединений Co, например аммины (аммиакаты).

Получают кобальт из кобальтсодержащей руды, которую подвергают гидрометаллической переработке с использованием H_2SO_4 или растворов NH_3 либо сначала обрабатывают пирометаллургически; полученный сульфидный или металлический сплав переводят в раствор и отделяют кобальт от сопутствующих элементов. Металлический кобальт получают: восстановительной

плавкой Co_3O_4, образующегося при прокаливании $Co(OH)_3$; электролизом растворов $CoSO_4$ или $CoCl_2$; восстановлением водородом под давлением из аммиачных растворов.

Используют кобальт в основном (65 %) как компонент сплавов, в составе катализаторов (~10 %), стекол и керамики, микроудобрений, для подкормки животных. Кобальт — незаменимый микронутриент. Он является частью витамина B_{12}, который участвует в кроветворении, в обмене аминокислот и нуклеиновых кислот; в составе витамина B_{12} 5,5 мас. % приходится на кобальт. Он входит в состав ферментных систем и тем самым проявляет сильное биологическое действие. Он также входит в состав инсулина. Содержание в организме человека составляет 1 мг, концентрация в плазме крови — 0,5 мкМ. Усвоение кобальта стимулируют продукты питания животного происхождения.

При недостаточном потреблении кобальта проявляются признаки B_{12}-дефицитной анемии, малокровие, некоторые нарушения функции центральной нервной системы, снижение аппетита.

Кобальт способен избирательно угнетать дыхание клеток злокачественных опухолей и тем самым тормозить их размножение. Другим специфическим достоинством кобальта считают его способность в два—четыре раза интенсифицировать противомикробные свойства пенициллина. Больше всего кобальта содержат говядина, виноград, редис, салат, шпинат, свежий огурец, черная смородина, клюква, репчатый лук, говяжья и особенно телячья печень. Суточная потребность в кобальте составляет не более 8 мкг.

Пыль кобальта токсична, ПДК 0,5 мг/м^3, в сточных водах ПДК 1 мг/дм^3, в питьевой воде — 0,01 мг/м^3.

Марганец (Mn). Химический элемент VII группы периодической системы. Для химии марганца очень характерны окислительно-восстановительные реакции. При этом кислая среда способствует образованию катионных комплексов Mn(II), а сильнощелочная среда — анионных комплексов Mn(VI). В нейтральной среде (а также слабокислой и слабощелочной) при окислительно-восстановительных процессах образуются соединения Mn(IV) (чаще всего MnO_2).

Марганец принадлежит к весьма распространенным элементам, составляя 0,03 % от общего числа атомов земной коры. Среди тяжелых металлов (атомная масса больше 40), к которым относятся все элементы переходных рядов, марганец занимает по распространенности в земной коре третье место вслед за железом и титаном. Небольшие количества марганца содержат многие горные породы. Вместе с тем встречаются и скопления его кислородных соединений, главным образом в виде минерала пиролюзита (MnO_2); большое значение имеют также минералы гаусманит (Mn_3O_4) и браунит (Mn_2O_3).

Чистый марганец может быть получен электролизом растворов его солей. Однако, поскольку 90 % всей добычи марганца потреб-

ляется при изготовлении различных сплавов на основе железа, из руд обычно выплавляют прямо его высокопроцентный сплав с железом — ферромарганец (60—90 % Mn и 40—10 % Fe).

Марганец играет важную роль в металлургии как добавка к стали, улучшающая ее свойства. Соединения MnO_2, $KMnO_4$ используются в качестве окислителя в химических источниках тока, органических синтезах, в аналитической химии, медицине и других отраслях.

Марганец весьма интересен в биохимическом отношении. Точные анализы показывают, что он имеется в организмах всех растений и животных. Содержание его обычно не превышает тысячных долей процента, но иногда бывает значительно выше. Например, в листьях свеклы содержится до 0,03 %, в организме рыжих муравьев — до 0,05 %, а в некоторых бактериях даже до нескольких процентов Mn. Опыты с кормлением мышей показали, что марганец является необходимой составной частью их пищи.

В организме человека больше всего марганца (до 0,0004 %) содержат сердце, печень и надпочечники. Общее содержание его в организме человека — 12—20 мг, концентрация в плазме крови — 1 мкМ. Влияние его на жизнедеятельность, по-видимому, очень разнообразно и сказывается главным образом на росте, кроветворении и функции половых желез.

Марганец участвует в окислительно-восстановительных процессах, активизируя карбоксилазу в процессах спиртового брожения и аэробного окисления углеводов. Действует как окислитель во многих биологических системах, в том числе и в анаэробных условиях. Влияет на углеводный, белковый и жировой обмены. Усиливает гипогликемический эффект инсулина и снижает содержание глюкозы в крови. Способствует распаду тканевых белков, усиливая выведение азота из организма. Взаимосвязь марганца, меди и железа проявляется на различных стадиях эритропоэза и биосинтеза гемоглобина. Марганец также необходим для активации ферментов, например дегидрогеназ изолимонной и яблочной кислот и декарбоксилазы пировиноградной кислоты; для функционирования ферментов, участвующих в биосинтезе костной и соединительной тканей. Он активно влияет на биосинтез холестерина. Считается, что этот элемент может оказывать профилактическое действие в отношении развития недостаточности венечных артерий сердца, диабета, патологии щитовидной железы, нарушений углеводного и липидного обменов. С возрастом усвояемость марганца снижается.

Марганец наименее токсичный из необходимых организму металлов, однако и для него установлены безопасные уровни потребления (см. табл. 99, с. 718).

Марганец принадлежит к числу немногих элементов, способных существовать в восьми различных состояниях окисления. Однако в биологических системах реализуются только два из этих состояний: Mn(II) и Mn(III).

Координационная химия Mn(II) и Mg(II) обладает известным сходством: оба катиона предпочитают в качестве лигандов сравнительно слабые доноры, как, например, карбоксильную и фосфатную группы. Mn(II) может заменять Mg(II) в комплексах с ДНК, причем процессы матричного синтеза продолжают протекать, хотя и дают другие продукты.

Известно, что фотосинтез в шпинате невозможен в отсутствие Mn(II); вероятно, то же относится и к другим растениям. Сравнительно богаты этим микроэлементом крупы (в первую очередь овсяная и гречневая), фасоль, орехи, горох, говяжья печень и многие хлебобулочные изделия, которыми практически восполняется суточная потребность человека в марганце — 5,0—10,0 мг. Особенно богаты марганцем кофе и чай, одна чашка содержит до 1,3 мг Mn. Его усвояемость составляет 37—63 % от его содержания в рационе.

В избыточных против нормы количествах марганцевые соединения действуют как яды, вызывая хроническое отравление. Последнее может быть обусловлено вдыханием содержащей эти соединения пыли. Проявляется оно в различных расстройствах нервной системы, причем развивается болезнь очень медленно.

Медь (Cu). Входит в I группу химических элементов периодической системы. Относится к металлам, известным с глубокой древности. Содержание в земной коре составляет 4—5 мг/кг, морской воде — 1—25 мкг/кг.

Древние металлурги научились добывать медь из руд и вносить в нее добавки, улучшающие свойства сплава. Так, смешав медь с оловом, они получили бронзу. Это был настолько важный этап в человеческой истории, что мы называем его *бронзовым веком*. Необычайно простой способ получения сплава (пламя костра расплавляет смесь олова и меди) позволил мастерам изготовлять из него различные инструменты, орудия труда, и конечно же, оружие.

Медь после железа и алюминия «любимейший» металл в технике. Наиболее важные сплавы — бронза и латунь. Большое значение имеют сплавы с цинком, свинцом и железом. Соединения меди используют в качестве красящих веществ, применяют в медицине, художественных поделках и т. д.

Из бедных руд, а также из отходов, содержащих медь, металл выделяют методом выщелачивания: сырье обрабатывают разбавленной серной кислотой, из щелока выкристаллизовывается медный купорос либо медь, если предварительно добавлены железные стружки. Черновой продукт, как правило, сильно загрязнен примесями. Рафинирование (очистку) можно вести двумя путями: плавкой и электролизом.

Медь — легкий вязкий металл своеобразного красного цвета, прекрасный проводник тепла и электрического тока. При обычной температуре слиток меди достаточно индифферентен, сухой кислород не оказывает на него заметного влияния. При нагрева-

нии он покрывается тонким оксидным налетом черного цвета. Азот даже при нагревании не реагирует с медью, а вот влажный хлор легко окисляет металл и при комнатной температуре. Медь хорошо растворяется в азотной кислоте, причем в концентрированной — с выделением диоксида азота.

Медь — сильнейший яд для низших организмов, в то же время она необходима человеку. Правда, потребность в ней невелика и не превышает тысячных долей грамма. Соединения элемента попадают в организм вместе с пищей.

Содержание в организме человека — 0,1 г, концентрация в плазме крови — 19 мкМ, суточная потребность — 3—5 мг. Высокая биологическая активность меди выражается в существенном влиянии на функцию роста, гемопоэз, иммуногенез, тканевое дыхание. Наиболее важной функцией меди является ее роль в концевых оксидазах (цитохромоксидазе, оксидазе аскорбиновой кислоты, тироназе). Церулоплазмин, содержащий 90 % всей плазменной меди, участвует в ответе на стрессорные воздействия, эндокринные нарушения, катализирует окисление ароматических аминов (адреналина, норадреналина, серотонина). С церулоплазмином, содержащим в активном центре медь, связана вся оксидазная активность крови. Являясь активным центром супероксиддисмутазы, медь выполняет основную роль в свободнорадикальном окислении.

Если медь по каким-либо причинам не связывается с белком церулоплазмином, а откладывается непосредственно в тканях (печень, мозжечок, радужная оболочка глаза), то развивается так называемая болезнь Вильсона—Коновалова (врожденный медный токсикоз), которая приводит к изменению важнейших органов и даже к смерти.

С другой стороны, 2—3 г растворимых солей меди в продуктах питания могут вызвать тяжелое отравление. Но это случается очень редко, так как пища сразу приобретает неприятный привкус, который легко заметить.

Медь участвует в процессах кроветворения и ферментного окисления. Она входит в состав нескольких ферментов — лактазы, оксидазы и др. Медь необходима для суставов и нервов. Оказывает влияние на рост и развитие организма, репродуктивную функцию, фагоцитарную активность лимфоцитов, способствует образованию эритроцитов. Медь снижает содержание сахара в крови, влияет на вкусовую чувствительность и пигментацию кожи и волос. Установлено, что витамин С в соединении с медью губительно действует на вирус гриппа.

Источником меди служат растения: лапчатка прямостоячая, сушеница, чайный куст, марена красильная, лобелия вздутая, абрикосы, авокадо, груши, яблоки, чеснок, ячмень, пшеница, чечевица, свекла, какао, редька, соя, грибы, а также печень, лосось и морепродукты.

При дефиците меди развивается малокровие, затрудняется усвоение железа в эритроцитах, снижается синтез белков, в частности тех, что входят в состав стенок кровеносных сосудов (эластина и коллагена). Это приводит к истончению и разрыву стенок сосудов; могут развиться остеопороз, облысение, нарушение дыхательной функции, кожные воспаления. Особенно опасен дефицит меди у беременных женщин. Именно он может стать причиной ломкости костей новорожденного, деформации скелета, патологии кровеносных сосудов и других опасных пороков развития. Дефицит меди обусловливает также нарушения передачи нервного импульса, в результате чего возможно расстройство центральной нервной системы, происходит увеличение количества холестерина в крови, что может стать причиной раннего атеросклероза и ишемической болезни сердца. Нарушение обмена меди в организме вызывает шизофрению, эпилепсию, системную красную волчанку и другие тяжелые как психические, так и соматические заболевания. При развитии злокачественных опухолей (на ранних стадиях) также отмечается снижение участия меди в обменных процессах.

Повышенное поступление меди в организм может привести к отравлению, которое проявляется в депрессии, раздражительности, тошноте, рвоте, суставной и мышечной боли.

Большое поступление в организм фруктозы может привести к дефициту меди. Негативно на уровне меди сказывается и большое поступление в организм молибдена.

Медь — составная часть крови некоторых моллюсков, осьминогов, каракатиц; она входит в состав дыхательного пигмента гемоцианина, который окрашивается, поглощая кислород, в синий цвет. Вот почему наводили на очевидцев ужас некоторые израненные обитатели моря, истекающие голубой кровью. Относительно пигментов крови необходимо отметить, что кроме меди в состав крови входит железо, которое в двухвалентном состоянии участвует в образовании хлорокруорина — дыхательного пигмента зеленой крови червей и некоторых морских организмов. В трехвалентном состоянии железо входит в гемоглобин и придает крови яркоалый цвет.

Потребность в меди возрастает при воспалительных заболеваниях и склонности человека к болезням суставов.

В организме наличествуют механизмы биотрансформации меди. При длительном воздействии высоких доз меди наступает «поломка» механизмов адаптации, переходящая в интоксикацию и специфическое заболевание. В этой связи является актуальной проблема охраны окружающей среды и пищевой продукции от загрязнения медью и ее соединениями. Основная опасность исходит от промышленных выбросов, передозировки инсектицидами и другими токсичными солями меди, от потребления напитков и пищевых продуктов, соприкасающихся в процессе производства с медными деталями оборудования или медной тарой.

Медь нужна и растениям. Это один из важнейших микроэлементов, участвующих в процессе фотосинтеза и влияющий на усвоение растениями азота. Если недостаточно меди в почве, растение хуже плодоносит или вообще становится бесплодным. Медные удобрения содействуют синтезу белков, жиров и пигментов, кроме того, они повышают морозоустойчивость многих сельскохозяйственных культур. Обычно медь вносят в почву в виде самой распространенной ее соли — медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Это сине-голубое кристаллическое вещество получают из отходов меди, обрабатывая их подогретой серной кислотой при свободном доступе кислорода.

В сельском хозяйстве медный купорос используется и в других целях. В его растворе протравливают семена перед посевом. Как и многие другие соли меди, купорос ядовит, особенно для низших организмов. Раствор купороса уничтожает споры плесневых грибов на семенах.

Молибден (Mo). Входит в VI группу периодической системы химических элементов, типичный металл. В природе элемент представлен семью стабильными изотопами: ^{92}Mo, ^{94}Mo, ^{95}Mo, ^{96}Mo, ^{98}Mo, ^{100}Mo. Это типичный редкий элемент, его содержание в земной коре $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ % по массе. Общее число минералов молибдена равно 15, бóльшая часть их (различные молибдаты) образуется в биосфере. Здесь Mo тесно связан с живым веществом и продуктами его распада, среднее содержание Mo в организмах $1 \cdot 10^{-5}$ %. В речных водах молибдена мало (10^{-7}—10^{-8} %). Поступая со стоком в океан, Mo частично накапливается в морской воде, частично осаждается, концентрируясь в глиняных илах, богатых органическим веществом и H_2S.

Помимо молибденовых руд источником Mo служат также некоторые молибденсодержащие медные и медно-свинцово-цинковые руды. Добыча Mo быстро растет.

На воздухе при обычной температуре Mo устойчив. При высоких температурах (400—600 °С) он окисляется, вступает во взаимодействие с серой и сероводородом. При температуре выше 1000 °С Mo реагирует с твердым углеродом и углеводородами и монооксидом углерода (с образованием карбида), а также с кремнием и т. д.

Основным сырьем для производства молибдена, его сплавов и соединений служат стандартные молибденовые концентраты, содержащие 47—50 % молибдена, 28—33 % серы и 1—9 % SiO_2, а также примеси других элементов. Металлический молибден получают восстановлением MoO_3 в токе сухого водорода.

Примерно 70—80 % добываемого Mo идет на производство легированных сталей, остальное количество применяется в форме чистого металла и сплавов на его основе, сплавов с цветными и редкими металлами, а также в виде химических соединений. Металлический молибден — важнейший конструкционный материал

в производстве электроосветительных ламп и электровакуумных приборов. Молибденовая проволока и лента широко используются в качестве нагревателей для высокотемпературных печей. Он также применяется для изготовления деталей ракет, при производстве ядерных реакторов, жаростойких и кислотоустойчивых сплавов и т. д.

Молибден в организмах растений, животных и человека постоянно присутствует как микроэлемент, участвующий преимущественно в азотном обмене. Он необходим для активности ряда окислительно-восстановительных ферментов (флавопротеинов), катализирующих восстановление нитратов и азотфиксацию у растений, а также для реакции пуринового обмена у животных. В растениях он стимулирует биосинтез нуклеиновых кислот и белков, повышает содержание хлорофилла и витаминов. При недостатке Мо бобовые, овес, томаты, салат и другие растения заболевают особым видом пятнистости, не плодоносят и погибают. Поэтому растворимые молибдаты в небольших дозах вводят в состав микроудобрений. Животные обычно не испытывают недостатка молибдена; в корме жвачных животных он приводит к хроническим молибденовым токсикозам, сопровождающимся поносом, истощением, нарушением обмена меди и фосфора. Токсическое действие молибдена снимается введением соединений меди.

Избыток Мо в организме человека может вызвать нарушение обмена веществ, задержку роста костей и т. д.

Содержание в организме человека — 9 мг, суточная потребность — 0,3 мг. Входя в состав ксантиноксидазы — ведущего прооксидантного фермента, способного генерировать активные формы кислорода, в частности супероксидный анион-радикал, молибден участвует в активировании пероксидного окисления липидов.

Этот микроэлемент также входит в состав ряда ферментов, участвующих в детоксикации чужеродных для организма веществ, например сульфитоксидазы, альдегиддегидрогеназы, нитратредуктазы и др. Способствует задержанию в организме фтора и таким образом препятствует развитию кариеса. Молибден способствует окислению пуриновых оснований в мочевую кислоту. Поэтому при его избытке в организме может развиться «молибденовая подагра». В связи с этим следует проявлять осторожность при приеме препаратов, содержащих этот микроэлемент.

Источниками молибдена служат печень говяжья, почки говяжьи, бобовые культуры (чечевица, горох), капуста цветная, зеленый горошек, пивные дрожжи, цельные зерна пшеницы, шпинат, овес и др. Из растений его достаточно много в жостере слабительном, барвинке малом, крапиве двудомной, мяте перечной, горце птичьем. Во многих фруктах и овощах его совсем мало.

Селен (Se). Входит в VI группу периодической системы химических элементов. Существует в нескольких модификациях, наи-

более стабилен серый («металлический»). Природный селен представляет смесь шести устойчивых изотопов (^{74}Se, ^{76}Se, ^{78}Se, ^{80}Se, ^{82}Se). Селен — очень редкий и рассеянный элемент, его содержание в земной коре — $5 \cdot 10^{-6}$ % по массе. История селена в земной коре тесно связана с историей серы. Обладает способностью к концентрированию. Образует 38 самостоятельных минералов — селенидов природных, селенитов, селенатов и др. Источником для накопления селена в живых организмах служат изверженные горные породы, вулканические дымы, вулканические термальные воды. Поэтому в районах современного и древнего вулканизма почва и осадочные породы нередко обогащены селеном.

Селен получают из отходов сернокислого, целлюлозно-бумажного производства и анодных шлаков электролитического рафинирования меди. Он используется в преобразовательной технике, выпрямительных полупроводниковых диодах, а также для фотоэлектрических приборов, электрофоретических копировальных устройств, для обесцвечивания стекол и т. д.

Селен химически активен. Вступает в реакции с кислородом с образованием оксидов, взаимодействует с галогенами, азотом, углеродом, фосфором. При взаимодействии с металлами образует селениды. Все соединения селена ядовиты.

В 1957 г. (Шварц) был обнаружен удивительный факт: крайне токсичный элемент селен оказался существенным компонентом пищи, отсутствие которого приводило к гибели клеток печени крысы. Для предотвращения некроза печени достаточно было присутствие в диете всего лишь 0,1 миллионной доли грамма селена. Примерно такие же количества селена предотвращают развитие мышечной дистрофии («побеление мышц») у крупного рогатого скота и овец, пасущихся на местности с недостаточным количеством селена.

Селен — незаменимый микроэлемент с ярко выраженными защитными свойствами. Концентрируют его некоторые микроорганизмы, грибы, морские организмы и растения.

В организме среднего (70 кг) взрослого человека селен содержится в количестве 14 мг; присутствует в ядре клетки. У мужчин 50 % селена содержится в яичках и семенных канатиках. Количество селена в волосах лобка, бороды, солнечного сплетения, подмышечных впадин значительно выше уровня селена в волосах головы. Найденная закономерность распределения селена является прямым подтверждением его взаимосвязи с половыми гормонами.

Суточная потребность взрослого человека 150—200 мкг. Селен обладает выраженными антиоксидантными свойствами, что позволяет использовать этот микроэлемент для профилактики онкологических заболеваний, провоцируемых химическими воздействиями и радиацией. Селен стимулирует образование антител и тем самым повышает защиту организма от инфекционных и простудных заболеваний; участвует в выработке эритроцитов; способ-

ствует поддержанию и продлению сексуальной активности. Активность селена повышается в присутствии другого антиоксиданта — витамина Е.

Селен и витамин Е — синергисты в системе антирадикальной защиты. Они взаимодействуют только совместно и так тесно, что дополнительный прием одного из них требует дополнительного пропорционального приема другого. «Сотрудничая» с витамином Е, селен играет роль антиоксиданта: токоферолы «перехватывают» пероксидные радикалы, а ферменты, в состав которых входит селен (глутатионпероксидаза), радикалы разрушают. Дефицит витаминов С и (или) Е может помешать организму использовать селен.

Селен увеличивает активность соответствующих серосодержащих ферментов вследствие способности замещать серу.

Селен является противоядием от ртути. Его основной источник — пшеничная грубая необработанная мука. Российские продукты питания бедны селеном вследствие низкого содержания этого элемента в почвах. В зависимости от почвы то или иное количество селена содержится в необработанной кукурузе, астрагале, укропе, отрубях, зеленом луке, рябине, чесноке, бобовых, сое, коричневом рисе, спарже, помидорах, цветной капусте, капусте брокколи, фасоли, бразильских орехах, кешью, чистотеле большом, землянике лесной, ромашке аптечной, шиповнике, солодке голой, боярышнике кроваво-красном, алоэ древовидном, алоэ вера, мать-и-мачехе, китайском лимоннике, черной смородине, эвкалипте, тыкве обыкновенной, пастернаке посевном, родиоле розовой.

Два участка земли, отстоящие друг от друга всего на милю, могут различаться по содержанию этого минерала в тысячу раз. Интенсивное земледелие, эрозия почвы и кислотные дожди вносят свой вклад в обеднение селеном почвы и в конечном счете того, что мы едим. Поэтому к пищевым таблицам, претендующим на перечисление состава питательных веществ в разнообразных фруктах и овощах, следует относиться с известной долей недоверия. Селен не нужен для роста фруктов и овощей; мясо и другие белковые продукты тоже не обязательно его содержат. С оговоркой можно сказать, что хорошими источниками селена теоретически должны быть орехи, яйца, мясо и цельнозерновые продукты. И, как правило, экологически чистая продукция содержит бóльшие количества селена, чем та, что обработана химикатами.

Низкобелковая диета и потребление больших количеств рафинированных зернопродуктов ставит под угрозу снабжение организма селеном. Использование рыбьего жира и полиненасыщенных растительных масел — подсолнечного, кукурузного и льняного — может повышать потребность организма в селене.

Официально селенодефицитные пояса — Китай и Забайкалье, но недостаточная обеспеченность селеном существует у 90 % насе-

ления России из-за крайне низкого содержания его в почве, так как он вымывается из нее при современной ее обработке. По последним данным, 60 % населения Москвы имеют нарушения иммунитета, связанные с дефицитом селена.

Любая обработка пищевых продуктов уменьшает содержание селена. Селен фактически не усваивается организмом в присутствии сахара. Избыток сладкого (особенно все сладкие мучные продукты) действует иммунодепрессантно, так как резко снижает в организме содержание селена. После облучения уровень селена в организме также снижается.

В районах, где потребление селена недостаточно, отмечается рост раковых заболеваний. Рацион населения индустриально развитых стран беден этим микроэлементом, поэтому требуются дополнительные источники.

Для развивающегося организма дефицит селена особенно опасен. У детей наблюдаются замедление роста, частые инфекционные заболевания, мышечная дистрофия, кистозный фиброз поджелудочной железы (муковисцидоз).

Есть мнение, что одной из причин «внезапной младенческой смерти» может являться недостаток селена. Ребенок получает селен в первые месяцы жизни исключительно от матери. Продукты детского питания практически не содержат селена.

Отмечен дефицит селена у недоношенных детей, что связано с гипоксией и возникновением заболеваний дыхательной системы. В связи с изложенным выше следует указать на роль селена для беременных женщин. До настоящего времени не установлен безопасный и необходимый уровень поступления селена в организм женщины в этот период.

Уровень селена в крови беременных уменьшается с увеличением срока беременности вследствие характера питания, увеличения объема циркулирующей крови, накопления микроэлемента в плаценте. При дефиците селена у беременных повышается риск развития у плода и новорожденного сердечно-сосудистой патологии, злокачественных новообразований и синдрома внезапной смерти.

У взрослых начальные признаки дефицита селена проявляются в преждевременной потере жизнестойкости, частых инфекционных заболеваниях, высоких концентрациях холестерина, снижении сопротивляемости к раковым заболеваниям. Лишь в конце 1996 г. медики узнали, что селен — вещество, способное снизить заболеваемость раком почти на 40 % и уменьшить смертность от рака на 50 % без каких-либо вредных побочных эффектов.

Связь селена с предупреждением рака имеет твердое документальное подтверждение. Эпидемиология позволяет нам предсказать ценность селена. Популяционными исследованиями твердо установлено, что в тех регионах мира, где более высокое содержание селена в почве, значительно ниже показатели заболеваемости раком легких, прямой кишки, шейки матки и матки. Исследова-

ния в Финляндии показали, что у онкологических больных мужчин содержание селена в крови ниже, чем у здоровых людей, и селен может быть одним из важных питательных веществ для защиты от рака.

Выдающиеся результаты онкологического исследования просто подтверждают то, что нам уже известно: этот микроэлемент является мощным иммуностимулирующим и канцеростатическим агентом, обладает широким спектром действия на наше здоровье. Нет другого минерального нутриента, который был бы столь же жизненно важен для антиоксидантных защитных механизмов организма человека: если нет селена, то нет и глутатионпероксидазы — мощного антиоксидантного фермента. Отсутствие селена оставляет громадную брешь в противостоянии болезням, связанным с окислением, в том числе атеросклерозу, сердечно-сосудистым заболеваниям, ревматоидному артриту и катаракте. Кроме того, этот микроэлемент усиливает иммунную защиту организма против вирусов и других патогенных агрессоров, причем лабораторные эксперименты показывают заметные связанные с дефицитом селена изменения таких элементов иммунной системы, как белые кровяные тельца, клетки-киллеры, антитела, макрофаги и интерферон.

Как важный антиоксидант селен играет определенную роль в предотвращении сердечных заболеваний. У людей с низким уровнем селена в крови риск коронарной болезни сердца на 70 % выше по сравнению с теми, у кого нормальное содержание этого элемента. Селен препятствует развитию болезней сердца и артерий, полезен для предотвращения аритмий и внезапной смерти от нарушения сердечной деятельности; это связано с его участием в выработке глутатионпероксидазы, а следовательно, с его антиоксидантной ролью, а также с нейтрализацией им действия ядовитых металлов (кадмий, ртуть, свинец и др.), которые могут повредить ткани сердца. Участвуя в синтезе кофермента Q_{10}, селен защищает сердце от кислородного голодания, от токсического действия лекарств, болезни Кешана.

Пониженное содержание селена в крови отмечено у больных ревматоидным артритом, и противовоспалительные свойства этого минерала, особенно в сочетании с витамином Е и другими антиоксидантами, помогают облегчать симптомы артрита. При остеоартрите селен тоже оказывает благотворное действие. Однако эффект достигается не сразу; может пройти до шести месяцев, прежде чем результаты применения селена станут заметными.

Низкие уровни селена также были обнаружены у астматиков. В Новой Зеландии, где почва содержит мало селена, исследователи обнаружили, что среди людей с низкими уровнями селензависимого фермента глутатионпероксидазы астма встречается в шесть раз чаще. Поскольку глутатионпероксидаза обладает противовоспалительными свойствами, селен полезен при лече-

нии других воспалительных заболеваний, например колита и псориаза.

Селен важен для функции щитовидной железы, поскольку от него зависит фермент, который активирует главный тиреоидный гормон. В отсутствие селена эффект тиреоид-заместительной терапии может быть неполным; это означает, что дефицит селена способен привести к замедленному обмену веществ и даже к ожирению. Селен не только активирует тиреоидный гормон — он защищает щитовидную железу от повреждающего действия свободных радикалов, которое может привести к гипотиреозу. По-видимому, добавки селена особенно важны для пожилых людей с расстройствами щитовидной железы.

Главный недооцененный вклад селена в поддержание здоровья связан с его способностью ликвидировать угрозу, исходящую от таких ядовитых металлов, как свинец, платина и ртуть. Даже микроскопические количества этих металлов нарушают ясность мышления и ослабляют память. Они способны накапливаться в тканях вплоть до смертельных количеств. Селен связывается с этими металлами, делая их инертными и безвредными, а затем они выводятся из организма.

Исследования показывают, что содержание селена в хрусталике глаза при катаракте обычно составляет лишь 15 % от нормы. Селен защищает клетку, митохондрии, микросомные и лизосомные мембраны от пероксидного окисления липидов. Селен нужен для профилактики и лечения возрастной дегенерации макулы.

Когда внезапная боль в животе, тошнота и рвота сигнализируют об остром панкреатите, селен может оказаться спасительным средством. Врачи обнаружили, что введение этого минерала снимает воспаление поджелудочной железы за двадцать четыре часа.

Не исключено, что добавки селена помогают удерживать вирус ВИЧ в латентном состоянии, не давая ему развиться в СПИД. Дефицит селена очень часто встречается у ВИЧ-инфицированных, и чем ниже его уровень по сравнению с нормой, тем большее повреждение ВИЧ может нанести организму с ослабленной иммунной системой. Одна из теорий развития СПИДа предполагает, что ВИЧ истощает содержание селена в инфицированной клетке до тех пор, пока оно не упадет ниже критического уровня. Тогда клетка лопается и вирус воспроизводится.

Поддержание оптимального уровня селена не только восполняет эту потерю и укрепляет иммунную систему. По существу, минерал действует во многом подобно нескольким препаратам, предложенным для лечения СПИДа, — он ингибирует связанное с вирусом вещество, именуемое обратной транскриптазой. Исходя из всех этих соображений, выдающийся специалист по селену Герхард Шраузер утверждает, что этот минерал, возможно, является единственной важнейшей биодобавкой для людей, инфици-

рованных смертоносным вирусом.

Вирусы нуждаются в селене для роста и репликации, и в то же время недостаток минерала делает их болезнетворными. Лабораторные исследования показывают, что целый спектр вирусов — в том числе те, что вызывают гепатит В и обычную простуду, — будучи лишены селена, мутируют, превращаясь в более опасные формы.

Следует, однако, заметить, что количество селена более 5 мкг на 1 кг массы тела может быть токсично. При содержании селена в рационе более 2 мкг/кг у животных возникают острые и хронические формы отравлений. Следствием избытка селена является подавление окислительно-восстановительных ферментов, нарушение синтеза метионина и роста опорно-покровных тканей, анемия.

Начальные признаки избыточности селена: аллопеция, ломкость ногтей, пощипывание кожи, сыпи, бледность лица, чесночный запах изо рта, металлический привкус во рту, мышечные боли, раздражительность, артрит. Затем нарушается иммунитет, снижается функция почек и печени, развиваются алиментарный селеновый токсикоз с дерматитом, повреждение эмали зубов, анемия, заболевания дыхательных путей и нервные расстройства. В дальнейшем развивается селенотоксическая дегенерация печени и увеличивается селезенка.

Избыток селена встречается в обогащенных селеном регионах ряда стран. Однако почти повсеместно рацион питания населения индустриально развитых стран дефицитен по этому микроэлементу.

Фтор (F). Элемент VII группы периодической системы химических элементов; типичный неметалл, относится к галогенам. F — самый реакционноспособный элемент, благодаря чему образует соединения почти со всеми химическими элементами.

Содержание фтора в земной коре — 0,065 % по массе. Фтор рассеян в виде самых различных минералов в очень неудобном для его выделения состоянии. Наиболее широко распространенное сырье — это криолит Na_3AlF_6 и плавиковый шпат CaF_2. Его также добывают при переработке фосфатных руд, которые содержат 3—4 % фтора в виде $Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot F_2$.

Фтор встречается и во многих силикатных породах. Большие его количества содержатся в вулканических газах и других газовых выбросах вулканического происхождения. В вулканических газах и гейзерах фтор присутствует большей частью в виде HF, но также в F_2, SiF_2, H_2SiF_6 и т. д.

Фторорганические соединения в природе почти не встречаются, за исключением двух-трех видов африканских кустарников, содержащих сильно токсичную фторолеиновую кислоту, которая используется туземцами при изготовлении отравленных наконечников стрел. Некоторые количества фтора содержатся в лис-

тьях чая и японской камелии, пока не ясно в виде каких соединений.

Элементный фтор из-за высокой реакционной способности не только токсичное, но также легко воспламеняющееся и взрывчатое вещество. В то же время большинство насыщенных фторуглеродов совершенно безопасны.

Соединения фтора находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в ядерных исследованиях, в электроизоляции, в качестве наполнителя для мощных электрических и электронных устройств, в составе хладагентов в компрессионных холодильниках, в составе аэрозолей для распыления косметических и других средств, как чрезвычайно эффективные средства для тушения пожаров, в составе тефлоновых и подобных покрытий металлических поверхностей и защитных покрытий волокнистых материалов от водных растворов и металлов, в качестве эмульгаторов при эмульсионной полимеризации, в составе ПАВ при производстве красителей, при хромировании поверхностей. В сельском хозяйстве соединения фтора используют для борьбы с грызунами за счет подавления ферментативных реакций.

Основное количество фтора в организме человека находится в зубах (250—560 мг/кг) и костях (200—490 мг/кг). Таким образом, биологическая роль этого микроэлемента связана с его участием в образовании костной ткани и формировании зубов. Фтор необходим для развития зубов, формирования дентина и зубной эмали.

С целью предотвращения кариеса соединения фтора стали добавлять в зубные пасты и порошки. Сначала для этого использовали NaF и CaF_2, затем фторид олова(II). Механизм защиты заключается в том, что фторид-анион прочно связывается с Ca^{2+} и укрепляет зубы. Кариес возникает вследствие растворения ткани зуба под действием молочной кислоты, образующейся при молочнокислом брожении в полости рта. С одной стороны, фторид-анионы повышают сопротивляемость процессу растворения зубной ткани, а с другой, — вымываемые фторид-анионы действуют в качестве яда по отношению к ферментам молочнокислого брожения, ингибируя этот процесс.

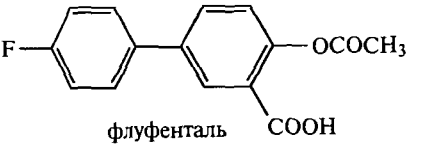
Фторид-ионы широко распространены в природе и присутствуют в животных и растительных продуктах. Острые отравления фтором возникают при случайном или преднамеренном приеме антисептиков и других препаратов. Рекомендуемая норма потребления — 0,5—1,0 мг/сут. При этом одну треть фтора человек получает с пищей и две трети — с водой. В пищевых продуктах фтора обычно содержится мало. Исключение составляет морская рыба — в среднем 500 мг%, при этом в скумбрии содержится до 1400 мг%.

В районах, где фтора в питьевой воде меньше 0,5 мг/дм^3, производят ее фторирование. Положительный баланс фтора в организме имеет важное значение для предотвращения кариеса зубов и остеопороза. Однако избыточное потребление фтора также не-

желательно, поскольку вызывает флуороз, выражающийся в пятнистости зубной эмали.

Фторсодержащие препараты стероидного типа получили признание как эффективные средства лечения ревматизма и других заболеваний; они являются гормоноподобными веществами.

Фторсодержащий противовоспалительный препарат нестероидного типа флуфенталь — производное аспирина, но он в 4 раза превосходит его по противовоспалительной активности и в меньшей степени воздействует на слизистую желудка.



флуфенталь

Фуразолон наряду с противовоспалительной обладает и активностью в подавлении роста антител, поэтому его можно использовать при трансплантации внутренних органов.

Психотропные фторсодержащие препараты (транквилизаторы, нейролептики, снотворные, миорелаксанты и др.) широко используются для лечения шизофрении, эпилепсии и многих других психических заболеваний, например фторфеназин, галоперидол, пимозид, флуоксетин, флувоксамин и т. д.

Хром (Cr). Входит в VI группу периодической системы химических элементов, металл. Из шести искусственных изотопов (^{50}Cr, ^{51}Cr, ^{52}Cr, ^{53}Cr, ^{54}Cr, ^{55}Cr) наиболее стабилен ^{51}Cr, который применяется как изотопный индикатор.

Среднее содержание хрома в земной коре — $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ %. Хром образует массивные и вкрапленные руды в ультраосновных горных породах, с ними связано образование крупнейших месторождений хрома. В основных породах содержание хрома достигает лишь $2 \cdot 10^{-2}$ %, в осадочных породах (песчаниках) — $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ %, глинистых сланцах — $9 \cdot 10^{-3}$ %.

Хром — сравнительно слабый водный мигрант, содержание его в морской воде — 0,00005 мг/дм^3.

В целом хром — металл глубинных зон Земли; каменные метеориты (аналоги мантии) тоже обогащены хромом. Известно свыше 20 минералов хрома. Промышленное значение имеют только хромшпинелиды (до 54 % Cr).

Хром — твердый, тяжелый, тугоплавкий металл, химически мало активен. При обычных условиях устойчив к кислороду и влаге, но взаимодействует с фтором. При температуре 600 °С образует соединения с парами воды, азотом, углеродом, серой; может образовывать сплавы с бором, кремнием.

Чистый хром получают электролизом концентрированных водных растворов, расплавов сульфатов, а также восстановлением алюминием или кремнием.

Применение хрома в промышленности основано на его жаропрочности, твердости и устойчивости против коррозии. Больше всего его применяют для выплавки хромистых сталей, значительное количество идет на декоративные коррозионностойкие покрытия, широкое применение он имеет в производстве металлокерамических изделий и материалов для сварочных электродов. Его также используют при крашении тканей, в составе дубильных веществ в кожевенной промышленности и т. д.

Хром — один из биогенных элементов, входит в состав тканей растений и животных. Необходимость хрома для растений не доказана, у животных хром участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трипсина), углеводов (структурный компонент глюкозоустойчивого фактора).

Характеризуется в организме самым низким уровнем содержания — 6—12 мг. Участвует в регуляции ряда процессов метаболизма, особенно углеводного обмена; входит в состав ферментов, способствующих снижению в крови не только глюкозы, но и липидов, в частности холестерина.

В пищевых продуктах находится в форме неорганической соли, а также комплексного соединения с органическими лигандами, получивших название *фактора толерантности глюкозы* (ФТГ), оказывает активное влияние на усвояемость глюкозы и сахара в крови. В желудочно-кишечном тракте всасывается до 25 % ФТГ, тогда как усвояемость неорганических солей хрома составляет всего 0,5—0,7 % от общего их количества, поступающего с пищей. Биологически активен лишь трехвалентный хром.

Потребность в хроме взрослых людей составляет 0,20—0,25 мг в сутки.

Установлено, что введение хрома в рацион восстанавливает нормальную толерантность к глюкозе у детей с белково-калорийной недостаточностью, а также у лиц среднего и пожилого возраста со сниженной толерантностью к углеводам. Снижая уровень холестерина, хром выступает мощным профилактическим средством против атеросклероза.

Особенно высок риск развития дефицита хрома у беременных и кормящих женщин, поскольку развивающийся плод усиленно аккумулирует хром, значительное его количество секретируется с молоком и лактацией. Другой причиной, приводящей к дефициту хрома, является потребление большого количества легкоусвояемых углеродов. Введение инсулина (при сахарном диабете) вызывает усиленную экскрецию хрома с мочой и его «вымывание» из организма, а также недостаточность может возникнуть при длительном употреблении в пищу рафинированных продуктов: сахара, кондитерских изделий, хлеба из муки высшего сорта.

Хром содержится в пекарских дрожжах, печени, пшеничной муке грубого помола, в мясе птицы, зернобобовых культурах, пер-

ловой крупе, овощах. Предполагают, что недостаток этого элемента в организме способствует развитию атеросклероза, диабета, кариеса, сердечно-сосудистых заболеваний и др. Снижение содержания хрома в пище и крови приводит к уменьшению скорости роста, увеличению холестерина в крови и снижению чувствительности периферийных тканей к инсулину. Избыток хрома также оказывает неблагоприятное действие на организм.

Отравления хромом и его соединениями встречаются при их производстве; в машиностроении (гальванические покрытия); металлургии (легирующие добавки, сплавы, огнеупоры); при изготовлении кож, красок и т. д. Токсичность соединений хрома зависит от их химической структуры: дихроматы токсичнее хроматов, соединения Cr(VI) токсичнее соединений Cr(II), Cr(III). Начальные формы заболевания проявляются ощущением сухости и болью в носу, першением в горле, затруднением дыхания, кашлем и т. д.; они могут проходить после прекращения контакта с хромом. При длительном контакте с его соединениями развиваются признаки хронического отравления: головная боль, слабость, диспепсия, потеря в весе и др. Нарушаются функции желудка, печени и поджелудочной железы. Возможны бронхит, бронхиальная астма, диффузный пневмосклероз. При воздействии хрома на кожу могут развиться дерматит, экзема. По некоторым данным, соединения хрома, преимущественно Cr(III), обладают канцерогенным действием.

Цинк (Zn). Находится в побочной подгруппе II группы периодической системы химических элементов. Не проявляет переменной валентности, относится к переходным элементам.

Физические свойства цинка: низкая температура плавления, мягкость, высокая электроположительность по сравнению с его ближайшими соседями в переходных рядах.

Цинк широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-3}$ %, в морской воде — 9—21 мкг/кг. Наиболее распространенным цинксодержащим минералом является цинковая обманка (сфалерит, ZnS).

Цинк входит в состав многих сульфидных комплексных руд. Сфалерит обычно содержит примеси других элементов, чаще всего железа, и это обусловливает его цвет от рыжевато-коричневого до черного; кроме железа в нем содержится кадмий (0,1—0,3 %), германий, гелий, индий. В небольших количествах цинк содержится в железных рудах и накапливается в пыли колошниковых газов при доменных плавках.

Содержание цинка в отходах от переработки руд в виде ZnO достигает 30 %, что может быть использовано для его извлечения.

Цинк находит широкое применение в народном хозяйстве. Наиболее важной областью его использования является защита железа и стали от коррозии (оцинкованное железо). Широко при-

меняются также листовой цинк и цинковая пыль, используемая в качестве восстановителя.

В промышленности применяют сплавы цинка с медью (латунь). В последние годы наибольшее признание получили сплавы с небольшим содержанием меди, в которых основными компонентами являются цинк и алюминий.

Некоторые из соединений цинка служат красками, например оксид цинка. Двойную соль хлорид аммония-цинка $(NH_4)_2(ZnCl_4)$ используют для паяльных целей. Оксид цинка применяют в виде паст, мазей и присыпок при кожных заболеваниях.

В организме взрослого человека находится 1,4—2,3 г цинка, в плазме крови — 46 мг/л. При этом особенно богаты цинком зубы (0,02 %), поджелудочная железа, гипофиз. Суточная потребность составляет 10—15 мг. Этот элемент входит в состав гормона инсулина, участвующего в углеводном обмене, и многих важных ферментов, обеспечивающих нормальное течение окислительно-восстановительных процессов и тканевого дыхания. Цинк входит в состав свыше 20 металлоферментов, в том числе участвующих в метаболизме нуклеиновых кислот. Дефицит цинка в организме человека выражается в нарушении кожных покровов, отставании в росте, нарушении полового развития и половых функций.

В настоящее время установлено участие цинка в формировании иммунитета. Он входит в состав мужского полового гормона дигидрокситестостерона и, вероятно, поэтому в наибольшем количестве содержится в тканях тестикул и шишковидной железы, которая имеет прямое отношение к реализации сексуальных функций мужчин и женщин. Он также связан с реализацией биологических функций витамина А и фолиевой кислоты, а значит, с кроветворением и т. д.

Цинк поступает в организм с пищей. Наиболее богаты цинком пшеница, рис, свекла, салат, грибы, некоторые продукты животного происхождения. Следует учитывать, что этот элемент в растениях и овощах менее доступен для организма, поскольку содержащийся в них фитин связывает цинк (усвояемость 10 %); из продуктов животного происхождения он усваивается на 40 %. Он содержится в мясе, рыбопродуктах, устрицах, яйцах, молоке, а также в орехах, зерновых, муке высшего сорта.

Цинк малотоксичен. Содержание его в воде в концентрации 40 мг/дм^3 безвредно для человека.

Учитывая большое значение цинка в обмене веществ, его длительный дефицит в рационе может привести к развитию многих заболеваний: бесплодию, потере сексуальной активности, снижению иммунитета, кожным заболеваниям, развитию анемии. Дефицит цинка способствует усилению роста опухолей, нарушению роста волос и ногтей.

Установлено, что появление белых пятен на ногтях в большинстве случаев сочетается с дефицитом в питании этого минерального элемента.

При недостатке цинка в растительных организмах нарушаются каталитические функции окислительных тканевых ферментов, обмен углеводов и белков, уменьшается содержание хлорофилла, ауксинов, витаминов С, Р и группы В.

Вместе с тем у человека возможны случаи интоксикации при нарушениях в использовании пестицидов, при небрежном терапевтическом применении препаратов цинка. Отмечено, что цинк при наличии в воздухе сопутствующих ему мышьяка, кадмия, марганца, свинца на цинковых предприятиях вызывает у рабочих «металлургическую лихорадку».

Известны случаи отравления пищей или напитками, хранившимися в железной оцинкованной посуде. Такие продукты содержали 200—600 мг/кг и более цинка. Признаками интоксикации являются тошнота, рвота, боль в животе, диарея. В этой связи приготовление и хранение пищевых продуктов в оцинкованной посуде запрещено.

Другие микроэлементы. Список микроэлементов постоянно пополняется, появляются новые сведения об особенностях их биологического действия. Например, специалистами США установлено, что в хорошо сбалансированном рационе человека содержание *ванадия* составляет около 2 мг. Его источником являются достаточно распространенные продукты: гречневая крупа, петрушка, соевые, бобы, овес, яйца.

Никель в сочетании с кобальтом, железом, медью также участвует в процессах кроветворения, а самостоятельно — в обмене жиров, обеспечении клеток кислородом. В определенных дозах никель активизирует действие инсулина. Потребность в никеле вполне обеспечивается рациональным питанием, содержащим, в частности, мясо, овощи, рыбу, хлебобулочные изделия, молоко, фрукты и ягоды. Несмотря на то что суточная потребность его пока не установлена, предполагают, что у молодых людей он ингибирует синтез холестерина, снижает содержание в крови липидов, препятствует развитию кариеса зубов, способствует их минерализации и сохранению.

Показано положительное действие на организм минимальных количеств *бора*, *лития*, *рубидия*, *титана*, *кремния*, *стронция*, *кадмия*, *алюминия*, *олова*, *ртути* и др.

Данные о биологическом действии микроэлементов и известных уровнях содержания в продуктах питания обобщены в табл. 98.

Следует при этом обратить внимание, что для достаточно большого перечня микроэлементов известно токсическое действие на организм человека и установлены безопасные уровни их потребления в суточном рационе (табл. 99). Этими сведениями необходимо пользоваться для подбора продуктов при составлении рациона питания различных возрастных категорий населения.

98. Продукты с известным уровнем содержания микроэлементов и их полезные свойства

Содержание микроэлемента, мкг/100 г продукта	Продукты, содержащие микроэлемент	Биологическое действие микроэлемента
	Железо	
35000—15000	Грибы белые сушеные, мак, халва тахинная, печень свиная, какао-порошок	Участвует в обезвреживании чужеродных веществ, поступающих в организм. Способствует росту. Предупреждает усталость. Предотвращает железодефицитную анемию. Принимает участие в синтезе гормонов щитовидной железы
11770—6500	Чечевица, горох отварной, ячмень, соя, просо, горох, гречиха, яичный порошок, утка белая, горох лущеный, пшено, печень говяжья, тетерев, яйцо куриное (желток), крупа гречневая (ядрица), грибы *лисички свежие*	
5950—2200	Почки говяжьи, фасоль, пшеница мягкая яровая, овес, рожь, пшеница твердая, шоколад молочный, крупа гречневая продельная, сердце говяжье, мука пшеничная, куропатка серая, миндаль, мука ржаная, язык говяжий, сердце свиное, хлеб пшеничный, крупа овсяная, овсяные хлопья «Геркулес», перепел, хлеб ржаной, мука ржаная обдирная, мясо кролика, язык свиной, дрожжи, грибы белые свежие, какао-бобы, толокно, фундук, соль пищевая, телятина, говядина, шампиньоны свежие, мозги говяжьи, гусь, утка домашняя, сардина, суп перловый, грецкие орехи, томат-паста, куры, креветка, баранина	
	Иод	
5940	Фасоль	Играет важную роль в функции щитовидной железы. Сжигает избыточный жир. Улучшает умственную деятельность. Влияет на здоровье волос, ногтей, кожи и зубов. Препятствует повышению свертываемости крови и образованию тромбов. Улучшает состояние при зобе, гипотиреозе, опухолях и кистах молочной железы, при снижении полового влечения у мужчин и нарушении менструального цикла у женщин, при снижении артериального давления и частоты сердечных сокращений (до 50—60 ударов в минуту)
460—110	Молоко сухое обезжиренное, пикша, треска, креветка	
70—20	Яичный порошок, кета, окунь морской, скумбрия, мороженое сливочное, сельдь атлантическая, сардина, хек серебристый, ставрида, яйцо куриное (желток)	
	Кобальт	
120—95	Креветка, кальмар, устрица	Способствует синтезу мышечных белков. Прини-

40—20	Грибы белые сушеные, сельдь атлантическая, яичный порошок, карп, треска, окунь морской, соя, сардина, килька каспийская, какао-бобы, салака, томат-паста, крупа манная, яйцо куриное (желток), печень говяжья, скумбрия	мает участие в углеводном обмене. Необходим для нормальной деятельности поджелудочной железы и регуляции активности адреналина. Участвует в процессах кроветворения. Предотвращает развитие анемии
20—10	Мак, ставрида, мясо кролика, соль пищевая, куропатка серая, шампиньоны свежие, нототения, судак, хек серебристый, печень свиная	
	Марганец	
5250—4200	Овес, крупа овсяная, какао-порошок, дрожжи, фундук, малина, гвоздика	Необходим для нормальной структуры костей (при хрупкости костей) и хрящей, а также для правильного пищеварения и усвоения пищи. Важен для функции размножения и нормальной работы центральной нервной системы. Помогает устранить бессилие; улучшает мышечные рефлексы. Помогает при атаксии. Уменьшает нервную раздражительность. Улучшает память. Помогает при дисбактериозе кишечника, остеопорозе
3820—2140	Овсяные хлопья «Геркулес», пшеница мягкая, рис, сорго, толокно, шоколад молочный, какао-бобы, соя, рожь, мука ржаная, ячмень, мука пшеничная обойная, хлеб пшеничный, нут	
1900—1200	Миндаль, грецкие орехи, просо, гречиха, хлеб ржаной, горох, чина, крупа гречневая ядрица, макароны, фасоль, мука ржаная обдирная, крупа рисовая, чечевица, крупа гречневая продельная, кукуруза	
	Медь	
4550—1125	Какао-порошок, печень говяжья, печень свиная, какао-бобы, мак, кальмары, мышцы ракообразных, устрицы, фундук	Необходима для нормального функционирования дыхательной системы. Способствует эффективному всасыванию железа. Необходима для утилизации витамина С, при анемии и хронических заболеваниях желудочно-кишечного тракта, водянке, остеопорозе, витилиго, артрите и других воспалительных заболеваниях. Помогает при переломах костей (способствует сращиванию)
900—400	Сыры: чеддер, швейцарский, креветка, тетерев, горох, макароны, гречиха, чечевица, нут, гречневая ядрица, овес, куропатка серая, горох лущеный, хлеб пшеничный, фасоль, просо, рис, пшеница твердая, грецкие орехи, соя, утка белая, толокно, крупа овсяная, шоколад молочный, ячмень, рожь, томат-паста, овсяные хлопья «Геркулес», почки говяжьи, мука пшеничная обойная	
370—110	Пшено, крупа ячневая, почки свиные, рябчик, дрожжи, яичный порошок, грибы лисички свежие, сердце свиное, крупа перловая, соль поваренная, форель, лимон, килька каспийская, баранина, перепел, телятина, сухари сливочные, мойва, крупа кукурузная, скумбрия, мозги говяжьи, сардина, говядина, тыква, малина, сельдь атлантическая, салака, треска, нототения, яйцо куриное (желток), карп, смородина черная, крыжовник, зеленый горошек, мясо	

Продолжение

Содержание микроэлемента, мкг/100 г продукта	Продукты, содержащие микроэлемент	Биологическое действие микроэлемента
	кролика, минтай, земляника садовая, окунь морской, яблоки, ставрида	
	Цинк	
7100—4000	Какао-порошок, печень говяжья, язык говяжий, какао-бобы, печень свиная	Обладает антивирусными и антитоксическими свойствами. Необходим для синтеза белка. Управляет сокращением мышц. Помогает в образовании инсулина. Оказывает нормализующий эффект на простату и важен для развития всех органов размножения. Важная роль в лечении шизофрении. Ускоряет заживление внутренних и наружных ран. Избавляет от белых пятен на ногтях и их ломкости. Помогает устранить потерю вкуса. Содействует уменьшению отложений холестерина. Помогает при атеросклерозе, простатите, бесплодии, ранних токсикозах беременных, снижении способности к обучению и эмоциональности. Способствует росту и умственной активности
3610—3000	Овес, сыры: российский, швейцарский, рокфор; яичный порошок, мозги говяжьи, перепел, говядина, толокно, фасоль, горох, телятина, яйцо куриное (желток), овсяные хлопья «Геркулес», пшеница мягкая яровая	
2900—1000	Просо, кут, баранина, пшеница твердая, гречиха, ячмень, крупа овсяная, грецкие орехи, сорго, утка домашняя, тушка индейки, горох лущеный, фундук, чечевица, почки говяжьи, мясо кролика, сердце свиное, хлеб пшеничный, бройлер, миндаль, сердце говяжье, креветка, свинина, куры, гречневая ядрица, рожь, соя, мука пшеничная обойная, карп, почки свиные, мука ржаная обойная, крупа гречневая продельная, рис, кукуруза, пшено, листья крапивы, молоко сухое обезжиренное, окунь морской, хлеб ржаной, макароны, чеснок	
	Селен	
80—20	Завязь пшеницы, отруби, тунец, сельдь, краб, омар, лангуста, креветка, кальмар, лук, чеснок, хрен, шпинат, помидоры, капуста брокколи, рожь, кукуруза, овес, рис, ячмень, фасоль, горох, чечевица, тыква, молоко, кефир, йогурт, творог, брынза, дрожжи пивные, морская и каменная соли, клевер, чистотел, эвкалипт, душица обыкновенная, смородина черная (листья), котовник, лакричник, алтей, малина, лимонник китайский (плоды)	Предупреждает старение и отвердевание тканей из-за окисления. Устраняет горячие приливы и недомогания во время менопаузы. Помогает в лечении и предупреждении перхоти. Способствует снижению риска заболевания раком. Помогает при некоторых видах гипотиреоза, иммунодефиците, артрите, мужском бесплодии. Профилактика атеросклероза, сердечных приступов, катаракты, мышечной дистрофии, синдрома хронической усталости
	Молибден	
500—50	Темно-зеленые листовые овощи, мята перечная, крапива двудомная	Способствует метаболизму углеводов и жиров. Помогает предупредить анемию. Помогает при

110—50	Соль поваренная, соя, почки говяжьи, горох, печень свиная, чечевица, чина, нут, какао-порошок	лечении астмы. Избыток молибдена в пище может привести к возникновению подагры
50—20	Почки свиные, крупа овсяная, тетерев, утка белая, рябчик, куропатка серая, смородина черная, яичный порошок	
	Фтор	
	Вода (фторированная)	Уменьшает вероятность развития кариеса и разрушения зубов. Укрепляет кости
1400	Скумбрия	
700—685	Сардина, треска, грецкие орехи	
350—140	Минеральная вода «Боржоми», какао-порошок, чай черный, печень говяжья, яичный порошок, угорь, молоко сухое обезжиренное, окунь морской	
	Хром	
~30	Печень говяжья, почки говяжьи, сердце говяжье	Способен усиливать действие инсулина во всех обменных процессах, регулируемых этим гормоном (но может нарушать переносимость глюкозы!). Полезен при атеросклерозе и диабете, задержке роста, нарушении высшей нервной деятельности, снижении оплодотворяющей способности сперматозоидов
20—10	Язык говяжий, перепел, утка домашняя, персики, яичный порошок, свинина, шампиньоны свежие, редис, индейка, устрица, краб, пивные дрожжи, черный перец, листья крапивы, овсяная солома, клевер красный, кукурузное масло	
	Бор	
840—490	Чина, соя, гречиха, горох, чечевица, нут, фасоль	Участвует в поддержании здоровья костей (повышает уровень гормонов, в особенности тестостерона и эстрогена). Помогает при остеопорозе, подростковом артрите (болезнь Стилла), кариесе зубов
365—200	Виноград, сорго, рожь, ячмень, свекла, овес, кукуруза, яблоки, просо, рис, крупа кукурузная, пшеница мягкая яровая, капуста белокочанная, лук репчатый, морковь красная	
185—100	Земляника садовая, апельсины, лимоны, груши, вишня, крупа рисовая, картофель, томаты грунтовые, редис, баклажаны	
	Литий	
80—20	«Жесткая» вода. Листовые зеленые овощи, растения семейства пасленовых (баклажаны, помидоры, картофель, перец), бобовые растения, салат, редис	Помогает при маниакальной депрессии
	Рубидий	
500—450	Картофель, лук репчатый, свекла	Укрепляет сердечно-сосудистую систему
150—60	Салат, томаты грунтовые, виноград, вишня, яблоки	

Продолжение

Содержание микроэлемента, мкг/100 г продукта	Продукты, содержащие микроэлемент	Биологическое действие микроэлемента
	Титан	
300—230	Чечевица, чина, нут	Не установлено
180—90	Горох, рожь, овес, фасоль, ячмень, гречиха	
	Кремний	
1290—1000	Хвощ, рис, овес, ячмень	Оказывает сосудорасширяющее действие Улучшает усвоение железа. Предупреждает дегенеративные изменения нервной системы. Помогает при ломкости ногтей и волос, излишней чувствительности к колебаниям погоды, при гипертонии, дистрофии, эпилепсии, ревматизме, остеопорозе, атеросклерозе, замедлении роста
750—500	Просо, соя, свекла, репа, изюм, репейник, овсяная солома, лакричник	
	Ванадий	
400	Рис, растительные масла: соевое, кукурузное, оливковое, льняное, арахисовое	Участвует в метаболизме глюкозы (помогает при диабете), холестерина, в процессе минерализации костей и зубов. Помогает в предотвращении сердечных приступов (усиливает сократительную способность сердечной мышцы). Замедляет процесс старения. Обладает противораковыми свойствами
200—140	Овес, фасоль, редис, ячмень, пшеница мягкая, гречиха, морская капуста, салат, горох, картофель	
120—70	Рожь, морковь красная, свекла, петрушка, укроп, черный перец, красный клевер	
	Никель	
300—150	Соя, горох, нут, чина, фасоль, чечевица, петрушка, сыр голландский	Полезен при различных формах анемии, при атеросклеротическом кардиосклерозе, хронической коронарной недостаточности
85—50	Кукуруза, овес, щавель, шпинат, печень говяжья, пшеница мягкая, рис, крупа овсяная, гречневая, пшенная	
10	Чай, сельдь, устрицы	
	Стронций	
300	Гречиха	Необходим при ишемической болезни сердца
230	Пшеница мягкая озимая	
200	Пшеница твердая	
120	Овес	

	Кадмий	
1000—200	Устрицы, зародыши пшеницы	Воздействует на обмен цинка, железа и меди
	Алюминий	
1970—1000	Овес, рожь, пшеница твердая, сорго, пшеница мягкая, мука пшеничная второго сорта, мука ржаная, горох, мука пшеничная высшего сорта	Сконцентрирован в слизистых оболочках. Угнетает центральную нервную систему
860—510	Картофель, баклажаны, соя, крупа овсяная, персики, фасоль, капуста белокочанная, салат, чайный куст китайский (листья), имбирь, крупа манная, толокно	
455—325	Чеснок, лук зеленый, огурцы грунтовые, лук репчатый, абрикосы, морковь красная	

99. Безопасные уровни суточного потребления микроэлементов

Группа населения	Возраст	Микроэлементы, мг/сут				
		Медь	Марганец	Фтор	Хром	Молибден
Дети	До 5 мес	0,4—0,6	0,3—0,6	0,1—0,5	14—40	15—30
	От 6 мес до 1 года	0,6—0,7	0,6—1,0	0,2—1,0	20—60	20—40
	От 1 года до 3 лет	0,7—1,0	1,0—1,5	0,5—1,5	20—80	25—50
	От 4 до 6 лет	1,0—1,5	1,5—2,0	1,0—2,5	30—120	30—75
	От 7 до 10 лет	1,0—2,0	2,0—3,0	1,5—2,5	50—200	50—150
	От 11 лет и старше	1,5—2,5	2,0—5,0	1,5—2,5	50—200	75—250
Взрослые		1,5—3,0	2,0—5,0	1,5—4,0	50—200	75—250

Уместно также отметить, что при планировании рационов питания или употреблении добавок к пище необходимо помнить о возможном вреде витаминно-минеральных комплексов. Длительное применение в рационах продуктов с максимальным уровнем витаминов и микроэлементов, а также при использовании добавок, состоящих из сложных комплексов витаминов и микроэлементов (в них, как правило, 10—15 витаминов и столько же минеральных веществ) может возникнуть ситуация, при которой одни компоненты будут в избытке, другие — в недостатке, третьи — в пределах нормы. Это повлечет за собой гипервитаминозы и передозировку микроэлементов. При этом следует учесть связь между витаминами и минералами в целом ряде важнейших обменных процессов и отдельных биологических функций. Так как диагностику на предмет недостатка или избытка биологически активных компонентов государственные медицинские (в поликлинических условиях) или какие-либо другие учреждения не производят, то самостоятельно составляя рационы, особенно при дополнительном приеме препаратов биологически активных веществ к пище, человек очень рискует.

В то же время современная наука располагает необходимой аппаратурой и методиками для выявления недостатка или избытка микро- и макроэлементов в организме человека, используя в качестве объекта ногти или волосы, которые подвергаются спектральному анализу. Анализ можно сделать на основании вегетативно-резонансного теста.

В табл. 100 приведены некоторые примеры сочетаний витаминов и минеральных веществ, когда возникают положительный и нежелательный эффекты.

100. Эффекты сочетания отдельных витаминов с другими витаминами и минералами

Исходный витамин	Минеральные вещества и витамины, хорошо сочетающиеся с исходным витамином	Минеральные вещества и витамины, потребление которых плохо сочетается с исходным витамином
A	Ca, P, Zn, витамины B_1, B_2, C, D	Железо, медь, витамины K, E, антибиотики
B_1	Витамины A, B_2, B_5, B_c	Витамины B_3, B_6, B_{12}, кофе, чай

Продолжение

Исходный витамин	Минеральные вещества и витамины, хорошо сочетающиеся с исходным витамином	Минеральные вещества и витамины, потребление которых плохо сочетается с исходным витамином
B_2	Витамины A, B_1, C	Витамин B_3
B_3	Витамины B_2, B_6, P, H	Витамин B_1, алкоголь
B_4	Ca, витамины B_8, B_{12}, B_c	Фосфор, витамины: B_1, B_3; жир
B_5	Витамины B_4, C, H_1 (ПАБК)	—
B_6	Mg, витамины B_2, B_3, B_5, C	Витамины B_1, B_{12}
B_c	Витамины B_{12}, C, F	—
B_8	Витамины B_4, E	Витамин P, кофе, алкоголь, кола
B_{12}	Ca, витамины A, B_4, B_c, E, C	Кобальт, витамины B_1, B_6, алкоголь
B_{13}	Витамины B_5, B_{12}, B_c	В деталях не изучено
B_{15}	Витамины A, E	—
D	Ca, Mg, P, витамины C, A	Витамин E
E	Se, витамины B_4, B_8, C	Железо, хлор, витамины A, D
H	Витамины A, B_2, B_3, B_6	Алкоголь, сырые яйца
H_1(ПАБК)	Витамины B_5, B_c	Алкоголь
C	Fe, Ca, Mg, Cu, витамины A, B_2, B_6, B_c, E, P	Витамины A, B_1, курение
P	Витамин C, жирная пища	Курение
F	Витамины E, B_c	Насыщенные жиры

Становится ясным, что для правильного питания и поддержания здоровья человека необходима наиболее полная информация о химическом составе пищи, особенно в части содержания биологически активных веществ. Актуальность задачи возрастает в связи с тенденцией производства функциональных продуктов питания в промышленном производстве и общественном питании.

10.3. ВОДА ПИЩИ

Вода — один из самых важных и загадочных компонентов рационов питания человека. Вследствие своей полярной природы вода растворяет или диспергирует очень многие вещества, являясь гораздо более лучшим растворителем, чем большинство общеизвестных жидкостей. Вода — самое распространенное в живых организмах соединение. Она характеризуется относительно высокими значениями температуры замерзания, кипения, теплоты испарения и поверхностного натяжения, что является результатом сильного межмолекулярного взаимодействия в форме многочисленных водородных связей между молекулами воды. Для жидкой воды характерны сильные взаимодействия ближнего порядка; она состоит из короткоживущих «мерцающих скоплений». Поляр-

ность и свойства молекул воды делают ее великолепным растворителем полярных и нейтральных молекул.

Поскольку поведение водных растворов веществ обычно значительно отличается от идеального, достаточное приближение к этим величинам отмечается только в случае бесконечного разбавления, т. е. при экстраполяции к нулевой концентрации растворенного вещества.

Вода очень слабо диссоциирует, образуя ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксильные ионы OH^-. Ионы гидроксония гидратированы в воде и реально существуют в виде ионов $H_9O_4^+$. Протоны могут «перескакивать» от H_3O^+ на молекулы H_2O с большой скоростью, что обусловливает высокую подвижность протонов в воде. В разбавленных водных растворах соотношение концентрации ионов H^+ и OH^- выражается следующим образом:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (\text{при } 25\ ^\circ\text{C}),$$

где K_w — обобщенная константа процесса диссоциации воды, называемая ионным произведением воды и служащая основой для шкалы pH, посредством которой оценивают качественную концентрацию ионов $[H^+]$ в любом водном растворе в диапазоне кислотности между 1,0 М H^+ и 1,0 М OH^-.

Современное представление о роли воды в питании связано прежде всего с ее большим значением как очистительного средства для организма. При этом качеству воды следует придавать первостепенное значение. Источники и пищевые формы воды разнообразны, включая природные и обработанные физико-химическими методами. Промышленное производство водосодержащих продуктов представлено разнообразными напитками, включая экстракты и соки, которые обладают потрясающей очистительной и восстановительной силой, имеют в своем составе структурированную воду, красящие вещества, внутренний заряд, эфирные масла, органические кислоты, щелочи, витамины, микроэлементы, фитонциды. Именно поэтому напитки выступают мощным фактором в питании и оздоровлении организма. Они быстро проходят в желудок и усваиваются в кишечнике за 15—20 мин.

Вода не является питательным веществом, но жизненно необходима как стабилизатор температуры тела, переносчик нутриентов и пищеварительных отходов, реагент и реакционная среда в ряде химических превращений, стабилизатор конформации биополимеров, облегчающий динамическое поведение макромолекул, включая биокатализ.

Вода — важная составляющая пищевых продуктов. Она присутствует в разнообразных растительных и животных продуктах как клеточный и внеклеточный компонент, как диспергирующая среда и растворитель, обусловливая их консистенцию и структуру, влияя на внешний вид, вкус и устойчивость продукта при хранении. Взаимодействуя с белками, полисахаридами, липидами и солями, вода вносит значительный вклад в текстуру пищи. Она не-

посредственно влияет на способность пищевого сырья и продуктов к хранению.

Вода может существовать в виде жидкости, пара и льда. При этом она обнаруживает ряд аномальных свойств: расширение при замерзании, вследствие чего плотность льда ниже, чем жидкости при той же температуре; высокая теплоемкость; значительная теплопроводность (у жидкой воды выше, чем у других жидкостей, а у льда — выше, чем у других неметаллических твердых веществ); высокое значение диэлектрической проницаемости. Ткани, содержащие воду, замерзают быстрее, чем оттаивают, в условиях одинаковой разности температур из-за того, что температуропроводность льда на порядок выше, чем воды.

Каждая молекула воды тетраэдрически координирована с четырьмя другими молекулами воды благодаря водородным связям. Одновременное присутствие в молекуле воды доноров и акцепторов электронов делает возможной ассоциацию в трехмерную сеть, стабилизированную водородными связями. Именно эта структура объясняет особые физические свойства воды, необычные для малых молекул. Частичная поляризация H—O-связи в дальнейшем усиливается за счет водородных связей. Как следствие, диэлектрическая проницаемость воды оказывается большой и превышает величину, которая может быть вычислена на основе дипольного момента единичной молекулы.

Вода влияет на конформацию макромолекул, например белков, если имеются какие-либо нековалентные связи, которые стабилизируют конформацию большой молекулы.

Молекулы воды, кристаллизуясь, могут связывать четыре другие молекулы воды в тетраэдрической конформации, поэтому лед имеет гексагональную кристаллическую решетку.

Обычный лед принадлежит к бипирамидальному классу гексагональных систем. Лед может существовать в девяти других кристаллических полиморфных конфигурациях, а также в аморфном состоянии неопределенной структуры. Однако лишь гексагональная структура льда стабильна при нормальных условиях. Лед состоит из HOH-молекул, а также в нем присутствуют ионы H^+ (H_3O^+), OH^-. На структуру кристаллов льда большое влияние оказывают растворимые вещества.

При добавлении различных веществ к воде изменяются свойства как самого вещества, так и воды. Гидрофильные вещества взаимодействуют с водой по ион-дипольному или диполь-дипольному механизму, вызывая изменения в структуре воды, ее подвижности, а также в структуре и реакционной способности гидрофильных веществ. Гидрофобные группы добавленных веществ взаимодействуют с близлежащей водой слабо, предпочитая неводное окружение. Молекулы около гидрофобных групп становятся более упорядоченными, что приводит к уменьшению энтропии. Чтобы уменьшить контакт с водой, гидрофобные

группы агрегируются. Этот процесс известен как гидрофобное взаимодействие.

Вода, взаимодействуя с ионами и ионными группами, является наиболее прочно связанной в пищевых продуктах. Нормальная структура чистой воды нарушается при добавлении диссоциирующих веществ. Для простых неорганических ионов, которые не обладают донорными или акцепторными центрами для образования водородных связей, связь просто полярна. Простейший пример — гидратированные ионы в растворе хлорида натрия.

Способность ионов изменять структуру воды тесно связана с силой электрического поля иона. Малые и (или) многовалентные ионы, такие как Li^+, Na^+, H_3O^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, F^-, OH^-, имеют сильное электрическое поле и являются образователями сетчатой структуры. Около каждого из этих ионов расположено 4—6 молекул воды. Связанная вода менее лабильна и обладает более плотной структурой по сравнению с чистой водой. Большие и моновалентные ионы, напротив, имеют относительно слабое электрическое поле и являются разрушителями сетчатой структуры.

Благодаря различной способности ионов гидратироваться, изменять структуру и диэлектрическую проницаемость водной среды и толщину двойного электрического слоя около коллоидов они сильно воздействуют на суспендированные и другие растворенные вещества в среде. Поэтому конформация белков и стабильность коллоидов сильно зависят от вида и количества присутствующих ионов.

Водородные связи вода — растворенное вещество являются более слабыми, чем при взаимодействиях вода — ион. Однако это дает основание считать, что такая вода относится к химически связанной и должна проявлять пониженную подвижность по сравнению с водой в массе раствора. Вода образует связи с функциональными группами белков как внутри одной молекулы, так и между разными макромолекулами.

В системе вода — неполярное вещество важны образование клатратных гидратов и гидрофобные взаимодействия в белках. Первые представляют собой «сетку» из 20—74 водных молекул, образующих ячейки, куда включены низкомолекулярные соединения. Такие клатратные гидраты характерны для биологических объектов. Они влияют на конформацию, реакционноспособность и стабильность системы.

Гидрофобные взаимодействия в водном окружении также важны, поскольку примерно 40 % общих аминокислот в большинстве белков имеют неполярные группы; неполярные группы других компонентов, таких как спирты, жирные кислоты, свободные аминокислоты, также могут участвовать в гидрофобных взаимодействиях, которые достаточно слабы, примерно как силы Ван-дер-Ваальса. Гидрофобные взаимодействия важны для поддержания четвертичной структуры многих белков, что и делает воду ис-

ключительно важной для формирования конформации, а следовательно, поддержания функций белков.

Вода — также необходимый компонент пищи. В организме взрослого человека с массой тела 65 кг содержится в среднем 40 л воды, из них около 25 л находятся внутри клеток, а 15 л — в составе внеклеточных жидкостей организма. С возрастом количество воды постепенно уменьшается: в теле трехмесячного плода 95 % воды, пятимесячного — 86 %, новорожденного ребенка — 70 %, взрослого — 55—65 %. По мере старения человека количество воды в теле продолжает снижаться. Исходя из этого многие авторы считают одной из причин старения организма понижение способности ряда веществ, особенно белков, связывать воду.

Вода служит основной средой, а во многих случаях обязательным участником многочисленных реакций и процессов, лежащих в основе жизни. Потеря организмом более 10 % воды угрожает его жизни. В нормальных условиях потребность взрослого человека в воде составляет около 40 мл на 1 кг массы тела в сутки, у детей грудного возраста она значительно выше и достигает 120—150 мл на 1 кг массы тела в сутки. Средняя потребность взрослого человека составляет 2,5 л в сутки. При этом человек получает 1—1,5 л воды в виде свободной жидкости (суп, чай, компот и др.), 1—1,5 л — из пищевых продуктов и 0,3—0,4 л образуется в самом организме в ходе обмена веществ. Так, например, при окислении 1 г жиров образуется 1,07 мл воды, а из 1 г белков — 0,41 мл воды, из 1 г углеводов — 0,55 мл воды. Примерно такое же количество воды (2,5 л) человек выделяет за сутки. Потери воды возрастают при усилении потоотделения, поносах, рвотах, лихорадках, у больных после операции, при обширных ожогах.

В съедобной части овощей, фруктов и ягод содержится 85—95 % воды, в твороге — 65—78, сыре — 40—50, яйцах — 74, рыбе — 75—80, мясе — 60—70, хлебе — 40—45 %.

При избыточном потреблении воды создается повышенная нагрузка на сердце и почки, из организма выводятся минеральные вещества и витамины. При ограниченном потреблении воды увеличивается концентрация мочи, в ней могут выпадать осадки солей; уменьшается выделение из крови шлаков (продуктов обмена веществ). Хлорид натрия (поваренная соль) способствует задержке воды в организме, а соли калия и кальция способствуют, наоборот, выведению воды. Потеря организмом большого количества жидкости сопровождается сгущением крови, что ведет к возникновению чувства жажды.

Жажда утоляется с помощью различных жидкостей и прежде всего в виде напитков. Современные нормы рекомендуют 2,5—3,0 $дм^3$ воды в сутки для взрослого человека.

С учетом современных тенденций в питании особое значение имеют напитки, содержащие основные пищевые вещества: растворимые формы белков и полезных углеводов. Здесь уместно

напомнить, что белоксодержащие напитки базируются лишь на молоке и продуктах его переработки, сырьевые источники которых весьма ограничены. Напитки из натурального углеводсодержащего сырья на основе экстрактов пока еще не получили должного распространения в промышленных масштабах. Бесспорно, велика роль напитков в обеспечении профилактического и лечебного эффектов. Напитки, содержащие комплекс адаптогенов растительного и животного происхождения, позволяют использовать их в комплексной терапии различных заболеваний. Как свидетельствуют клинические испытания, прием специальных напитков повышенной биологической ценности кроме удовлетворения потребности в воде оказывает позитивное влияние на течение и исход многих болезней человека. Такие напитки содержат растворимые формы пищевых волокон, минеральные вещества, витамины. В технологическом плане эффект достигается, как правило, за счет производства комбинированных напитков на основе минеральных вод, соков и экстрактов.

Повсеместно безалкогольные напитки — одни из наиболее часто употребляемых продуктов. К ним относятся напитки, приготовленные из питьевой и минеральной столовой воды, плодово-ягодных или овощных соков, продуктов пчеловодства, настоев и экстрактов растительного сырья, сахара или сахарозаменителей с добавлением ароматизаторов, пряноароматического или зернового сырья, красителей и других компонентов. Безалкогольные напитки в зависимости от способа производства, сырьевого состава и назначения делятся на газированные и негазированные, прозрачные и замутненные, жидкие и порошкообразные, низкокалорийные и высококалорийные, горячие и холодные, искусственно минерализованные воды, а также напитки специального приготовления. Их ассортимент представлен следующими группами:

напитки на ароматизаторах, изготовленные с использованием ароматических веществ или их композиций (эссенций, эфирных масел, эмульсий и др.);

напитки на пряноароматическом сырье, изготовленные с использованием экстрактов растительного сырья, настоев, концентрированных основ или концентратов, полученных из пряноароматического сырья;

напитки на зерновом сырье;

искусственно минерализованные воды, изготовленные из питьевой воды с добавлением неорганических солей;

напитки специального назначения (витаминизированные, тонизирующие, низкокалорийные, напитки для больных сахарным диабетом, напитки для спортсменов, детей, лиц, испытывающих умственные и физические нагрузки и т. д.), предназначенные по своему воздействию для определенных категорий потребителей.

При этом к низкокалорийным жидким безалкогольным напиткам относят напитки, содержащие не более 5 % углеводов. К напиткам

для больных сахарным диабетом относят напитки, в которых сахар полностью заменен сахарозаменителями или подсластителями.

Результатами исследований, проведенных учеными-фармакологами и медиками, подтвержден факт влияния безалкогольного напитка, содержащего вкусовые и ароматические вещества природного происхождения, на эндоэкологическую реабилитацию организма человека.

Сочетание натуральных пищевых добавок с углеводами, органическими кислотами, с природной питьевой водой образует поликомпонентную систему, мягко и физиологично воздействующую на организм, гарантирующую безопасность питания, вызывая приятные эмоциональные ощущения, побуждающие к регулярному потреблению такого ассортимента напитков.

Природные вещества, содержащиеся в напитках в определенной концентрации, оказывая оздоровительный или профилактический эффект на организм человека, очищают организм от ионов тяжелых металлов, снижают негативное действие ионизирующих излучений, содержание холестерина в крови, токсинов, укрепляют сопротивляемость организма к неблагоприятным условиям внешней среды.

Особое значение имеют напитки, изготовленные на натуральном растительном сырье, которые обладают фармацевтическими и профилактическими свойствами. Это прежде всего шипучие напитки со специально подобранным составом витаминов с противомикробным и противовоспалительным действием; нейроцевтические, содержащие ингредиенты с научно доказанным долгосрочным действием на здоровье людей за счет добавок, снижающих уровень липидов в крови, ускоряющих медикаментозную дезинтоксикацию, обладающих антиэстрогенным действием и повышающих резистентность организма к воздействию неблагоприятных факторов окружающей среды.

Благодаря наличию в составе полифенольных соединений (до 20 % активной части), они приобретают антистрессовую, антигипоксическую функции, стимулируя работоспособность, уменьшая уровень холестерина в крови; диетические напитки препятствуют образованию камней в почках, проявляют гипогликемический эффект, способствуют накоплению инсулина в поджелудочной железе; спортивные напитки обладают сильным тонизирующим действием, восполняют затраченные питательные вещества, в основном воду и соли, и способствуют восстановлению сил после физических упражнений, стимулируя работу мозга и улучшая общее физическое состояние, они содержат большое количество кофеина, аминокислот, фосфолипидов и часто комплексные протеины, липотропный комплекс (или сжигатель жира). Их основу составляют растительные экстракты и криокомпозиты природных адаптогенов. К напиткам, способствующим хорошему самочувствию и благотворно влияющим на организм и психику человека, относят

иодированные напитки (например, иодированное молоко), биойогурты, безалкогольные напитки на основе молочной сыворотки.

Таким образом, напитки на основе воды сегодня вполне могут выполнять роль функциональных продуктов в питании, корректируя уровень воды и микронутриентов в организме.

При производстве пищевых продуктов вода выполняет функционально-технологические функции и участвует в формировании качества готовых продуктов.

Воду нельзя рассматривать просто как инертный компонент или универсальный растворитель для пищевых веществ. Она является не только преобладающим компонентом большинства пищевых продуктов, но и оказывает предопределяющее влияние на многие качественные характеристики пищевых продуктов, особенно на сроки хранения.

Интенсивные исследования структуры воды пока еще не привели к созданию удовлетворительной модели, которая объясняла бы все свойства воды и водных растворов. Вода в пищевых продуктах может находиться в свободной и связанной форме. При этом свободная вода является растворителем многих органических и неорганических соединений. В виде растворителя свободная вода участвует во всех биохимических процессах, протекающих при хранении и переработке пищевого сырья. Ее можно удалить, например, путем высушивания или вымораживания.

Связанная вода согласно классификации П. А. Ребиндера делится на три группы: химически связанная, физико-химически связанная и механически связанная; при этом энергия связи имеет решающее значение.

Связь влаги осуществляется межмолекулярными (вандерваальсовыми) силами. По данным Б. В. Дерягина и И. И. Абрикосовой, вандерваальсовы силы взаимодействия проявляются на расстояниях до 0,1—1,2 мкм, т. е. значительно бóльших, чем сами молекулы. Энергия вандерваальсова взаимодействия находится в пределах 0,42—4,20 кДж/моль.

Особым видом межмолекулярного взаимодействия является водородная связь. Она проявляется между ковалентно связанным атомом водорода и электроотрицательными атомами (кислород, фтор, азот), которые принадлежат к той же или другой молекуле. Энергия водородной связи равна 21,0—29,4 кДж/моль, что лишь на один порядок меньше энергии химического взаимодействия.

По величине и энергии связи различаются четыре формы связи воды: химически связанная, адсорбционно-связанная, осмотически связанная и капиллярно-связанная влага.

Химически связанная влага наиболее прочная и представляет воду, связанную в виде гидроксильных ионов, и конструкционную воду кристаллогидратов, связанную значительно слабее. Химическое связывание влаги в строго определенных молекулярных соотношениях происходит при химической реакции (гидратации). При этом вода

входит в состав новообразованного вещества. При кристаллизации из раствора вода входит в структуру кристалла целыми молекулами.

Адсорбционно-связанная влага образуется при взаимодействии молекул адсорбента и молекул воды. Бóльшую часть адсорбционно-связанной влаги в животных тканях мясопродуктов составляет вода, которая образует сольватную оболочку молекул белковых веществ и гидрофильных коллоидов. Часть адсорбционной влаги входит в состав сольватных оболочек гидрофобных коллоидов.

Осмотически связанная влага является свободной в том смысле, что ей соответствует весьма малая энергия связи. Влага поглощается без выделения тепла и сжатия системы. Осмотически связанная влага диффундирует внутри тела в виде жидкости через стенки клеток благодаря разности концентрации внутри и вне клеток.

К *капиллярно-связанной влаге* относится влага макрокапилляров. Эта часть воды находится в капиллярах (порах), средний радиус которых 10^{-7} м. Капиллярная влага перемещается в теле как в виде жидкости, так и в виде пара. Различают два состояния капиллярной влаги: стыковое, когда влага разобщена в виде манжеток (защемленная вода), и канатное состояние, когда клинья жидкости соединены между собой, образуя непрерывную жидкую пленку, обволакивающую дисперсные частицы тела.

Связанная вода по своим свойствам значительно отличается от свободной: она не замерзает при низких температурах (вплоть до –40 °С); не растворяет электролиты; имеет плотность, вдвое превышающую плотность свободной воды; не удаляется из продукта при высушивании и т. д. Связанная вода в отличие от свободной недоступна микроорганизмам; поэтому для подавления развития микрофлоры в пищевых продуктах свободную воду полностью удаляют или переводят в связанную, добавляя влагосвязывающие компоненты (соли, функциональные добавки, полисахариды и т. д.).

Для характеристики состояния влаги в продукте все шире применяют показатель активности воды (a_w), являющийся интегральной характеристикой. Активность воды влияет на жизнедеятельность микроорганизмов, на биохимические, физико-химические реакции и процессы, протекающие в продукте. От величины активности воды зависят сроки хранения мяса и мясопродуктов, стабильность мясных консервов, формирование цвета и аромата, а также потери в процессе термообработки и хранения. Из общего количества воды, содержащейся в пищевом продукте, бактерии, плесени, дрожжи могут использовать для своей жизнедеятельности лишь определенную «активную» часть. Термин «активность воды», введенный О. Скоттом в 1952 г. в отношении пищевых продуктов, позволил установить взаимосвязь между состоянием слабосвязанной влаги продукта и возможностью развития в нем микроорганизмов.

Активность воды определяется как отношение парциального давления водяного пара над поверхностью продукта к давлению насыщенного водяного пара при той же температуре:

$$a_w = p/p_0 = \text{РОВ}/100,$$

где p — парциальное давление; p_0 — давление насыщенного водяного пара; РОВ — равновесная относительная влажность.

Активность воды — это характеристика самого продукта, обусловленная химическим составом и его гигроскопическими свойствами, РОВ — характеристика окружающей среды, находящейся в гигротермическом равновесии с продуктом. Активность воды служит качественной характеристикой связи воды в продукте. Так, энергия связи воды с материалом равна

$$E = -RT\ln(p/p_0) = -RT\ln a_w,$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Чем прочнее связана влага с материалом, тем меньше величина p, и наоборот, для свободной воды p достигает значения p_0 и становится равным 1, а энергия связи E — равной 0.

Зависимость активности воды от влагосодержания продукта при постоянной температуре носит название изотермы. При удалении влаги из продукта (десорбция) и получении влаги продуктом (адсорбция) изотермы совпадают только в начальных точках, т. е. имеет место сорбционный гистерезис.

При изменении содержания воды происходят глубокие изменения в специфических свойствах пищевой системы, что отражается на ряде показателей.

Для каждого вида микроорганизмов существуют максимальное, минимальное и оптимальное значения активности воды. Удаление a_w от оптимального значения приводит к уменьшению жизненных процессов, присущих микроорганизмам. При достижении определенной максимальной или минимальной величины активности воды прекращается жизнедеятельность микроорганизмов, что не говорит о гибели клетки. Минимальные значения активности воды, необходимой для жизнедеятельности различных микроорганизмов приведены в табл. 101.

101. Минимальные значения активности воды для микроорганизмов

Микроорганизмы	Активность воды, a_w
Грамотрицательные палочки	1,00—0,95
Большинство кокков и лактобацилл	0,95—0,91
Большинство дрожжей	0,91—0,88
Большинство плесеней	0,88—0,80
Большинство галофильных бактерий	0,80—0,75
Ксерофильные плесени	0,75—0,65
Осмофильные дрожжи	0,65—0,60

Активность воды можно изменять, подбирая сырье и рецептуры с учетом используемого количества поваренной соли и жира. Создание оптимальных условий обезвоживания колбас в процессе

созревания является еще одной возможностью регулирования активности воды. В созревших колбасах рост нежелательных микроорганизмов сдерживается сочетанием низкой активности воды, анаэробной среды, низкого значения pH, наличием хлорида и нитрата натрия и молочнокислой микрофлоры.

При использовании пищевых добавок степень их воздействия на активность воды уменьшается в следующем порядке: поваренная соль, полифосфат, цитрат, аскорбиновая кислота, глюкозо-δ-лактон, ацетат, тартрат, глицерин, лактоза, молочный белок, жир. При этом микромолекулы с большей степенью диссоциации приводят к большему снижению активности воды, чем макромолекулярные вещества.

10.4. РОЛЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Пищевая роль минеральных веществ связана прежде всего с их присутствием в сырье для производства продуктов питания, поскольку для большинства из них возможен лишь алиментарный путь коррекции микроэлементозов — состояний здоровья, связанных с недостаточным поступлением этих веществ в организм человека.

Однако следует отметить, что многие из них используются в технологии продуктов питания и приготовления пищи. Например, поваренная соль используется в составе посолочных смесей и рассолов, в качестве приправы для придания вкуса. Нитрит натрия применяется при производстве колбас для придания устойчивой розовой окраски. При переработке молока для получения белковых коагулянтов в технологии творога, сыра используют хлорид кальция, а при выработке плавленых сыров — смесь различных солей; для стабилизации пищевой крови, получаемой при переработке животных, — фосфаты, пирофосфаты; в технологии хлебобулочных и кондитерских изделий — соду и т. д.

Стоит, однако, заметить, что в настоящее время из-за острого дефицита микронутриентов, в том числе минеральных веществ, требуется разработка новых подходов в производстве пищевых продуктов. К тому же нет ни одного пищевого источника, который бы содержал в себе все необходимые минеральные вещества. Полной обеспеченности микронутриентами можно достичь лишь за счет разнообразия рационов питания, при которых не только достигается необходимый уровень потребления минеральных веществ и витаминов, но и наблюдается их взаимоусиливающее действие. Однако дефицит многих в биологическом отношении важных источников пищи, снижение покупательной способности населения, общая экологическая напряженность и постоянно действующий стресс ставят принци-

пиально новые задачи в производстве продуктов питания и пищи.

Одним из действенных и четких способов в достижении цели следует считать использование в диетах готовых очищенных форм микронутриентов, которые получили широкое распространение как добавки к пище в виде порошкообразных, гранулированных и жидких препаратов.

При крупномасштабном производстве пищевых продуктов массового потребления особое внимание уделяется контролю за уровнем содержания тех или иных микронутриентов. Актуальность решения этих задач тесно связана со здоровьем человека, его работоспособностью, воспроизводством и т. д. Успешно реализуемая «Концепция здорового питания населения Российской Федерации на период до 2010 года» уже имеет свои плоды. Перечень используемых биологически активных добавок к пище достаточно велик и разнообразен. Они часто сочетают в себе набор микронутриентов. О таких добавках более подробно будет рассказано в последующих главах книги.

Зарубежный и отечественный опыт показывает, что для обеспечения населения микронутриентами в общегосударственном масштабе наиболее эффективно и экономически доступно обогащать продукты питания массового потребления минеральными веществами и витаминами до уровня, соответствующего физиологическим потребностям человека. Обогащение пищи микронутриентами предполагает серьезное изменение традиционной технологии получения пищевых продуктов. Это требует совершенствования подготовки технологов пищевых производств с акцентом на знание химии пищи, биохимии, гигиены питания и компетентности в вопросах влияния микронутриентов на здоровье человека. При создании обогащенных продуктов учитывают основополагающие данные современной науки о роли питания и отдельных пищевых веществ в поддержании здоровья, реальную структуру питания и фактическую обеспеченность микронутриентами. С медико-биологической точки зрения обогащение пищевых продуктов подразумевает выбор обогащаемого продукта и обогащающей добавки, знание уровней содержания микронутриентов в них, безопасность и эффективность использования обогащенных продуктов в питании населения. В связи с этим возникают технологические проблемы, связанные с гигиеническими, органолептическими и другими качественными характеристиками, а также потребительским спросом. При обогащении пищевых продуктов микронутриентами возможно химическое взаимодействие обогащающих добавок между собой и с компонентами обогащаемого продукта. Поэтому в задачи технолога входит выбор сочетаний, форм, способов и стадий технологического процесса, которые обеспечат вносимым с добавками микронутриентам максимальную сохранность при переработке сырья и хранении готовых продуктов. В настоя-



Рис. 198. Способы обогащения пищевых продуктов микронутриентами

щее время освоены и применяются несколько способов обогащения пищевых продуктов (рис. 198).

Следует, однако, подчеркнуть, что, несмотря на общность принципов создания функциональных продуктов питания, проблема имеет выраженное отраслевое значение и представляет собой область специальной пищевой биотехнологии.

Статистические данные характеризуют преобладание роста алиментарно-зависимых болезней. С общепринятой точки зрения пищевые продукты представляют собой энергетический и биосинтетический материал животного и растительного происхождения, используемый в натуральном или переработанном виде в качестве источника энергии, пластических и вкусовых компонентов, необходимых для роста, развития и функционирования организма и тканей человека. По мере расшифровки химического состава продовольственного сырья и пищевых продуктов и выявления корреляционных зависимостей между содержанием в них отдельных микронутриентов и биологически активных веществ, а также состоянием здоровья человека был сформулирован новый взгляд на пищу как средство профилактики и лечения заболеваний.

Последние успехи в биотехнологии, клеточной биологии, физиологии и патологии подтвердили гипотезу о том, что пища также контролирует и моделирует различные функции в организме и, как следствие, участвует в поддержании здоровья и снижении риска возникновения ряда заболеваний.

Уместно заметить, что обогащение промышленно производимых продуктов питания возможно и за счет комбинирования сырья растительного и животного происхождения. Такие подходы

используются в отечественной и зарубежной практике. Приведем несколько наиболее известных примеров обогащения продуктов питания за счет добавок к пище и комбинирования сырья.

В настоящее время реализованы технологии производства мясных продуктов с использованием в рецептурном составе зерновых, бобовых (сои, чечевицы, нута) культур, овощей (моркови, баклажанов, перца сладкого, зеленого горошка, тыквы и др.). Используются также многокомпонентные премиксы, представляющие собой сложные смеси специально подобранных компонентов и композиций растительного происхождения. Аналогичные приемы применяют и при производстве молочных продуктов, где особенно популярны плоды и ягоды как источник обогащения микронутриентами. При производстве хлебобулочных и кондитерских изделий также внедряются способы, основанные на комбинациях сырья растительного происхождения, особенно зерновых и бобовых. Известно также применение молочно-овощных порошкообразных полуфабрикатов, экстрактов лекарственных трав.

Однако таких продуктов пока еще не хватает для полного обеспечения населения. Поэтому недостаточное потребление микронутриентов с пищей остается общей проблемой всех цивилизованных стран. Необходимость широкомасштабных мер на государственном уровне по эффективной алиментарной коррекции дефицитов пищевых веществ остается актуальной задачей.

Микроэлементы — группа химических элементов, содержащихся в организме человека и животных в очень малых количествах (10^{-3}—10^{-12} мас. %). Из 92 встречающихся в природе элементов 81 обнаружен в организме человека. Это не случайные ингредиенты тканей и жидкостей живых организмов, а компоненты очень древней и сложной физиологической системы, участвующей в регулировании жизненных функций организма на всех стадиях развития. При этом 15 из них признаны эссенциальными, т. е. жизненно необходимыми.

Весьма перспективны разработки по получению устойчивых и хорошо усвояемых форм минеральных веществ для использования в пищевых технологиях. В промышленности имеется некоторый опыт разработки пищевых иодированных добавок.

Из всех известных эссенциальных элементов только иод обнаруживает «главную» физиологическую функцию. Иод — истинный биомикроэлемент. Его биологические функции многообразны, однако основная биологическая роль иода обусловлена участием в построении гормона щитовидной железы (тироксина). Заболевание щитовидной железы относится к патологическим процессам. По данным ВОЗ, около 2 млрд жителей земли живут в условиях иодного дефицита, приводящего к развитию иоддефицитных заболеваний. У людей недостаток иода вызывает увеличение щитовидной железы, гипотиреоз, понижение температуры

тела, резкое снижение физической и умственной работоспособности, кретинизм и др.

Можно выделить несколько путей коррекции иодной недостаточности. Например, для повышения содержания иода в пищевых и кормовых растениях используются иодистые микроудобрения, которые вносятся в почву. При этом аккумуляция иода происходит главным образом в корневой системе. Применяется и некорневая обработка, при которой иод накапливается в стеблях и листьях растений. Используются также иодная подкормка кур с применением морских водорослей, рыбной муки, введение в корм животных иодита калия. Коррекции иоддефицитных состояний можно достичь за счет усиления диет, включающих морепродукты, рыбу. Созданы комбинированные мясные и рыбные продукты. Однако наиболее перспективным путем обогащения пищевых продуктов иодом следует считать прямое использование соединений иода, которые по химической природе делят на органические и неорганические. Среди неорганических соединений получила распространение иодированная поваренная соль, которую добавляют непосредственно в пищу или в продукты питания для придания вкусовых качеств. Однако в процессе технологической обработки пищевых систем и при хранении применяют преимущественно формы иода на белковых носителях. Разработаны препараты иодказеина и иодэластина для широкого использования в технологии самых разнообразных продуктов, где они проявляют стабильность и могут обеспечить более 40 % суточной потребности организма в иоде.

Ближайшая перспектива производства пищевых продуктов неразрывно связана с применением корректирующих здоровье подходов, принципов, методов рационального использования ресурсов на основе тонких технологий переработки.

10.5. АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Анализ минеральных веществ основан на качественных реакциях, которые сопровождаются специфическим изменением окраски раствора, выделением газов, выпадением осадка и т. д. Они адаптируются к пищевым системам ввиду сложности химического состава пищевого сырья и продуктов. Вместе с тем для анализа используются разнообразные подходы, среди которых предпочтение отдается физическим методам. Чаще применяют комплекс методов для обеспечения достоверности полученных данных. Например, известные реакции обнаружения и определения фосфора в основном относятся к ортофосфатам.

Для качественного обнаружения фосфора применяют реакцию образования желтого осадка (или желтого окрашивания раствора) фосфоромолибдата аммония при действии молибдата аммония в азотнокислой среде. Действие молибдата аммония в присутствии

бензидина или некоторых других восстановителей дает синее окрашивание, что используют в виде капельной реакции на фосфор. Аналогичная реакция применяется для проявления пятен различных фосфатов в бумажной хроматографии.

Для фосфора в низших степенях окисления наиболее распространен гравиметрический способ определения.

Титриметрический фосфоромолибдатный метод заключается в осаждении фосфоромолибдата аммония, растворении осадка в титрованном растворе щелочи и титровании его избытка раствором кислоты. Близок к нему гидроксихинолинмолибдатный метод — осаждение фосфоромолибдата 8-гидроксихинолином с последующим растворением в щелочи и кислотным титрованием. Известны методы прямого титрования фосфатов солями различных металлов (Ag, Pb, Bi, Ce и др.), а также методы осаждения нерастворимых фосфатов (Ag, Bi и др.) с последующим титриметрическим определением металлов.

Наиболее распространенные фотометрические методы определения фосфора основаны на реакции образования желтого фосфоромолибденового комплекса или его восстановленной формы синего цвета.

Применяют различные физические методы определения фосфора: спектральный, атомно-абсорбционный, люминесцентный, ЯМР и др. Для отделения фосфора от других элементов чаще всего используют экстракционные методы. Для разделения различных фосфатных анионов обычно применяют бумажную хроматографию.

Ион железа Fe(II) качественно обнаруживают по образованию берлинской лазури с $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe(III) — по образованию ее же с $K_2[Fe(CN)_6]$ или $Fe(CNS)_3$ с тиоцианатом аммония или калия. Количественно Fe(II) определяют с помощью дихроматометрии или перманганатометрии, Fe(III) — иодометрическим или комплексонометрическим титрованием с трилоном Б и индикатором (сульфосалициловая кислота); Fe(II), Fe(III) — колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Для определения железа используют спектральный, рентгенофлуоресцентный и термометрический методы, мессбауэровскую спектроскопию и др. Примеси в железе определяют методами газового анализа, масс-спектрометрическим, активационным, индуктометрическим, спектральным и другими методами.

Калий качественно обнаруживают по розово-фиолетовому окрашиванию пламени и по характерным линиям спектра: 404,41; 404,72; 766,49; 769,80 нм. Наиболее распространенные количественные методы, особенно в присутствии других щелочных металлов, — эмиссионная пламенная фотометрия и атомно-абсорбционная спектрометрия. В меньшей степени используются химико-спектральный и спектрофотометрический методы с применением дипикриламина. При большом содержании калия в пробе

применяют гравиметрический метод с осаждением калия в виде тетрафенилбората, $K_2(PtCl_6)$ или $KClO_4$ в среде бутанола.

Подобные примеры анализа химических элементов можно приводить и для других представителей минеральных микронутриентов. Следует, однако, отметить, что общими для всех и наиболее объективными признаны спектральные, спектрофотометрические, ЯМР и другие физические методы. В случае анализа минеральных веществ особое значение имеет пробоподготовка, требования к которой, как правило, изложены в инструкциях к соответствующим приборам. Далее в гл. 11 эти методики будут рассмотрены применительно к анализу химических токсикантов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие пищевые вещества относят к макроэлементам? 2. Перечислите микроэлементы, необходимые в питании человека. 3. На чем основано деление необходимых в питании минеральных веществ на микро- и макроэлементы? 4. Каковы источники калия и его биологические функции? 5. С чем связана биологическая роль кальция? 6. Приведите примеры биологических функций кальция в организме человека. 7. Как влияет недостаточность кальция в организме на здоровье человека и каковы пути алиментарной коррекции содержания кальция? 8. Каковы источники магния в пищевых рационах? С чем связаны функции магния в организме человека? 9. С чем связана роль натрия в технологии продуктов питания и диетах? 10. Охарактеризуйте серу как химический элемент и объясните ее роль в питании. 11. Какова область распространения фосфора и фосфорных соединений в природе? Приведите трофические цепи фосфора. 12. Какие продукты питания в наибольшей степени богаты фосфором? 13. Составьте примерный перечень продуктов для обеспечения суточной потребности в кальции, калии, магнии, фосфоре. 14. Охарактеризуйте биологическую роль железа. С чем связан дефицит железа в питании и каковы пути его алиментарной коррекции? 15. В синтезе каких гормонов участвует иод? К чему приводит недостаток иода в питании? 16. Какую роль в организме человека играют кобальт и молибден? Каковы их источники в питании? 17. Какие характерные признаки недостатка меди в диетах? С чем связано отрицательное действие меди на организм человека? 18. В каких случаях наблюдаются отклонения в здоровье при использовании в диетах продуктов, обогащенных селеном? 19. Какими защитными функциями обладает селен в организме человека? 20. Какие микронутриенты обладают двояким действием на организм человека? 21. Составьте примерный набор продуктов, позволяющий покрыть суточную потребность в основных микроэлементах. 22. Какова роль воды в питании? 23. Какова роль воды в технологии продуктов питания? 24. Каковы методы анализа минеральных веществ в пищевом сырье и продуктах (принципы, подходы, способы)? 25. Дайте определение активности воды. Как влияет активность воды на свойства пищевых систем?

ГЛАВА 11
НЕПИЩЕВЫЕ И ЧУЖЕРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Пищевые продукты представляют собой сложный комплекс химических компонентов, который кроме пищевых содержит вкусовые вещества (органические кислоты, эфиры, кетоны, красители — природные пигменты, дубильные вещества, ароматические соединения и др.), а также чужеродные вещества (примеси), которые формируются за счет природных и технологических факторов [остаточные количества пестицидов, радиоактивные вещества, соли тяжелых металлов, нитрозамины, антибиотики, примеси растительного (или животного) происхождения в животном (или растительном) сырье, хлорорганические соединения и т. д.].

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПИЩЕ

Перечисленные выше вещества не выполняют собственно пищевой роли, но придают продуктам питания специфические свойства или наделяют их нежелательными или даже опасными свойствами.

Органические кислоты — большая и разнообразная по своим свойствам группа веществ, которая содержится в большинстве пищевых и лекарственных растений, плодах, ягодах, корневых овощах, листовой зелени. Эти кислоты формируют вкус растительной пищи. Наиболее часто встречаются такие органические кислоты, как яблочная, лимонная, янтарная, щавелевая, уксусная, винная, молочная, кофейная, галловая и др. В ряде случаев содержание кислот в растениях оказывается довольно высоким. Например, в щавеле и шпинате — 16 % щавелевой кислоты (в виде кальциевой соли), в лимонах — 9 % лимонной кислоты, в яблоках — 6 % яблочной кислоты и т. д.

В настоящее время установлено положительное биологическое действие этих кислот при употреблении их в пищу с продуктами питания. Органические кислоты оказывают на организм человека достаточно разнообразное действие; например, содержащиеся в цветках ромашки, таволги, в коре белой ивы *бензойная* и *салициловая кислоты* — антисептическое действие; содержащиеся в листьях подорожника, мать-и-мачехи, побегах топинамбура производные

кофейной и *других оксикоричных кислот* — желчегонное, противовоспалительное действие; *уроновые кислоты* и их производные (пектин) обладают детоксицирующими свойствами — выводят из организма продукты обмена веществ, соли тяжелых металлов, радионуклиды, холестерин и т. д. Доказано также, что лимонная и некоторые другие органические кислоты снижают риск синтеза в организме канцерогенных нитрозаминов, а значит, и риск развития онкологической патологии. Органические кислоты ягод, фруктов, плодов стимулируют сокоотделение в желудочно-кишечном тракте и таким образом улучшают пищеварение, активизируют перистальтику кишечника, уменьшая риск развития многих желудочно-кишечных и других заболеваний, а также обеспечивая ежедневный стул нормальной структуры, тормозя развитие гнилостных процессов в толстом кишечнике и т. д.

В связи с эффективным биологическим действием сформировалось направление использования органических кислот в качестве пищевых добавок и при производстве функциональных продуктов питания, включая напитки. Например, установлено, что в состав плодово-ягодного сырья входит *лимонная кислота* $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$, которая смягчает сладкий вкус, придает освежающий оттенок и приближает его к приятному кисло-сладкому вкусу плодов и ягод. Она широко используется в приготовлении газированных напитков. Но при этом она выводит кальций из организма, снижает свертываемость крови, поэтому ее рекомендуют заменять на янтарную кислоту. Доказано, что янтарная кислота по своим вкусовым и химическим свойствам близка к лимонной и может заменять ее во всех случаях применения в пищу.

Природа действия янтарной кислоты в метаболизме животных и растительных организмов известна достаточно хорошо, но роль янтарной кислоты не сводится только к одному передаточному звену между α-кетоглутаровой и фумаровой кислотами. *Янтарная кислота* ($HOOCCH_2CH_2COOH$) снижает энергетические барьеры катализируемых ферментами цикла Кребса реакций, обусловливающих жесткую структуру фермента. Водородная связь между группами —CO— одной пептидной цепи и группами —NH— рядом находящейся второй полипептидной цепи той же белковой макромолекулы слабее, чем устанавливающаяся ковалентная связь между карбоксильными группами янтарной кислоты и имидными группами пептидных цепей. С этим связано стимулирующее действие дикарбоновых кислот на белки-ферменты, что сказывается на изменении энергии.

Янтарная кислота рассматривается не только как уникальный энергетический субстрат, но и как регулятор функции и развития живых систем, что легло в основу создания пищевых добавок и продуктов профилактического действия. Установлено, что янтарная кислота, являясь продуктом обмена веществ, обладает мощ-

ным защитным действием и является стимулятором выработки иммунитета к новым для организма вредным веществам. Она улучшает процессы энергетического обмена в клетках головного мозга, миокарда, печени, почек; обладает тонизирующим и общеукрепляющим действием, антисклеротической, противоишемической, спазмолитической активностью; регулирует процессы дыхания, сердечную и мозговую деятельность; нормализует обмен веществ; повышает желудочную секрецию; замедляет процесс старения; ускоряет процессы восстановления после истощающих физических и эмоциональных перегрузок, травм, отравлений, нарушений мозгового и периферического кровообращений. Янтарная кислота обладает антигипоксическим действием, антитоксической, геропротекторной активностью; используется для повышения усвояемости организмом человека двух- и трехвалентных металлов, а также как средство, стабилизирующее витамины С, Р, В, А; применяется для лечения и профилактики алкогольной интоксикации, стимуляции энергетического метаболизма, стимуляции секреторной функции, для защиты от радиационных повреждений; предупреждает токсическое действие химических веществ, рентгеновского излучения, различного рода стрессовых воздействий. По данным ФАО/ВОЗ, суточная потребность составляет 60—120 мг. Фрукты и ягоды — хороший источник алиментарного поступления янтарной кислоты в организм человека. Вместе с тем показано, что янтарная кислота при переработке фруктов и ягод преобразуется в другие химические соединения. При хранении и тепловой обработке она превращается в другие органические кислоты или образует циклический янтарный ангидрид. Чаще всего ее добавляют в чистом виде, при этом возрастает биологическая ценность продуктов, особенно их антитоксическое действие за счет поддержания высокого уровня активности гидролитических ферментов и сохранности витаминов.

Янтарную кислоту добавляют в пиво, соки, вино, для повышения стойкости, ускорения репродуктивности дрожжей, поддержания их физиологического состояния, повышения бродильной активности, интенсификации реакции меланоидинообразования, конденсации фенольных соединений, образования эфиров. Есть сведения об увеличении степени дисперсности и стойкости маргариновых эмульсий с добавками янтарной кислоты, а также о торможении окислительных процессов в маргарине при хранении. Янтарная кислота — высокоактивный комплексон.

Янтарная кислота и ее транспортные формы биологической активности имеют уникальное сочетание проявлений. По отношению к здоровому организму сукцинаты выступают в роли защитных факторов (адаптогенов и актопротекторов), а при наличии патологий проявляют высокий терапевтический эффект. Особенно перспективно лечебное применение при заболеваниях

сердечно-сосудистой, дыхательной, эндокринной систем, при печеночной, желудочно-секреторной недостаточности, онкологических, психических заболеваниях, в качестве средства посттравматической регенерации. С профилактической целью используется в спортивной медицине для профилактики состояний пониженной иммунологической реактивности и для повышения устойчивости к неэлектролитному действию алкоголя. В основе лечебно-профилактического эффекта янтарной кислоты и ее соединений лежит модифицирующее влияние на процессы тканевого метаболизма — клеточное дыхание, ионный транспорт, синтез белков.

Аналогичность биологического действия отмечается у *фумаровой кислоты* и ее солей. *Яблочная кислота* способствует усвоению из пищи железа и включению его в гемоглобин.

Хлорогеновая кислота содержится в барбарисе, айве, яблоках, груше, в семенах подсолнечника, кофе. Она предупреждает ряд заболеваний почек, печени, укрепляет капилляры. Присутствие хлорогеновой кислоты в семенах подсолнечника обусловливает приобретение темной окраски белками, получаемыми из обезжиренных семян и вводимыми в хлебобулочные изделия для повышения их биологической ценности.

В группу органических кислот можно отнести и *аминокислоты белков*, многие из которых обладают выраженной биологической активностью. Например, *метионин* предотвращает ожирение печени, нормализует липидный обмен, способствует профилактике атеросклероза. *Глутаминовая кислота* и ее соли применяются в качестве «оживителя», «усилителя» вкуса в повседневном питании народов многих стран и т. д.

Многие органические кислоты синтезируются химическим путем и широко применяются с различными целями в терапевтической практике. Однако следует знать, что, например, *щавелевая кислота* способна в виде кальциевой соли (оксалат кальция) откладываться в суставах или формировать камни в мочевыводящих путях. Поэтому злоупотреблять растениями, содержащими большое количество этой органической кислоты, не следует. Много щавелевой кислоты содержится в незрелом крыжовнике, листьях крапивы.

Фенольные соединения — наиболее распространенный и многочисленный класс природных, чрезвычайно разнообразных по химическому строению соединений. Из растений выделено более 1000 их представителей.

Эти соединения влияют на многие физиологические функции организма человека. Например, такие фенольные соединения, как *кумарин, рутин, флавоноиды* стимулируют деятельность коры надпочечников, активизируют секрецию глюкокортикоидов, которые проявляют противоаллергическое и противовоспалительное действие.

Фенольные соединения подразделяются на:

соединения с одним ароматическим кольцом (простые фенолы, фенолоспирты, фенолокислоты, кумарины, лигнаны, хромоны);

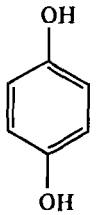
соединения с двумя ароматическими кольцами (флавоноиды, катехины, изофлавоноиды, антоцианы, витамин Р, лейкоантоцианы, флаваноны, ротеноиды);

полимерные соединения (конденсируемые и гидролизуемые дубильные вещества).

В растениях фенольные соединения содержатся в виде гликозидов или в свободном состоянии. В зависимости от источника и химической структуры фенольные соединения проявляют самую разнообразную биологическую активность, оказывая общеукрепляющее, тонизирующее, антимикробное, стимулирующее и адаптогенное действие. Они используются в дерматологической практике (лечение экзем и других заболеваний кожи), для лечения паразитарных и грибковых заболеваний, при неврозах и коронарной недостаточности, гипертонической болезни, бессоннице, при онкологических заболеваниях и т. д.

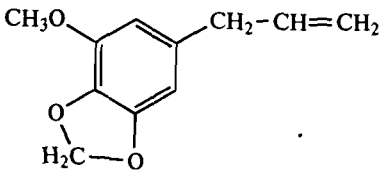
В технологической практике имеют значение фенольные соединения, придающие продуктам цвет и вкус.

Простые фенолы (соединения C_6-ряда) распространены в растениях относительно мало. Чаще всего они встречаются в виде производных *гидрохинона*:



гидрохинон

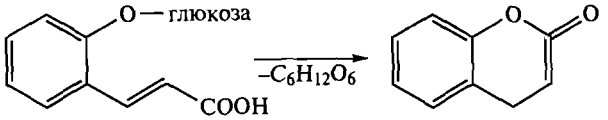
Фенилпропены распространены относительно редко. Известен *миристицин* (метоксипроизводное сафрола), входящий в состав эфирного масла мускатного ореха и обладающий галлюциногенными свойствами:



миристицин

Наиболее известны кумарины. В свободном виде в растениях *кумарин* не встречается. Он образуется только при повреждениях

тканей листа. В результате повреждения клеток тканей высвобождаются ферменты, под влиянием которых глюкозилгидроксикоричная кислота отщепляет глюкозу и изомеризуется с замыканием кольца, в результате чего образуется легколетучий кумарин:

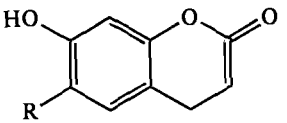


глюкозилгидроксикоричная кислота — кумарин

Характерный запах свежескошенной травы обусловлен именно образованием кумарина.

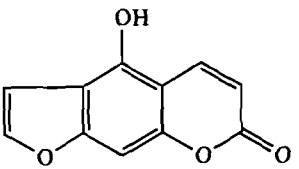
Кумарин — бесцветное кристаллическое вещество с приятным запахом. Его применяют в качестве ароматизатора при приготовлении некоторых сортов курительного табака, а также в парфюмерной промышленности.

Наибольшее распространение получили *гидроксикумарины*, присутствующие в виде гликозидов, например в конском каштане:



умбеллиферон (R = H); эскулетин (R = OH); скополетин ($R = OCH_3$)

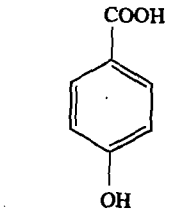
Фурокумарины — кумарины с фумаровым кольцом также встречаются в растениях. Известен *бергаптол*, встречающийся в бергамотовом эфирном масле:



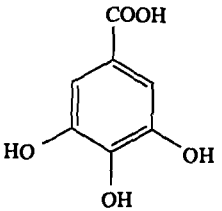
бергаптол

Фенольные кислоты (производные бензойной кислоты) в растениях распространены достаточно широко, а такие кислоты, как *п-гидроксибензойная*, обнаружены во всех исследованных семенных растениях. Также широко распространены *ванилиновая* и *сиреневая кислоты* (сиреневая кислота — 3,5-диметиловый эфир галловой кислоты). *Галловая кислота* обычно встречается в виде полимера дигалловой кислоты — основного компонента растворимого таннина. *Ванилин* (неполный метиловый эфир альдегида ванилиновой, 3,4-дигидроксибензойной кислоты), который полу-

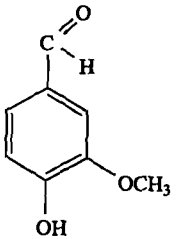
чают из стручков растения ванили, находит применение в кондитерской промышленности в качестве ароматического вещества, в виноделии — в производстве коньяков, в мыловарении — в качестве отдушки для туалетных мыл.



п-гидроксибензойная кислота



галловая кислота

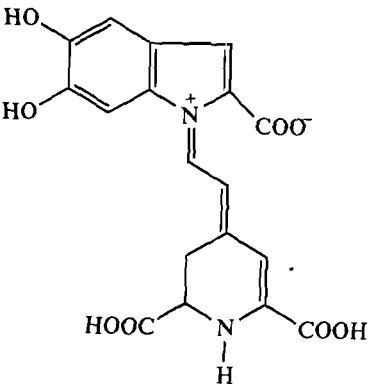


ванилин

В пищевом сырье содержатся природные пигменты — красители, благодаря чему многие плоды и семена имеют яркую окраску. Они представляют различные классы химических соединений.

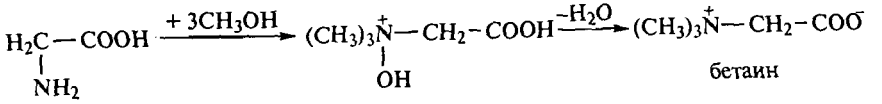
Широкое распространение получили *каротиноиды*, свойства которых описаны в гл. 9, благодаря которым пищевое сырье и продукты окрашены в оранжевый цвет (томаты, тыква и др.). Они обладают сильным биологическим действием.

Другие представители природных красителей — дигидроиндольные алкалоиды — *беталаины* — единственная подгруппа алкалоидов, имеющая яркую окраску. Их предшественниками при синтезе в растениях являются аминокислоты тирозин и пролин. Беталаины подразделяются на *бетацианины*, придающие растениям красно-фиолетовую окраску, и *бетаксантины*, придающие желтую окраску. Беталаины находятся в вакуолях клеток в виде гликозидов. Наиболее известен *бетанидин*, содержащийся в корнеплодах столовой свеклы:



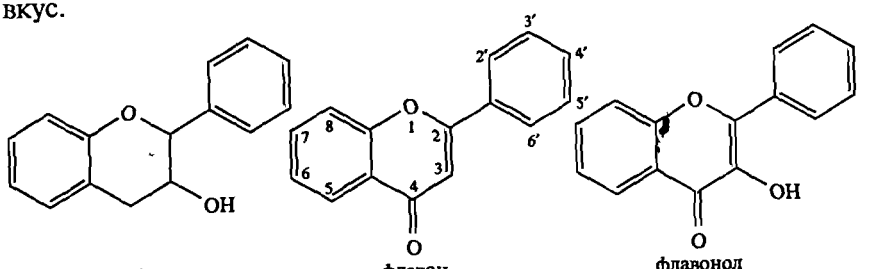
бетанидин

Выделенный из сахарной свеклы *бетаин* синтезируется путем метилирования гликокола (глицина) под действием фермента метилтрансферазы:



Бетаин найден также и в других растениях.

В растениях распространены красители флавоноидной природы. *Флавоноиды* отличаются друг от друга степенью окисленности. Наиболее восстановленные из них — *катехины* (производные флаванола), наиболее окисленные — *флавонолы* (производные флавона). Среди них есть вещества, придающие специфический вкус.



флаван-3-ол

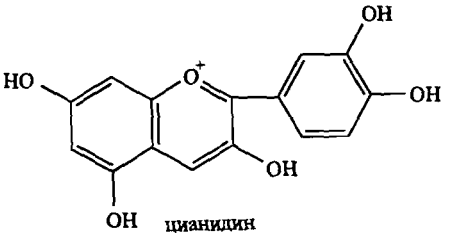
флавон
(2-фенил-4-хроменон,
α-фенилхромон)

флавонол

Наиболее распространенными красящими веществами являются *антоцианидины*, предшественниками которых служат дигидрофлавонолы. Широко известны *цианидин, дельфинидин* и *пеларгонидин*. Это красящие вещества цветов, изменяющие окраску от розовой до черно-фиолетовой.



2-фенилхромен



цианидин

Растительные гликозиды, содержащие в качестве агликона (антоцианидина) гидроксипроизводные 2-фенилхромена, называют *антоцианами*. Все антоцианы содержат в гетероцикле ион оксония, благодаря чему они легко образуют соли, чаще хлориды, локализующиеся в вакуолях клетки.

Известно красящее вещество красной капусты — рубробрасицин — тригликозид цианидина, в молекуле которого к двум остаткам глюкозы присоединены два остатка феруловой кислоты, третий остаток свободен.

Глюкозиды цианидина входят в состав красящих веществ плодов вишни, сливы, земляники и винограда. В ягодах малины, черной смородины и крыжовника красящие вещества представлены производными цианидина, у других растений состав антоцианов может быть более сложным и включать два или три антоциана. Отмечено, что в цветках культурного картофеля обнаружено до 10 антоцианов.

Антоцианы входят в группу биофлавоноидов, проявляют Р-витаминную активность, по химической структуре — это *флавоновые гликозиды*. Эти вещества окрашивают растения, цветы, плоды от желтого до темного цветов. Обладают послабляющим и антиоксидантным действием. Способствуют снижению токсичности химических соединений и радиоизлучений, используются в практике лечения онкологических заболеваний.

В плодах и овощах *лейкоантоцианы* (слабоокрашенная форма антоциановых красителей) встречаются наряду с катехинами, но их содержится больше, чем катехинов. Считают, что именно лейкоантоцианы ответственны за нежелательное изменение цвета плодов в процессе консервирования. При гидролизе лейкоантоцианов большинства растений образуется лейкоантоцианидин. Это соединение, при обычных условиях бесцветное, при 125 °С приобретает желтый цвет, при 165 °С — винно-красный, при 225 °С — сине-черный и при 260 °С — черный. Лейкоантоцианы растворимы в тех же растворителях, что и катехины. В плодах мономерные лейкоантоцианы всегда сопровождаются олигомерами и полимерами лейкоантоцианов.

Флавоноиды (растительные пигменты, фенольные гликозиды, содержащие в качестве агликона производные флавона) и биофлавоноиды широко встречаются в пищевых и лекарственных растениях. Они укрепляют капилляры, способствуют выведению из организма солей тяжелых металлов, радионуклидов, снижают риск развития онкологических заболеваний.

Дубильные вещества — полимерные фенольные соединения. Дубильные вещества представлены двумя группами соединений: дубильными веществами пирогаллового и пирокатехинового ряда. В составе первых достаточно часто обнаруживается галловая (3,4,5-тригидроксибензойная) кислота. К дубильным веществам пирогаллового ряда относится, например, широко применяемый в качестве наружного противовоспалительного средства при ожогах и воспалениях слизистых оболочек ротовой полости, носа, зева и гортани медицинский препарат таннин (tannium, галлодубильная кислота). Внутреннее его применение противопоказано, поскольку он вызывает потерю аппетита и расстройство пищеварения.

Препараты на его основе применяются в практике воспалительных и онкологических заболеваний.

Дубильные вещества нетоксичны, имеют характерный вяжущий вкус. Многие из них обладают Р-витаминной активностью, например катехины. Большинство из них успешно применяются в медицинской практике.

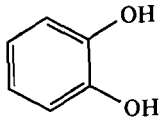
Из дубильных веществ наиболее известны *таннины* — гидролизуемые и конденсированные (негидролизуемые) *лигнины* и *меланины*. Это высокомолекулярные соединения, способные осаждать белки. Гидролизуемые дубильные вещества при кислотном гидролизе распадаются на простейшие составные части. Таннины подразделяются на галлотаннины, эллаготаннины и несахаридные эфиры карбоновых кислот. Конденсированные дубильные вещества под действием кислот не распадаются, а образуют продукты конденсации — *флобафены*.

Конденсированные дубильные вещества образуются в результате окислительной конденсации катехинов и являются производными не только катехинов, но и антоцианидинов.

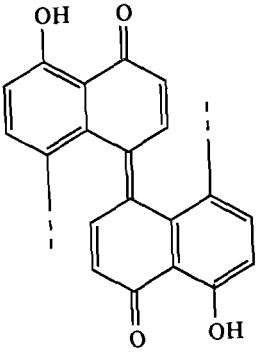
В клетках растений встречаются дубильные вещества различных типов. Они находятся в вакуолях, отлагаясь на клеточных стенках, накапливаются в подземных органах, а также в листьях и плодах. Это аморфные вещества желтого или бурого цвета, растворимые в воде, спирте, ацетоне, но нерастворимые в более неполярных растворителях — бензоле, диэтиловом эфире и гексане.

Меланины — это природные пигменты темно-коричневого цвета.

Наиболее известны катехомеланины, дающие при сплавлении со щелочами пирокатехин (катехол, катехин). В плодовой оболочке (лузге) семян подсолнечника присутствуют высокомолекулярные меланины — фитомеланины, имеющие строение



катехин
(пирокатехин
1,2-дигидроксибензол)



фитомеланины

Соединения подобного строения обнаружены в оболочке семян арбуза, а также в кожуре банана. При жестком щелочном гид-

ролизе они образуют пирокахетин, протокатеховую и салициловую кислоты.

В основе химического строения *лигнина* лежит трехмерный полимер фенольной природы, в щелочной среде разлагающийся с образованием ванилина, сиреневого альдегида и оксибензальдегида. Однако лигнины не являются индивидуальными химическими соединениями строго определенного состава. Лигнин входит в состав древесины и представляет собой аморфное вещество, трудно растворимое в органических растворителях. Лигнины различных растений отличаются по соотношению продуктов щелочного распада.

Биологическая роль флавоноидных пигментов заключается в привлечении птиц и насекомых, которые выполняют важную роль в опылении цветков растений и рассеивании их семян. Не только яркоокрашенные пигменты цветков и плодов привлекают птиц и насекомых, но аналогичную роль выполняют и бесцветные флавоноиды, привлекающие насекомых, так как они поглощают ультрафиолетовые лучи солнечного спектра с длиной волны от 240 до 380 нм, которые насекомые воспринимают как видимый свет.

Эфирные масла — сложные многокомпонентные смеси летучих душистых веществ, среди которых преобладают углеводороды терпенового ряда и их кислородсодержащие производные: спирты, альдегиды, кетоны и т. д. К эфирным маслам относятся, например, анисовое, апельсиновое, гвоздичное, гераниевое, лимонное, мятное, можжевеловое, пихтовое, розовое, эвкалиптовое и др. масла. Эфирное масло может состоять из сотни и более веществ (камфора, ментол, скипидар и т. д.). Эфирные масла на воздухе быстро улетучиваются — отсюда их название. В химическом отношении они не имеют ничего общего с жирными маслами. Жиры и жирные масла представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высокомолекулярных жирных кислот — олеиновой, пальмитиновой и стеариновой. В составе же эфирных масел глицерин отсутствует (как, например, в эфирном масле горчицы $S{=}C{=}N{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$).

Эфирные масла придают растениям ярко выраженный специфический запах. Некоторые из них оказывают вяжущее, бактерицидное и противовоспалительное действие. Так, ментоловое масло сужает кровеносные капилляры, что приводит к уменьшению отечности воспаленных тканей и болевых ощущений при простудных заболеваниях. Сосуды же сердца под действием ментола расширяются.

Эфирные масла в составе растительного сырья применяют для полоскания ротовой полости при лечении воспалительных заболеваний (шалфей лекарственный, эвкалипт, мята перечная, сосна и др.), в составе мазей и капель от насморка, в качестве отхаркивающих средств при воспалительных заболеваниях дыхательных путей, при коклюше (девясил высокий, багульник болотный). При

этом эфирные масла (анисовое, например) способствуют усилению функции слизистых дыхательных путей, что, в свою очередь, способствует разжижению и более легкому отделению мокроты при кашле. Слизь обильно покрывает слизистую оболочку дыхательных путей и предотвращает ее контакт с раздражающими веществами.

Некоторые эфирные масла обладают седативным действием, например масла, содержащиеся в валериановом корне. Им свойственно желчегонное и мочегонное действие. Поэтому эфирные масла применяют при холециститах (листья и трава полыни горькой, березовые почки, корневища аира и др.), для лечения и профилактики почечно-каменной болезни (можжевеловые ягоды, березовые почки). Они стимулируют аппетит, сокоотделение и пищеварение, моторику кишечника (плоды тмина, тминное масло), применяются в качестве противогрибковых средств (эфирное масло настурции). Медицинское использование эфирных масел постоянно расширяется, в связи с чем растет спрос и объемы производства соответствующих препаратов из растительного сырья.

Вкусовые вещества и *природные красители* входят в состав сырья и продуктов. В случае значительных количеств их используют как источник соответствующих органических соединений. Они применяются в качестве природных красителей для придания цвета различным пищевым продуктам, используются для консервирования, придания специфического вкуса.

Антипитательные (*антиалиментарные*) *вещества* также являются естественными компонентами пищевого продукта; они уменьшают его биологическую ценность за счет снижения усвояемости пищевых веществ (например, аскорбиназа разрушает аскорбиновую кислоту, антивитамины нейтрализуют действие витаминов, некоторые минеральные вещества в составе пищи активно связывают витамины и другие пищевые вещества в нерастворимые комплексы).

Антиалиментарные вещества не обладают общей токсичностью, но способны избирательно ухудшать или блокировать усвоение нутриентов. Они достаточно распространены в природных объектах, их перечень разнообразен и обширен. В наибольшей степени практическое значение имеют следующие их разновидности.

1. *Ингибиторы пищеварительных ферментов*, чаще всего пепсина, трипсина, химотрипсина, α-амилазы. В сырье и продуктах встречается один или несколько ингибиторов. Они обнаружены в бобовых (сое, фасоли, нуте, чечевице и т. д.), злаковых (пшенице, ячмене и др.), в картофеле, яичном белке и других продуктах животного и растительного происхождения. Из-за образования фермент-ингибиторных комплексов снижается переваривание и всасывание нутриентов.

Большинство из обнаруженных в пищевом сырье ингибиторов выделено в чистом виде и достаточно охарактеризовано. В зависи-

мости от структурных особенностей их принято разделять на группы: семейство *соевого ингибитора трипсина* (ингибитора Кунитца) — из-за наличия в активном центре аргинина его часто называют *трипсиновым ингибитором аргининового типа*; семейство *соевого ингибитора Баумана—Бирк*, эти ингибиторы состоят из двух частей и являются первыми из ингибиторов, которые действуют на протеазу и α-амилазу, в их активном центре содержится лизин, и поэтому семейство называют *ингибиторами лизинового типа*; семейство *картофельного ингибитора I*; семейство *картофельного ингибитора II*; семейство *ингибиторов трипсин/α-амилазы*. Следует отметить, что в клубнях картофеля содержится целый набор ингибиторов химотрипсина и трипсина, отличающихся структурой и свойствами. Их аналоги обнаружены также в томатах, баклажанах, табаке. Они представляют собой ингибиторы цистеиновых, сериновых, аспартильных и металлоэкзопептидаз. Ингибиторы, действующие на амилазы и протеазы, обнаружены в рисе, ячмене, пшенице, тритикале, ржи.

При использовании сырья растительного происхождения в рецептурно-компонентном составе пищевых продуктов их подвергают предварительной обработке (чаще термической) для инактивации ингибиторов.

2. *Антивитамины*, которые подразделяют на две основные группы: *структурные аналоги витаминов*; *соединения, инактивирующие витамины*. Примерами антивитаминов могут служить фермент *тиаминаза*, расщепляющая витамин B_1; *аскорбатоксидаза*, катализирующая реакцию окисления аскорбиновой кислоты в дегидроаскорбиновую; *линатин* — белковая фракция, являющаяся антагонистом витамина B_6; *авидин*, содержащийся в яичном белке и приводящий к дефициту витамина Н; *лецитин*, нарушающий обмен триптофана, в результате чего блокируется образование ниацина (витамина РР) и др.

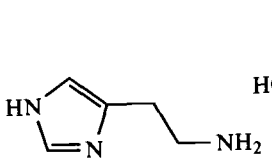
3. *Факторы, снижающие усвоение минеральных веществ*. К ним прежде всего относится *щавелевая кислота* и ее соли (оксалаты), *фитин* (инозитолгексафосфорная кислота) и таннины. Известны случаи летального исхода как от самой щавелевой кислоты, так и от продуктов ее содержащих. Смертельная доза: от 5 до 190 г в зависимости от целого ряда факторов. Она достаточно распространена в растениях. Например, ее содержание составляет: в шпинате 1000, ревене 800, щавеле 500, красной свекле 250 мг/кг. Она активно образует необратимые комплексы с кальцием, приводит к нарушению водно-солевого обмена.

Фитин образует труднорастворимые комплексы с ионами Ca, Mg, Fe, Zn и Cu, в этом и состоит деминерализующий эффект. Фитин содержат злаковые, горох, кукуруза и т. д.

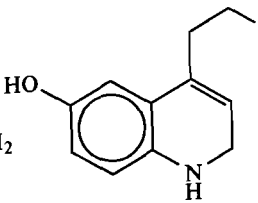
Кроме вышеназванных природных антипитательных веществ в пищевых источниках имеются соединения, оказывающие неблагоприятное действие на жизнедеятельность организма. Например,

цианогенные гликозиды, которые при гидролизе выделяют синильную кислоту (HCN), вызывающую поражения нервной системы, а также гликозиды *лимарин* в белой фасоли и *амигдалин* в косточках миндаля, персиков, слив, абрикосов и т. д.

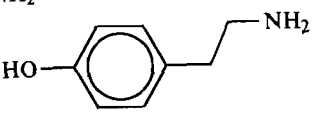
Биогенные амины (*гистамин*, *серотонин*, *тирамин*) обладают сосудосуживающим действием:



гистамин



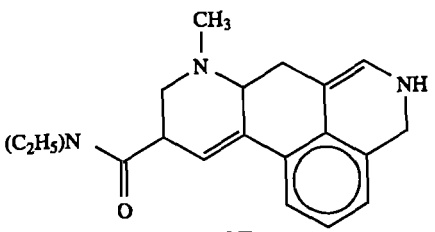
серотонин



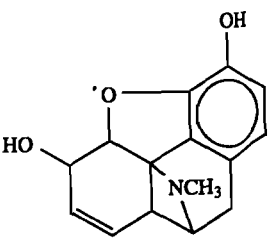
тирамин

Они содержатся в томатах, сливах, в ферментированных продуктах (сыре).

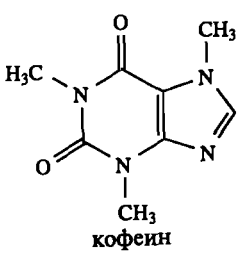
Алкалоиды — обширный класс разнообразных соединений, противоположных по действию на организм человека. Они могут быть ядами и полезными лекарственными веществами. Известный наркотик, сильнейший галлюциноген ЛСД — *диэтиламид лизергиновой кислоты* (делизид) выделен из спорыньи — микрогриба, паразитирующего на ржи. *Морфин* выделен из сока головок мака. *Кофеин* (пуриновый алкалоид), а также *теобромин* и *теофиллин* в настоящее время хорошо изучены и также получены из растений.



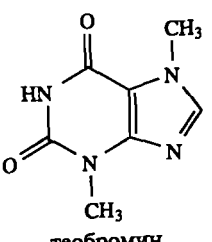
ЛСД



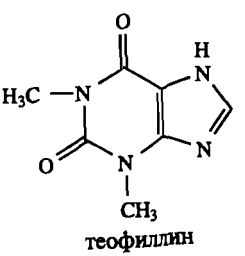
морфин



кофеин



теобромин



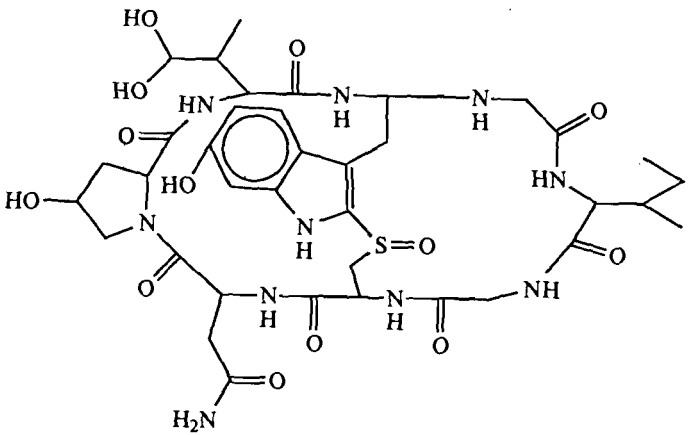
теофиллин

Содержание кофеина в сырье и продуктах колеблется в широких пределах в зависимости от источника и технологической об-

работки. При систематическом употреблении на уровне 1000 мг в день они вызывают у человека постоянную потребность (зависимость).

Стероидные алкалоиды (*соланины* и *чаконины*) содержатся в картофеле, их называют *гликоалкалоиды*. В их состав входит один и тот же агликон (соланин) и разные остатки сахаров. Это вещества средней токсичности, придающие горечь и вызывающие признаки отравления. Они обладают антихолинэстеразной активностью.

Многие природные биологически активные вещества представляют собой циклопептиды. К ним относятся гормоны, антибиотики, токсины. Например, бледная поганка (*Amanita phalloides*) содержит не менее десяти токсичных циклопептидов, самый ядовитый из которых *α-аманитин*:



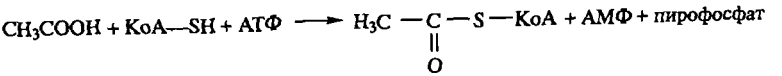
Алкоголь (*этиловый спирт*) является рафинированным продуктом питания, который имеет только энергетическую ценность. Его энергоемкость лежит между спиртами и углеводами. В организме человека под действием алкогольдегидрогеназы он окисляется до ацетальдегида:

$$CH_3CH_2OH + НАД^+ \longrightarrow H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + НАДН + H^+$$

Затем ацетальдегид окисляется до ацетата:

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + НАД^+ \longrightarrow CH_3COOH + НАДН + H^+$$

Образовавшийся из этанола ацетат активируется и переходит в ацетил-кофермент А:



Образовавшийся ацетил-КоА может окисляться в цикле трикарбоновых кислот. В течение дня в организме человека синтезируется от 1 до 9 г этилового спирта, который используется в энергетических целях.

При экзогенном попадании алкоголя в больших количествах он накапливается вместе с уксусным альдегидом, что вызывает симптомы обширной интоксикации. Хроническое потребление алкоголя приводит к авитаминозам, нарушению углеводного, жирового и белкового обмена, а затем к биохимической катастрофе и тяжелой патологии и, в конечном итоге, к деградации личности.

Среди сложной смеси химических соединений пищевого сырья и продуктов большое значение имеют ксенобиотики — чужеродные химические вещества (ЧХВ), которые активно вмешиваются в течение нормальных процессов организма, могут извращать их и индуцировать развитие патологических процессов, протекающих по различным механизмам, обусловленным структурой и концентрацией того или иного токсиканта. Попадая через желудочно-кишечный тракт или через кожу, легкие, они в зависимости от физико-химических свойств могут на определенный срок аккумулироваться в различных органах и тканях. Некоторые из них обладают повышенной резистентностью и долго не выводятся из организма.

Таким образом, в отличие от других перечисленных выше химических веществ пищи ЧХВ не только не обладают полезным биологическим действием, но могут оказывать на организм в той или иной степени вредное воздействие.

Как было отмечено в предыдущих главах, одним из действенных мер поддержания здоровья человека в условиях возросшей экологической напряженности является качественное питание. Тем не менее пищевое сырье и продукты содержат достаточно много чужеродных веществ. Они усиливают химическую нагрузку пищи и могут оказывать влияние на гомеостаз. Загрязнение продуктов питания химическими, бактериальными, радиоактивными и другой природы веществами является одним из важных факторов, который может вызвать серьезное нарушение в экологии человека и причинить вред его здоровью. Другими словами, трофические цепи во взаимосвязи с природными факторами окружающей среды формируют эндоэкологию и здоровье человека (рис. 199).

Чужеродные химические вещества включают также соединения, которые по своему характеру и количеству не присущи натуральному продукту, но иногда их специально вводят в виде пищевых добавок, когда это связано с технологической необходимостью, или же они могут попасть в пищу случайно в виде примесей-загрязнителей. Важная часть загрязнителей формируется

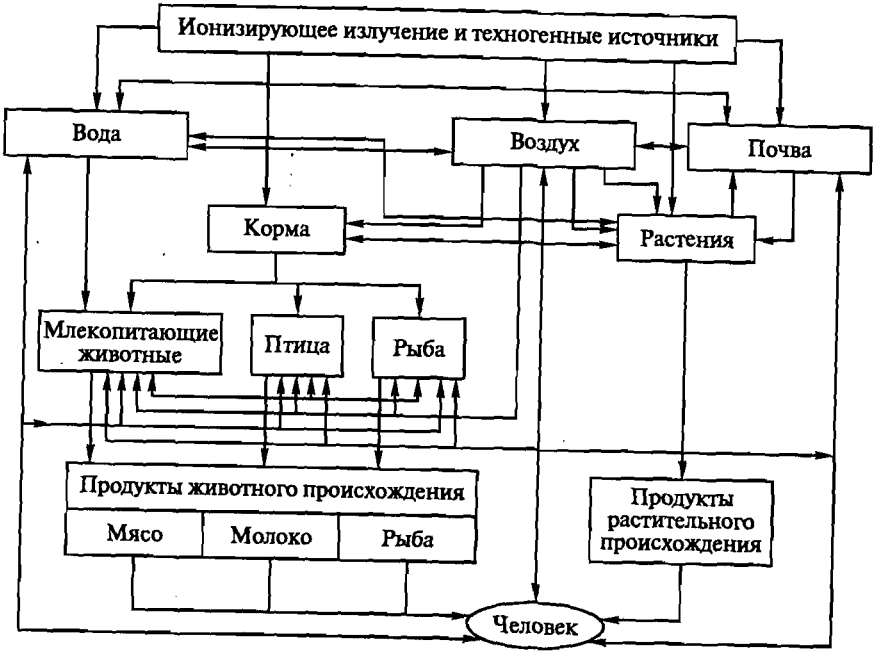


Рис. 199. Основные пути влияния окружающей среды на экологию человека

непосредственно в сырье (растения, животные, в том числе рыба, птица) в результате взаимодействия с окружающей средой (вода, воздух, почва) и через трофические цепи (корма и удобрения). Вредные человеку чужеродные вещества могут образоваться в результате химических реакций при обработке пищевого сырья, например при жарении, а также при хранении пищевого сырья и продуктов под действием микробиологических процессов и процессов окисления.

Из общего количества чужеродных химических веществ, проникающих из окружающей среды в организм человека, 30—80 % попадают с пищей.

Спектр их возможного патогенного воздействия широк: неблагоприятное влияние на пищеварение и усвояемость пищевых веществ; понижение иммунитета; сенсибилизирование организма; оказание общетоксического действия; тератогенный и канцерогенный эффекты; ускорение процессов старения; нарушение функции воспроизводства.

Есть сведения о почти 8 млн различных химических соединений, из которых 63 000 находят широкое применение в различных сферах жизни и постоянно используются людьми. Среди них 50 000 относятся к соединениям обычного употребления; 1500 —

активные ингредиенты пестицидов, 4000 — активные ингредиенты лекарств, 2000 — наполнители лекарств, 2500 — пищевые добавки, 3000 — препараты, поддерживающие тонус жизни. Есть сведения, что человек ежегодно получает около 300 новых химических соединений. В связи с необходимостью и развитием отрасли, производящей различные биологически активные добавки к пище, а также с расширением производства функциональных продуктов питания массового потребления химическая нагрузка на организм человека имеет выраженную тенденцию к росту.

Синтезируемые в организме полимеры подвержены постоянному распаду, связанному не только с наличием систем энзиматической деградации, но главным образом с изменением их структуры и химического состава. Причина подобных изменений в молекулах и комплексах лежит в наборе эндо- и экзогенных факторов различной физической и химической природы. Все более возрастающее давление внешних факторов, прежде всего химических, усиливают деградацию структур организма животных и человека. По данным зарубежных специалистов, поступление чужеродных веществ в организм с пищей, водой в США уже достигло 1,5 кг в год на одного человека.

Для эффективной профилактики так называемых «химических болезней» алиментарного происхождения необходимо знать источник и основные пути поступления в продукты питания важнейших групп чужеродных веществ.

11.2. ИСТОЧНИКИ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЧУЖЕРОДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Вредное воздействие на организм могут оказывать:

продукты, содержащие пищевые добавки (красители, консерванты, антиокислители и т. д.), неапробированные, неразрешенные или используемые в повышенных дозах;

продукты или отдельные пищевые вещества (белки, аминокислоты и т. д.), полученные по новой технологии, в том числе путем химического или микробиологического синтеза, неапробированные или изготовленные с нарушением установленной технологии или из некондиционного сырья;

продукты животноводства, полученные с использованием кормов или воды, загрязняемых высокими концентрациями пестицидов, или на базе животных, обработанных ядохимикатами;

продукты растениеводства, полученные с использованием неапробированных, неразрешенных или нерационально применяемых удобрений или оросительных вод (минеральные удобрения и другие агрохимикаты, твердые и жидкие отходы промышленности и животноводства, коммунальные и другие сточные воды, осадки из очистных сооружений и т. д.);

продукты животноводства и птицеводства, полученные с использованием неапробированных, неразрешенных или неправильно примененных кормовых добавок и консервантов (минеральные и непротеиновые азотистые добавки, стимуляторы роста — антибиотики, гормональные препараты и т. д.);

продукты, загрязнение которых связано с ветеринарно-профилактическими и терапевтическими мероприятиями (использование антибиотиков, антигельминтных и других медикаментов);

токсиканты, мигрировавшие в продукты из оборудования, посуды, инвентаря, тары, упаковок, упаковочных пленок при использовании неапробированных и неразрешенных пластмасс, полимерных, резиновых и других материалов; токсические вещества эндогенного происхождения, образующиеся в пищевых продуктах вследствие тепловой обработки, копчения, жарения, облучения ионизирующей радиацией, ферментной и других методов обработки (например, бенз(а)пирен и нитрозамины, образующиеся при копчении и др.); пищевые продукты, содержащие токсические вещества, которые попали из загрязненной окружающей среды, атмосферного воздуха, почвы, водоемов.

По химической природе загрязняющие вещества разнообразны. К числу наиболее распространенных и важных относят тяжелые металлы и другие химические элементы; персистентные хлорорганические соединения, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), нитрозамины и другие канцерогены, радионуклиды и др.

Требования к качеству и безопасности пищевого сырья и продуктов устанавливаются нормативными документами [ГОСТы, ОСТы, технические условия (ТУ) и технологические инструкции (ТИ)], а также санитарными нормами и правилами, утвержденными в установленном порядке.

В настоящее время безопасность сырья и продукции в эпидемиологическом и радиационном отношении, а также по содержанию биологических и химических загрязнителей регламентируется нормативными документами СанПин 2.3.2.1078—01, принятыми в 2001 г. на государственном уровне. Гигиенические нормативы включают требования по потенциально опасным химическим соединениям и биологическим объектам, присутствие которых в пищевой продукции не должно превышать допустимых уровней их содержания в определенной массе (объеме) продукции, так как они представляют опасность для здоровья человека.

В продуктах животного происхождения нормируются:

допустимый уровень токсичных элементов (свинец, мышьяк, кадмий, ртуть, медь, цинк, олово, хром);

допустимый уровень микотоксинов;

остаточное количество антибиотиков (лечебных и кормовых);

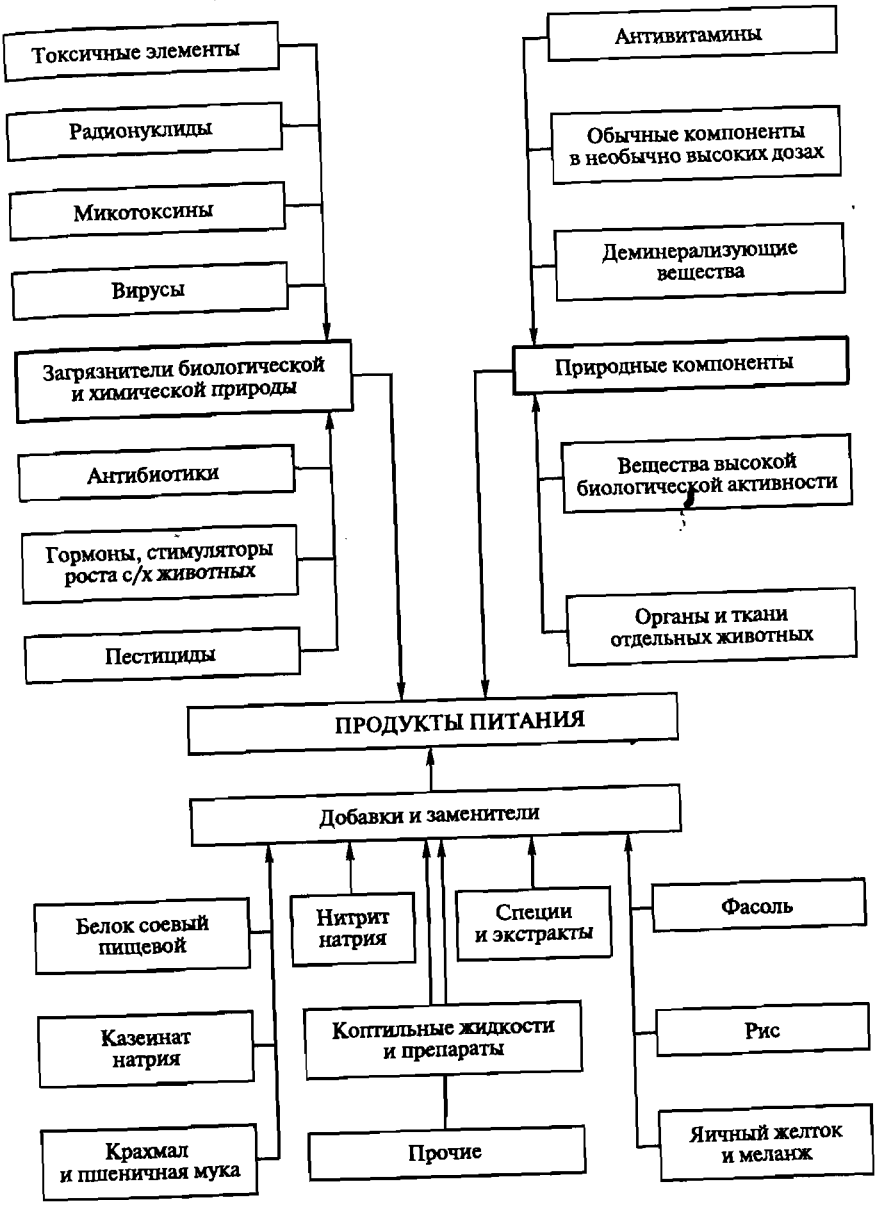


Рис. 200. Классификация контаминантов продукции животноводства и мясных продуктов

содержание гормональных препаратов в импортном сырье и продуктах;

содержание полихлорированных дифенилов;

уровень содержания бенз(а)пирена в копченых продуктах;

количество азотсодержащих соединений (нитратов, нитрозаминов);

количество пестицидов;

содержание радионуклидов (цезия-137 и стронция-90).

Для производства животноводческого сырья не допускается применение кормовых добавок, лекарственных средств и препаратов, снижающих качество продуктов животного происхождения и не зарегистрированных в установленном порядке.

В сырье и продуктах животного происхождения не допускается наличие патогенных микроорганизмов, вызывающих инфекционные болезни человека, и паразитарных организмов.

Классификация контаминантов продукции животноводства приведена на рис. 200. К загрязнителям биологической и химической природы отнесены токсические химические микроэлементы (кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, медь, цинк), радиоактивные вещества, микотоксины (афлатоксины B_1 и M_1), вирусы, гельминты, антибиотики (соединения тетрациклиновой группы, грицин, цинкбецитспирамицин, рацин, пенициллин, стрептомицин, эритромицин и др.), гормональные препараты и стимуляторы роста (диэтилстильбэстрол, эстрадиол-17β, тестостерон, казеин-эстрадиол-17β), пестициды и нитрозамины.

Тяжелые металлы. Играют особую роль в биосфере, характерная черта их распределения в природных сферах — весьма значительные колебания концентраций. Находясь преимущественно в рассеянном состоянии, металлы могут образовывать локальные аккумуляции, где их концентрация во многие сотни раз превышает среднепланетарные уровни.

В живых организмах тяжелые металлы играют двоякую роль. Как показано в предыдущей главе, в малых количествах они входят в состав биологически активных веществ, регулирующих нормальный ход процессов жизнедеятельности. Нарушение в результате техногенного загрязнения эволюционно сложившихся концентраций тяжелых металлов приводит к отрицательным и даже катастрофическим последствиям для живых организмов.

Металлы являются одним из главных факторов современного производства. Их извлечение из земных недр и использование в промышленности, сельском хозяйстве и быту возрастает, что сопровождается их искусственным рассеянием в окружающей среде. Усиливающееся загрязнение тяжелыми металлами создает в ряде мест серьезную опасность для здоровья населения.

Кадмий (Cd) в природе в чистом виде не встречается, это сопутствующий продукт при рафинировании цинка и меди. Земная кора содержит около 0,05 мг/кг кадмия, морская вода — 0,3 мг/кг.

Наибольшие количества соединений кадмия встречаются в почве (в среднем 0,1 мг/т), более высокие количества кадмия — в минеральных удобрениях (особенно фосфорсодержащих), навозе и других источниках. В целом соединения кадмия довольно широко распространены в окружающей среде.

Значительным источником загрязнения являются кадмированная арматура, окрашенная кадмиевыми соединениями, пластмассы, используемые в пищевой промышленности для машин и оборудования.

В нормальных геохимических регионах с относительно чистой экологией содержание кадмия в растительных продуктах составляет, мкг/кг: зерновые — 28—95; горох — 15—19; фасоль — 5—12; картофель — 12—50; капуста — 2—26; помидоры — 10—30; салат — 17—23; фрукты — 9—42; растительное масло — 10—50; сахар — 5—31; грибы — 100—500. В продуктах животного происхождения (в среднем), мкг/кг: молоко — 2,4; творог — 6; яйца — 23—250.

Установлено, что примерно 80 % кадмия поступает в организм человека с пищей, 20 % — через легкие из атмосферы и при курении.

С рационом взрослый человек получает до 150 мкг/кг и выше кадмия в сутки. В одной сигарете содержится 1,5—2,0 мкг кадмия, поэтому его уровень в крови и почках у курящих в 1,5—2,0 раза выше по сравнению с некурящими.

Токсичность кадмия проявляется весьма сильно, в связи с чем этот металл рассматривается в числе приоритетных загрязнителей. Имеются данные об эмбриотропном и канцерогенном действии кадмия. Этот металл способен замещать цинк в энзиматических системах, необходимых для формирования костных тканей, что сопровождается тяжелыми заболеваниями.

Он также является антагонистом кобальта, селена, ингибируя активность ферментов, содержащих указанные металлы. Известна способность кадмия (в больших дозах) нарушать обмен железа и кальция, что приводит к возникновению широкого спектра заболеваний: гипертонической болезни, анемии, снижению иммунитета и др. Отмечены тератогенный, мутагенный и канцерогенный эффекты кадмия. Кадмий обладает высоким коэффициентом биологической кумуляции (период биологической полужизни — 19—40 лет), в связи с чем возникает реальная угроза неблагоприятного воздействия на население даже при низких дозах.

В настоящее время установлено этиологическое значение этого элемента в возникновении заболевания итай-итай, зарегистрированного в Японии. Особенность заболевания итай-итай — хроническое прогрессирующее течение с деформацией скелета и потерей трудоспособности на поздних стадиях. Достигнув определенной стадии, заболевание прогрессирует и после прекращения контакта с кадмием. В результате токсического действия кадмия на

активность ряда ферментов, в том числе регулирующих функции нервной системы, могут развиться даже параличи.

Допустимая суточная доза (ДСД) кадмия для среднего человека массой 70 кг составляет 70 мкг/сут, т. е. 1 мкг/кг массы тела. Предельно допустимая концентрация (ПДК) кадмия в воде — 0,01 мг/дм^3. С учетом ДСД кадмия его содержание в 1 кг суточного набора продуктов не должно превышать 30—35 мкг.

Важное значение в профилактике интоксикации кадмием имеет правильное питание: преобладание в рационе растительных белков, богатое содержание серосодержащих аминокислот, аскорбиновой кислоты, железа, цинка, меди, селена, кальция. Рекомендуется применять профилактическое УФ-облучение. Целесообразно исключить из рациона продукты, богатые кадмием, например молоко, способствующее накоплению кадмия в организме и проявлению его токсических свойств.

При определении кадмия в пищевых продуктах необходимо учитывать его способность испаряться при 500 °С в условиях озоления. Поэтому минерализацию проводят в серной кислоте с добавлением пероксида водорода. Используют атомно-абсорбционную спектрофотометрию и полярографический анализ при определении кадмия.

Свинец (Pb) — один из самых распространенных и опасных токсикантов. В земной коре содержится в незначительных количествах. Вместе с тем мировое производство свинца составляет более $3{,}6 \cdot 10^6$ т в год, а только в атмосферу поступает в переработанном и мелкодисперсном состоянии $4{,}5 \cdot 10^5$ т свинца в год.

Отмечается увеличенная загрязненность свинцом в промышленных районах и городах. Повышенное содержание свинца в окружающей среде связано главным образом с техногенным загрязнением воздуха, почвы и воды. Источниками загрязнения являются энергетические установки, работающие на угле, жидком топливе, двигатели внутреннего сгорания, в которых используется горючее с добавлением антидетонатора — тетраэтилсвинца. Выбросы промышленных предприятий, а также отходящие газы автомобильного транспорта попадают в почву, и концентрация свинца в растениях из зон, прилегающих к автотрассам, может увеличиваться в десятки раз. Скармливание травоядным животным травы или сена из придорожных и пригородных зон приводит к накоплению свинца в организме животных, при этом часть свинца может выводиться из организма с молоком (и тогда молоко становится опасным для употребления в пищу), а часть — накапливаться в органах и тканях животного.

Свинец не относится к жизненно необходимым элементам и представляет для организма животных и человека токсическое вещество с кумулятивными свойствами. Из соединений свинца наиболее токсичны арсенат свинца, используемый как инсектицид, и тетраэтилсвинец — антидетонатор, добавляемый в бензин.

В организм человека и животных свинец попадает с воздухом, водой, пищей и кормами. Среднее содержание свинца в продуктах питания 0,2 мг/кг, по отдельным группам продуктов, мг/кг: фрукты — 0,01—0,6; овощи — 0,02—1,60; крупы — 0,03—3,00; хлебобулочные изделия — 0,03—0,82; мясо и рыба — 0,01—0,78; молоко — 0,01—0,10. Содержание свинца в водопроводной воде не должно быть выше 0,03 мг/кг, атмосферном воздухе — 1,5 мкг/м^3.

Следует отметить активное накопление свинца в растениях и мясе сельскохозяйственных животных вблизи промышленных центров, крупных автомагистралей. Взрослый человек получает ежедневно с пищей 0,1—0,5 мг свинца, с водой — около 0,02 мг. Содержание в организме среднего человека (масса тела 70 кг) составляет 120 мг. В организме взрослого человека усваивается в среднем 10 % поступившего свинца, у детей — 30—40 %. Из крови свинец поступает в мягкие ткани и кости, где депонируется в виде трифосфата. 90 % поступившего свинца выводится из организма с фекалиями, остальное — с мочой и другими биологическими жидкостями. Биологический период полувыведения свинца составляет из мягких тканей и органов около 20 дней, из костей — до 20 лет. При поступлении в большом количестве может быть острое отравление; при незначительных дозах, но частом потреблении — хроническое (у человека при ежедневном поступлении 2 мг отравление развивается через несколько недель, повреждается мозг, возникает опасность раковых заболеваний).

Механизм токсического действия свинца на человека развивается в двух основных направлениях:

блокада функциональных SH-групп белков, что приводит к ингибированию многих жизненно важных ферментов. Наиболее ранний признак свинцовой интоксикации (сатурнизм) — снижение активности гидролазы δ-аминолевулиновой кислоты — фермента, катализирующего процесс формирования порфобилиногена и гемсинтетазы;

проникновение свинца в нервные и мышечные клетки, образование лактата свинца путем взаимодействия с молочной кислотой, затем фосфатов свинца, которые создают клеточный барьер для проникновения в нервные и мышечные клетки ионов кальция. Развивающиеся на основе этого парезы, параличи служат признаками свинцовой интоксикации.

Основными мишенями при воздействии свинца являются кроветворная, нервная, пищеварительная системы и почки. Отмечено его отрицательное влияние на половую функцию организма (угнетение активности стероидных гормонов, гонадотропной активности, нарушение сперматогенеза и др.).

Дефицит в рационе кальция, железа, пектинов, белков или повышенное поступление кальциферола увеличивают усвоение свинца, а следовательно, его токсичность, что необходимо учиты-

вать при организации диетического и лечебно-профилактического питания.

По данным ФАО, допустимая суточная доза (ДСД) свинца составляет около 0,007 мг/кг массы тела, ПДК в питьевой воде — 0,05 мг/л.

Мероприятия по профилактике загрязнения свинцом пищевых продуктов должны включать государственный и ведомственный контроль за промышленными выбросами свинца в атмосферу, водоемы, почву. Необходимо снизить или полностью исключить применение свинца и его соединений в бензине, изделиях из поливинилхлорида, красителях, упаковочных материалах. Немаловажное значение имеет гигиенический контроль за использованием луженой пищевой посуды, а также глазурованной керамической посуды, недоброкачественное изготовление которых ведет к загрязнению пищевых продуктов свинцом.

Мышьяк (As) в природе находится в элементном состоянии, а также в виде арсенидов и арсеносульфидов тяжелых металлов. Содержится во всех объектах биосферы: морской воде ~ 0,5 мкг/кг, земной коре ~2 мг/кг, в наибольших количествах в рыбах и ракообразных.

Основную опасность представляет техногенное загрязнение окружающей среды соединениями мышьяка вокруг медеплавильных заводов, предприятий, перерабатывающих цветные металлы, сжигающих бурые угли. В зоне действия таких предприятий создается высокая концентрация мышьяковистого ангидрида и других соединений мышьяка в воздухе, происходит их накопление в воде, почве, растениях с последующим перераспределением в организм животных, потребляющих загрязненные корм и воду, и далее — в молоко и мясо, получаемые от этих животных.

Вторым источником загрязнения продуктов животноводства мышьяком являются лечебные мышьяковистые препараты (осарсол, миарсенол, аминарсол и др.), акарициды (препараты против клещей: арсенит натрия, кальция и др.), противоглистные средства (арсенат олова, марганца, кальция и др.). Применение указанных веществ в животноводстве длительное время или в высоких дозах может привести к их накоплению в получаемых от животных мясе, молоке, а при противочесоточных обработках — в шерсти.

Уровень мышьяка в продуктах питания из нормальных геохимических регионов обычно составляет величину порядка 0,5—1,0 мг/кг; в овощах, фруктах — 0,01—0,20; зерновых — 0,006—1,2; говядине, свинине — 0,005—0,01; печени — 2,0; яйцах — 0,003—0,03; коровьем молоке и кисломолочных продуктах — 0,005—0,05; твороге — 0,003—0,03 мг/кг. Высокая концентрация мышьяка обнаруживается в гидробионтах, в частности морских. В организме человека около 1,8 мг мышьяка.

Соединения мышьяка обладают высокой степенью аккумуляции. Его соединения (мышьяковистый ангидрид, арсениты, арсе-

наты) чрезвычайно опасны и токсичны. В чистом виде мышьяк ядовит только в больших количествах.

ДСД мышьяка составляет 0,05 мг/кг массы тела, что для взрослого человека составляет около 3 мг/сут. При потреблении продуктов, содержащих повышенную концентрацию мышьяка, создается опасность интоксикации и других отрицательных последствий.

Соединения мышьяка обладают высокой степенью материальной кумуляции, и поэтому их поступление с пищей в повышенных количествах может привести к острой или хронической интоксикации, развитию злокачественных новообразований. Известны массовые случаи рака кожи у людей, возникшие в результате использования одежды, изготовленной из шерсти, содержащей соединения мышьяка после противочесоточной обработки овец мышьяковистыми препаратами. Карциномы, индуцированные мышьяком, возникают главным образом в коже, а также в легких, печени.

Хроническая интоксикация возникает при длительном употреблении питьевой воды с 0,3—2,2 мг/дм^3 мышьяка. Разовая доза мышьяка в 30 мг смертельна для человека. Механизм токсического действия мышьяка связан с блокированием тиоловых групп ферментов, контролирующих тканевое дыхание, деление клеток, другие жизненно важные функции. Специфическими симптомами интоксикации считают утолщение рогового слоя кожи, ладоней и подошв. Неорганические соединения мышьяка более токсичны, чем органические. После ртути мышьяк является вторым по токсичности контаминантом пищевых продуктов. Соединения мышьяка хорошо всасываются в пищеварительном тракте. Биологическая ПДК мышьяка в моче равна 1 мг/л, а его концентрация 2—4 мг/л свидетельствует об интоксикации. В организме он накапливается в эктодермальных тканях — волосах, ногтях, коже, что учитывается при биологическом мониторинге. Биологический период полужизни мышьяка в организме — 30—60 ч. Необходимость мышьяка для жизнедеятельности организма человека не доказана, за исключением его стимулирующего действия на процесс кроветворения.

Загрязнение продуктов питания мышьяком обусловлено его использованием в сельском хозяйстве в качестве родентицидов, инсектицидов, фунгицидов, древесных консервантов, стерилизатора почвы. Мышьяк находит применение в производстве полупроводников, стекла, красителей. Терапевтические свойства мышьяка известны более 2000 лет.

Бесконтрольное использование мышьяка и его соединений приводит к его накоплению в продовольственном сырье и пищевых продуктах, что обусловливает риск возможных интоксикаций и определяет пути профилактики.

Ртуть (Hg) — один из самых опасных и высокотоксичных элементов, обладающий способностью накапливаться в орга-

низме растений, животных и человека. В природе находится в трех состояниях: металлическая ртуть — Hg(0); одновалентный ион, состоящий из двух ядер, соединенных ковалентной связью $(Hg—Hg)^{2+}$; двухвалентный ион Hg^{2+}.

Благодаря своей растворимости и летучести ртуть и ее соединения широко распространены в природе.

В земной коре ее содержание составляет 0,5 мг/кг, в морской воде — около 0,03 мкг/кг. В организме взрослого человека — около 13 мг ртути, однако необходимость ее для процессов жизнедеятельности еще полностью не доказана.

Распределение и миграция ртути в окружающей среде осуществляются в круговоротах двух типов: 1) перенос паров элементной ртути от наземных источников в мировой океан; 2) циркуляция соединений ртути, образуемых в процессе жизнедеятельности бактерий.

Загрязнение пищевых продуктов ртутью может происходить в результате:

естественного процесса испарения из земной коры в количестве 25 000—125 000 т ежегодно;

использования ртути в народном хозяйстве — в производстве хлора и щелочей, амальгамной металлургии, электротехнической промышленности, медицине и стоматологии, сельском хозяйстве. Примером может быть использование каломели Hg_2Cl_2 в качестве антисептика, раствора сулемы $HgCl_2$ для дезинфекции, ртутной серной мази при кожных заболеваниях, фунгицидов (алкированные соединения ртути) для протравливания семян.

Второй тип круговорота, связанный с метилированием неорганической ртути бактериями, наиболее опасен, поскольку приводит к образованию метилртути, диметилртути, других высокотоксичных соединений, поступающих в пищевые цепи. Метилирование ртути осуществляют аэробные и анаэробные микробы, а также микромицеты, обитающие в почве, в верхнем слое донных отложений водоемов. Предполагают, что метилирование ртути микроорганизмами может осуществляться при определенных условиях в кишечнике животных и человека.

Фоновое содержание ртути в съедобных частях сельскохозяйственных растений составляет от 2 до 20 мкг/кг, редко до 50—200 мкг/кг. Среднее содержание в овощах — 3—59, фруктах — 10—124, бобовых — 8—16, зерновых — 10—103 мкг/кг. Наибольшая концентрация ртути обнаружена в шляпочных грибах — 6—447 мкг/кг, в перезрелых — до 2000 мкг/кг. В отличие от растений в грибах может синтезироваться метилртуть.

Фоновое содержание в продуктах животноводства, мкг/кг: мясо — 6—20, печень — 20—35, почки — 20—70, молоко — 2—12, коровье масло — 2—5, яйца — 2—15. С увеличением количества ртути в корме и питьевой воде ее концентрация в органах и тканях существенно возрастает.

Мясо рыбы отличается наибольшей концентрацией ртути и ее соединений, поскольку активно аккумулирует их из воды и корма, в который вводят другие гидробионты, богатые ртутью. В мясе хищных пресноводных рыб уровень ртути составляет 107—509, нехищных — 79—200, океанских — 300—600 мкг/кг. Организм рыб способен синтезировать метилртуть, которая накапливается в печени при достаточном содержании в корме цианокобаламина (витамина B_{12}). У некоторых видов рыб в мышцах содержится белок металлотионеин, с которым ртуть и другие металлы образуют комплексные соединения и накапливаются в организме. У таких рыб содержание ртути достигает 500—20 000 мкг/кг (рыба-сабля) или 5000—14 000 мкг/кг (тихоокеанский марлин). При загрязнении рек, морей и океанов ртутью ее уровень в гидробионтах намного увеличивается и становится опасным для здоровья человека.

При варке рыбы и мяса концентрация ртути в них снижается, при аналогичной обработке грибов — остается без изменений. Это различие объясняется тем, что в грибах ртуть связана с аминогруппами азотсодержащих соединений, в рыбе и мясе — с серосодержащими аминокислотами.

Токсичность ртути зависит от вида ее соединений, которые по-разному всасываются, метаболизируются и выводятся из организма. Наиболее токсичны алкилртутные соединения с короткой цепью — метилртуть и этилртуть. Резорбция неорганических соединений в пищеварительном канале составляет 2—15 %, органических — 50—95 %. Неорганические соединения выделяются преимущественно с мочой, органические — с желчью и калом. Период полувыведения из организма неорганических соединений 40 сут, органических — 76 сут.

Механизм токсического действия ртути связывают с ее взаимодействием с SH-группами белков. Блокируя их, ртуть изменяет свойства или инактивирует ряд жизненно важных ферментов. Неорганические соединения ртути нарушают обмен аскорбиновой кислоты, пиридоксина, кальция, меди, цинка, селена; органические — обмен белков, цистеина, аскорбиновой кислоты, токоферолов, железа, меди, марганца, селена. Клиническая картина хронического отравления организма небольшими дозами ртути получила название *меркуриализма*.

Защитным эффектом при воздействии ртути на организм человека обладает цинк и особенно селен. Предполагают, что защитное действие селена обусловлено образованием нетоксичного селенортутного комплекса за счет деметилирования ртути. Токсичность неорганических соединений ртути снижают аскорбиновая кислота и медь при их повышенном поступлении в организм, органических — протеины, цистин, токоферолы. Избыточное потребление с пищей пиридоксина усиливает токсичность ртути.

Безопасным уровнем содержания ртути в крови считают 50—100 мкг/дм^3, волосах — 30—40 мкг/г, моче — 5—10 мкг/сут. Чело-

век получает с суточным рационом 0,045—0,06 мг ртути, что не превышает ДСД, установленных ФАО/ВОЗ, — 0,05 мг. ПДК ртути в водопроводной воде, идущей на приготовление пищи, составляет 0,005 мг/дм^3.

В почве ртутные соединения находятся преимущественно в виде менее токсичной сернистой ртути или могут вноситься в нее с протравленными семенами в виде очень ядовитых ртутьорганических соединений, используемых в растениеводстве как фунгициды (гранозан, агрозан, агронал, меркургексан, меркурбензол и др.).

В воде соединения ртути подвергаются биотрансформации бактериями, зоопланктоном с постепенным их накоплением и превращением в конечном результате в организме рыб и морских животных в метилртуть — чрезвычайно токсичное органическое соединение ртути, действующее на центральную нервную систему, почки, печень и другие органы пищеварения.

В природе функционирует цепочка передачи ртутных соединений: промышленные выбросы, смывы с полей → водоемы → зоопланктон, ракообразные, моллюски, рыбы, морские животные (кормовая мука из рыб и морских животных) → домашние животные → человек.

В продуктах животноводства повышенное содержание ртути может быть в результате скармливания животным рыбы, рыбной муки, мяса животных, кормившихся рыбной мукой и другими кормами, содержащими ртутные соединения, а также после употребления в корм зерна, обработанного ртутными препаратами.

Скармливание животным зерна, обработанного ртутными пестицидами (гранозан, меркургексан и др.), сопровождается длительным (до 60 дней) выделением ртути с молоком, а также может вызвать ее накопление в большом количестве в органах и тканях животных, употребляемых в пищу.

Органические соединения ртути — стойкие вещества, очень медленно разрушающиеся и выводящиеся из организма. Они способны накапливаться в организме человека в опасных концентрациях. Период полураспада соединений ртути в организме человека равен примерно 70 дням. Особую опасность представляют метилртуть и алкильные соединения, обладающие высокой токсичностью (с преимущественным действием на центральную нервную систему, почечный эпителий, печень), эмбриотоксическим (мертворождаемость) и мутагенным (эмбриональные уродства) действием.

Ртутные соединения относятся к наиболее опасным глобальным загрязнителям биосферы. Они содержатся в большом количестве в стоках химических заводов (главным образом предприятий, производящих едкий натр, ацетальдегид), бумажных и целлюлозных производств. Их много в продуктах сжигания каменного угля. Ежегодно в результате сжигания каменного угля в

атмосферу планеты выбрасывается около 3000 т ртути. Соединения ртути являются действующей основой многих пестицидов, используемых для протравливания семян растений, некоторых лекарственных препаратов (каломель, сулема, ртутные мази).

Олово (Sn). Его необходимость для организма человека не доказана. Вместе с тем пищевые продукты содержат этот элемент (до 1—2 мг/кг), а в организме взрослого человека около 17 мг олова, что указывает на возможность его участия в обменных процессах.

Количество олова в земной коре относительно невелико, порядка $6 \cdot 10^{-4}$ %. При поступлении олова с пищей всасывается около 1 %, выводится олово с мочой и желчью.

Неорганические соединения олова малотоксичны, органические — более токсичны, находят применение в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов, в химической промышленности — как стабилизаторы поливинилхлоридных полимеров. Основным источником загрязнения пищевых продуктов оловом являются консервные банки, фляги, железные и медные кухонные котлы, другая тара и оборудование, которые изготавливаются с применением лужения и гальванизации. Активность перехода олова в пищевой продукт возрастает при температуре хранения выше 20 °С, высоком содержании в продукте органических кислот, нитратов и окислителей, которые усиливают растворимость олова.

Опасность отравления оловом увеличивается при постоянном присутствии его спутника — свинца. Не исключено взаимодействие олова с отдельными веществами пищи и образование более токсичных органических соединений. Повышенная концентрация олова в продуктах придает им неприятный металлический привкус, изменяет цвет. По некоторым данным, токсичная доза олова при его однократном поступлении равна 5—7 мг/кг массы тела, т. е. 300—500 мг. Отравление оловом может вызвать признаки острого гастрита (тошнота, рвота и др.), отрицательно влияет на активность пищеварительных ферментов.

Действенной мерой предупреждения загрязнения пищи оловом является покрытие внутренней поверхности тары и оборудования стойким, гигиенически безопасным лаком или полимерным материалом, соблюдение сроков хранения баночных консервов, особенно продуктов детского питания, использование для некоторых консервов (в зависимости от рецептуры и физико-химических свойств) стеклянной тары.

Уже отмечалось, что многие микроэлементы выполняют двоякую функцию в организме: определенные малые концентрации оказывают положительное действие, а более высокие дозы токсичны. К таким химическим элементам относятся прежде всего железо, цинк, медь, алюминий, фтор и др. Учитывая их необходимость для организма, сведения о допустимых уровнях (ПДК), распространенности в природе, свойствах, биологическом действии на организм приведены в предыдущей главе.

Радионуклиды. В качестве «чужеродных веществ» в продуктах питания могут содержаться радиоактивные изотопы. К естественным источникам относят радиоактивные вещества, находящиеся в земной коре, ее породах и почве, откуда они попадают в воду и пищевые продукты. В группу естественных источников входят прежде всего ^{40}K и ряд других космогенных радионуклидов, относительно равномерно распределенных на поверхности земного шара, а также, в меньшей степени, долгоживущие радионуклиды — продукты распада ^{238}U, ^{232}Th. В регионах со средним уровнем естественной радиации годовое поступление ^{238}U в организм человека с продуктами питания в Японии, Великобритании и США оценивается величиной порядка 5 Бк, превышая уровень поступления ^{238}U из воздуха и питьевой воды. Аналогичная зависимость наблюдается в Великобритании и России в отношении поступления ^{226}Ra в организм человека. Годовое поступление этого изотопа с пищей достигает 15 Бк, что в 1000 раз и более превышает его поступление с воздухом.

Годовые поступления связаны с характером питания и колеблются от 20—30 Бк (США, Великобритания) до 40 Бк (Германия, Россия, Индия, Италия) и даже 200 Бк (Япония). Особенно большое годовое поступление этих радионуклидов (до 140 Бк ^{210}Pb и 1400 Бк ^{210}Po) отмечено у населения, проживающего в арктических и субарктических регионах Северного полушария, что связано с употреблением в пищу в качестве основного продукта питания мяса северных и канадских оленей, питающихся в зимний период лишайниками, которые накапливают в своем составе данные изотопы.

Радионуклиды ^{232}Th и ^{228}Ra поступают в организм человека также в основном с пищей растительного и животного происхождения.

Перечисленные выше естественные радионуклиды могут попадать в продукты питания в результате применения фосфорсодержащих минеральных удобрений, получаемых из фосфатных пород с высоким уровнем содержания этих радионуклидов (рис. 201).

Значительно более важным с экологической и гигиенической точек зрения представляются загрязнения окружающей среды в результате строительства и эксплуатации ядерных реакторов и использования радиоактивных изотопов в других отраслях народного хозяйства, а также из-за захоронения твердых и жидких отходов таких производств.

Наиболее серьезные изменения в окружающей среде были отмечены в период испытаний различных видов ядерного оружия в атмосфере или на поверхности земли и при серьезных авариях на ядерных предприятиях, например в результате Чернобыльской аварии более 43 % радиоактивных веществ в общем выбросе пришлось на долю ^{131}I, ^{137}Cs и ^{134}Cs. Таким образом, аварии на АЭС и других предприятиях ядерной промышленности являются одним

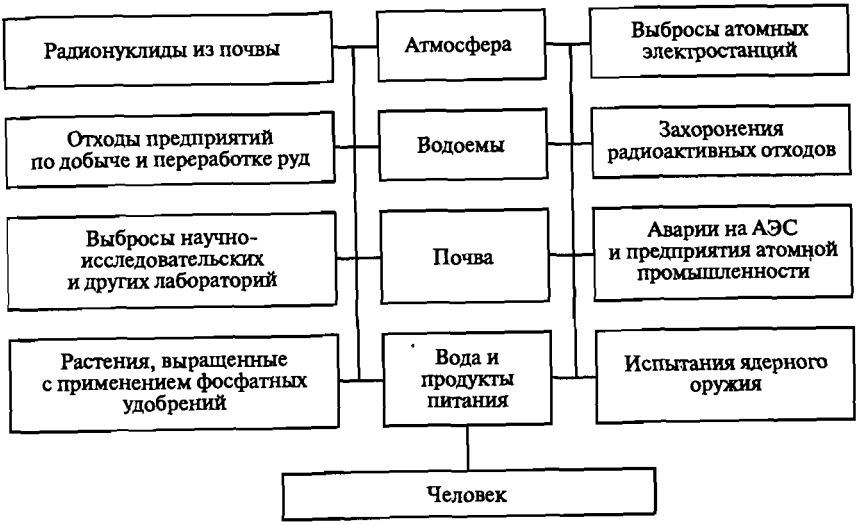


Рис. 201. Источники поступления радионуклидов в пищевую цепь и организм человека

из основных источников загрязнения окружающей среды радионуклидами и поступления последних в пищевую цепь, а затем и в организм человека.

Применительно к поступлению радионуклидов с пищей основным направлением профилактики их неблагоприятного воздействия является контроль за содержанием в продуктах питания, что осуществляется компетентными органами надзора.

Из большого количества радиоактивных веществ наиболее опасными для биологических объектов являются стронций-90 и цезий-137.

Стронций (Sr) — щелочноземельный элемент II группы периодической системы химических элементов. Он имеет ряд радиоактивных изотопов, образующихся при делении урана в ядерных реакторах, а также при взрывах атомных бомб как продукты ядерного деления.

Стронций-90 — β-излучатель, имеющий период полураспада 29 лет и энергию β-частиц 0,54 МэВ. Претерпевая β-распад, он превращается в дочерний радиоактивный элемент иттрий-90, который находится вместе с ним в равновесном по радиоактивности состоянии. Период полураспада иттрия-90 составляет 64,2 ч, максимальная энергия β-частиц — 2,18 МэВ.

Являясь аналогом кальция, стронций при поступлении в организм включается в минеральный обмен, соединения его растворимы в воде.

При выпадениях на поверхность земли в виде сухих, а чаще мокрых осадков (вместе с атмосферными), в составе радиоактив-

ных отходов в связи с широким использованием атомной энергии в мирных целях стронций-90 включается в компоненты биосферы (почву, воду, растения, животных), мигрирует по биологическим цепочкам и с продуктами растительного и животного происхождения может попадать в организм человека.

В организме стронций-90 хорошо всасывается в желудочно-кишечном тракте, значительные количества его откладываются в скелете. Это приводит к облучению не только самих костей и костного мозга, но и других тканей. Всасывание стронция-90 из желудочно-кишечного тракта колеблется от 5 до 100 % и зависит от многих факторов (рациона, физико-химических свойств соединения, возраста животных и человека и функционального состояния организма). Значительно больше всасывается стронция из кишечника у молодых животных. Связано это с более высокой потребностью их организма в щелочноземельных элементах, необходимых для построения скелета. Добавка кальция к рациону с целью уменьшить усвоение стронция-90 эффективна только для молодых животных, а для взрослых и старых существенного значения не имеет.

Попадая в окружающую среду, ^{90}Sr характеризуется способностью включаться (главным образом вместе с Ca) в процессы обмена веществ у растений, животных и человека. Поэтому при оценке загрязнения биосферы ^{90}Sr принято рассчитывать отношение $^{90}Sr/Ca$ в стронциевых единицах (1 с. е. = 1 мккюри ^{90}Sr на 1 г Ca). При передвижении ^{90}Sr и Ca по биологическим и пищевым цепям происходит дискриминация стронция, для количественного выражения которой находят коэффициент дискриминации — отношение $^{90}Sr/Ca$ в последующем звене биодогической или пищевой цепи к этой же величине в предыдущем звене. В конечном звене пищевой цепи концентрация ^{90}Sr, как правило, значительно меньше, чем в начальном.

В растения ^{90}Sr может поступать непосредственно при прямом загрязнении листьев или из почвы через корни (при этом большое влияние имеет тип почвы, ее влажность, pH, содержание Ca и органических веществ и т. д.). Относительно больше накапливают ^{90}Sr бобовые растения, корне- и клубнеплоды, меньше — злаки, в том числе зерновые, и лен. В семенах и плодах накапливается значительно меньше ^{90}Sr, чем в других органах (например, в листьях и стеблях пшеницы ^{90}Sr в 10 раз больше, чем в зерне). У животных (поступает в основном с растительной пищей) и человека (поступает в основном с коровьим молоком и рыбой) ^{90}Sr накапливается главным образом в костях. Величина отложения ^{90}Sr в организме животных и человека зависит от возраста особи, количества поступающего радионуклида, интенсивности роста новой костной ткани и др. Большую опасность ^{90}Sr представляет для детей, в организм которых он поступает с молоком и накапливается в быстро растущей костной ткани.

Изотопы стронция имеют скелетный тип распределения. При любом пути поступления в организм они избирательно откладываются в костях. Депонирование стронция-90 в мягких тканях составляет не более 1 %; он концентрируется в участках костей, обладающих наибольшей зоной роста. В компактном веществе кости всегда отмечают бо́льшую концентрацию ^{90}Sr, чем в губчатом. С возрастом животных эта разница сглаживается.

При пероральном поступлении стронций-90 выводится из организма в основном вместе с калом, а при ингаляционном — с мочой. Период полувыведения стронция-90 из мягких тканей составляет 2,5—8,5 сут, а из костей — 90—154 сут. Стронций выделяется и с молоком; при попадании внутрь через рот количество его в молоке в 8—10 раз ниже, чем после внутривенного поступления.

Биологическое действие ^{90}Sr связано с характером его распределения в организме (накопление в скелете) и зависит от дозы β-облучения, создаваемого им и его дочерним радиоизотопом ^{90}Y. При длительном поступлении ^{90}Sr в организм даже в относительно небольших количествах в результате непрерывного облучения костной ткани могут развиваться лейкемия и рак костей. Существенные изменения в костной ткани наблюдаются при содержании ^{90}Sr в рационе около 1 *мккюри* на 1 г Ca. Заключение в 1963 г. в Москве Договора о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере, космосе и под водой привело к почти полному освобождению атмосферы от ^{90}Sr и уменьшению его подвижных форм в почве.

Цезий (Cs) — элемент I группы периодической системы химических элементов. Из радиоактивных изотопов цезия наибольшую биологическую опасность представляет цезий-137, ядра которого при бета-распаде излучают β-частицы и γ-кванты. Период полураспада его равен 30 годам. Является продуктом деления ядер тяжелых элементов. Это один из главных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы. Содержится в радиоактивных осадках, радиоактивных отходах, сбросах заводов, перерабатывающих отходы атомных электростанций. Интенсивно сорбируется почвой и донными отложениями; в воде находится преимущественно в виде ионов. Коэффициент накопления ^{137}Cs наиболее высок у пресноводных водорослей и арктических наземных растений, особенно лишайников. Содержится в растениях и организме животных и человека. Наибольший коэффициент накопления его отмечен у северных оленей и северных американских водоплавающих птиц. В организме человека ^{137}Cs распределен относительно равномерно и не оказывает значительного вредного действия.

Глобальные осадки радиоизотопов, в том числе и цезия-137, выпадают в течение ряда лет после ядерного взрыва, загрязняя воздух, воду, почву и растительность. Степень загрязненности почвы зависит не только от количества годовых атмосферных осадков, но и от локальных условий — типа почв, вида и густоты

растительности и агротехнической обработки почвы. Цезий-137 сорбируется почвой значительно сильнее, чем стронций-90, и поэтому выносится из нее с урожаем растительности во много раз меньше. Органические вещества в почве затрудняют корневое поглощение радиоизотопов. Из влажных почв растения извлекают значительно больше цезия-137, чем на суходольных участках.

Цезий-137 поступает в растения как через корневую систему, так и через наземные части. Переработка и подготовка кормов к скармливанию могут значительно изменить в них концентрацию радионуклидов. С кормом, водой, почвой, воздухом цезий-137 поступает в организм животных в основном через пищеварительный тракт и дыхательные пути. С продуктами питания животного и растительного происхождения, а также с водой и воздухом цезий-137 попадает в организм человека.

Степень всасывания цезия-137 в желудочно-кишечном тракте достигает 100 %, так как он не образует труднорастворимых соединений. У молодых животных усвоение его больше, чем у старых. Характер метаболизма цезия-137 своеобразен, сходен с обменом калия и определяется его физико-химическими свойствами. Отмечена исключительно высокая скорость обмена радиоизотопа в звене кровь — органы — ткани. Быстрое снижение концентрации его в крови после поступления в нее объясняется тем, что происходит, с одной стороны, интенсивное включение в органы и ткани, а с другой — выведение через экскреторные органы или молочную железу.

Больше всего цезий депонируется в мышцах, сердце, печени, почках и меньше в коже, крови, жировой ткани. При длительном или хроническом поступлении цезия-137 отмечается постоянное увеличение общего содержания его в организме, а затем наступает состояние равновесия, когда ежедневное поступление его уравновешивается выведением.

Из трех видов мяса (говядина, баранина и свинина) максимальна концентрация этого радиоизотопа в баранине; в говядине в 2 раза, а в свинине в 3 раза меньше; в оленине в 10 раз выше, чем в мясе животных других видов.

Использование в пищу продуктов животноводства, содержащих радиоактивные вещества в больших дозах, может вызвать у людей-потребителей нарушение функций эндокринной, кроветворной, сердечно-сосудистой, иммунной, нервной, половой, дыхательной и других систем с развитием тяжелых патологических процессов (лейкемии, злокачественных новообразований, дистрофии, ожирения и др.).

Авария на Чернобыльской АЭС резко обострила воздействие ионизирующей радиации на огромные контингенты людей, проживающих на обширных территориях и отличающихся по возрасту, полу, исходному состоянию здоровья и условиям жизни. Характерными особенностями радиационной ситуации после аварии

на ЧАЭС является доминирующая роль заболеваемости в целом за счет потребления загрязненных радионуклидами продуктов питания, загрязнения почв и воздуха, воздействия ионизирующей радиации на организм.

Обеспечение радиационной безопасности при повышенном содержании изотопов во внешней среде неразрывно связано с нормированием и контролем концентрации радиоактивных веществ в объектах окружающей среды и организме человека. Для ограничения радиационного облучения человека установлены гигиенические нормативы содержания радионуклидов (цезия-137 и стронция-90) в продовольственном сырье и пищевых продуктах, которые разработаны на основе предельно допустимых суточных доз их поступлений в организм в составе пищевых рационов.

Нитраты и нитриты, $Na(K)NO_3$ и $Na(K)NO_2$. В связи с интенсивной химизацией сельскохозяйственного производства в последние годы возник целый ряд экологических проблем, в том числе накопление нитратов в продукции растениеводства, что представляет опасность для здоровья человека и животных.

Нитраты — естественный составной элемент биосферы, существовавший много миллионов лет до появления человека. Лишь в последние десятилетия взрывной рост применения азотных удобрений, а также все увеличивающееся поступление в среду нитратов из других источников привели к возникновению новой медико-биологической проблемы, связанной с резко возросшей нитратной нагрузкой на человека. Опасность поступления нитратов в организм человека связана с их нефротоксическим действием, с возникновением метгемоглобинемии и с образованием канцерогенных нитрозосоединений.

Вместе с тем следует отметить весьма важную роль этих веществ в цветообразовании мясных изделий. Окраска свежего несоленого мяса на 90 % обусловлена миоглобином и оксимиоглобином. При посоле мяса в присутствии поваренной соли миоглобин или оксимиоглобин окисляются и переходят в метмиоглобин. При этом мясо теряет естественную окраску и приобретает коричневый цвет. В производственной практике для предотвращения нежелательного цвета используют посолочную смесь нитритов ($NaNO_2$ и KNO_2), которая приводит к образованию NO-миоглобина, придающего мясному продукту приятный для потребителя ярко-розовый цвет после термической обработки.

Очевидно, что для безопасности человека весьма важно обеспечить минимум остаточного нитрита в продукте, так как он обладает сильным биологическим действием на организм, являясь ядом.

В последние годы была установлена способность нитритов к иммунодепрессивному действию, а также снижению резистентности организма к действию канцерогенных и мутагенных агентов.

Круговорот азота является необходимой составляющей жизни на Земле. Азот, содержащийся в атмосфере, принимает участие в

биосферном круговороте только после его превращения в органические или неорганические соединения. Такое превращение происходит как физико-химическими, так и главным образом биологическими путями. Основными фиксаторами азота являются многие виды бактерий и водорослей. Параллельно с азотфиксацией и нитрификацией идет процесс денитрификации, причем в случае, если скорость перехода окисленных соединений азота в молекулярную форму меньше, чем выделение первых из системы, то в атмосферу выделяются именно оксиды азота.

Естественный круговорот азота в биосфере существенно меняется вследствие загрязнения среды оксидами азота — продуктами деятельности промышленных предприятий и транспорта (при сжигании горючих ископаемых — нефти, сланцев, торфа, угля, мазута и бензина), а также азотными удобрениями, из которых образуется большое количество оксидов азота, вовлекаемых в круговорот. В итоге возникают такие экологические проблемы, как накопление нитратов в пищевых продуктах, кормах для животных, вымывание удобрений из почвы, эвтрофикация водоемов, разрушение трофических цепей и т. д.

Нитраты и нитриты применяются в пищевой и стекольной промышленности, для получения ракетного топлива, пиротехнических и взрывчатых веществ, пороха, в резиновом и текстильном производствах, гальванотехнике и медицине. Кроме того, нитриты и нитраты широко применяются для консервирования продуктов питания. Около 40 % нитритов поступает в организм человека с мясными и рыбными продуктами, а нитраты — главным образом с овощами.

Совместное воздействие нитритов и нитратов в продуктах и сырье предотвращает рост микроорганизмов, вызывающих пищевые отравления (например, ботулизм). В норме нитраты и нитриты абсорбируются в желудочно-кишечном тракте, при этом нитраты быстро выделяются из организма.

Реагируя с гемоглобином крови, нитриты превращают его в метгемоглобин, который в отличие от гемоглобина не способен осуществлять перенос кислорода, что в итоге приводит к метгемоглобинемии. Нитраты менее токсичны по сравнению с нитритами (они не окисляют гемоглобин и не образуют метгемоглобина и, следовательно, не приводят к метгемоглобинемии). В организме человека нитраты могут образовываться из аммония, под влиянием бактерий нитраты превращаются в нитриты.

Токсическое воздействие нитратов (нитритов) на различные виды животных (в том числе гидробионтов) и на человека достаточно полно изучены. Смертельная доза нитратов для людей составляет 8—15 г, а нитритов — существенно ниже: 0,18 г для детей и стариков и 2,5 г для взрослых.

Клинические симптомы острой и подострой токсичности нитратов, обусловленные гипоксией, проявляются при содержании

метгемоглобина в количестве 20—50 %. В этом случае изменяется активность ряда ферментов, происходит нарушение деятельности центральной нервной системы и газообмена в тканях, в результате чего появляются слабость, одышка, головные боли, тахикардия и потеря сознания.

Особо следует сказать о нитрозаминах RR^1NNO (где R, R^1 = = Alk, Ar)— веществах весьма простой химической структуры. Низшие нитрозамины — нитрозодиэтил- и нитрозодиметиламины впервые были синтезированы во второй половине XIX в. Нитрозосоединения широко применяются в промышленности, в том числе в качестве компонента ракетного топлива, антиоксидантов, являются промежуточными продуктами синтеза красителей, лекарственных препаратов и т. д. Нитрозосоединения входят также в состав противокоррозийных препаратов, применяются в качестве пестицидов и противоопухолевых агентов.

Исключительно важной особенностью нитрозаминов является возможность их образования из химических предшественников в объектах окружающей среды, в продуктах питания и даже в организме. Подобными предшественниками образования нитрозаминов служат первичные алифатические моно- и полиамины, вторичные и третичные амины, четвертичные аммониевые соли и другие азотсодержащие органические вещества, которые взаимодействуют с оксидами азота, нитрозилгалогенидами, азотной кислотой, нитратами и нитритами. Нитрозосоединения обнаружены в воздухе рабочей зоны тех предприятий, где они применяются, в водоемах, загрязненных стоками подобных производств, а также в воздушной среде заводов минеральных удобрений (до 40 мкг/м^3), дубильных цехов кожевенных фабрик (40—50 мкг/м^3), литейных производств, предприятий резиновой промышленности, животноводческих комплексов и рыбокомбинатов (до 10 мкг/м^3 и более). Они присутствуют в различных пищевых продуктах. Например, в яблоках обнаружено 0,8 мкг/кг, в свекле — 1,5, в вареных колбасах — 1,9—13, копченых колбасах — 2,9—5,4, мясных консервах — 0,6—2,7, рыбных консервах — 2,0—17 мкг/кг.

Установлено, что в желудочном соке животных и человека из нитратов и вторичных аминов или амидов могут образовываться N-нитрозосоединения. Максимальный уровень синтеза нитрозодиметиламина наблюдается при pH 3,4 и температуре 37 °С.

Катализаторами эндогенного образования нитрозаминов служат тиоцианаты, формальдегид, нитрозофенолы, галловая кислота, а ингибиторами — антиоксиданты, аскорбиновая кислота, витамины А и Е и др. Синтез нитрозаминов в организме человека можно считать твердо установленным. Например, исследования на добровольцах показали, что через два часа после завтрака, состоящего из жареного бекона, хлеба, шпината и томатов, в крови было обнаружено 4,4 мкг/см^3 нитрозодиметиламина и 2,6 мкг/см^3

нитрозодиэтиламина. Вполне вероятно, что для человека именно эндогенный синтез нитрозосоединений является основным их источником.

О токсичном воздействии нитрозаминов на человека известно еще с 1937 г. Эти агенты обладают широким спектром биологических эффектов, однако главным и наиболее опасным их свойством является способность вызывать опухоли, причем действие N-нитрозосоединений представляет канцерогенную опасность не только для потомства первого поколения, но и последующих.

Нитрозосоединения вызывают разнообразные мутагенные эффекты. Они приводят к генным мутациям и хромосомным изменениям in vitro и in vivo у различных биологических объектов — у бактерий, грибов и дрожжей, а также в клетках эмбриональных тканей животных и человека и т. д. Кроме перечисленных выше мутагенных, тератогенных и канцерогенных эффектов они обладают также и выраженными токсическими свойствами. Нитрозамины вызывают повреждение эндоплазматического ретикулума клеток, ингибируют синтез белка в печени.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Известно огромное количество полициклических ароматических углеводородов. Соединения этой группы встречаются практически во всех сферах окружающей человека среды. Индикаторное значение для всех ПАУ имеет бенз(а)пирен (БП).

Установлено, что БП и другие ПАУ образуются как продукт абиогенного происхождения в результате вулканической деятельности. Экспериментально доказана возможность синтеза ПАУ различными микроорганизмами и растениями, именно этим путем в биосферу поступает ежегодно до 1000 т БП. В формировании природного фона БП принимают участие также и другие источники, например лесные пожары.

БП идентифицирован в табачном дыме (20—40 мкг/сигарета), дыме марихуаны (29 нг/сигарета), городском воздухе (0,05—74 нг/м^3), выхлопных газах бензиновых двигателей (50—81 мкг/дм^3 топлива), дизельных двигателей (2—170 мкг/кг экстракта), в отработавших машинных маслах (5,2—35,1 мг/кг), загрязнениях водоемов (0,2—13 000 нг/дм^3), чае (3,9—21,3 мкг/кг), кулинарных продуктах и т. п.

Многие виды животных и растений способны аккумулировать ПАУ.

БП может синтезироваться растениями, поступать в подземные органы растений из почвы и в надземные части — из атмосферы. Отмечено, что в индустриальных районах содержание БП в растениях существенно выше, чем у тех же видов, собранных в «чистых» районах, и превышает фоновый уровень. Более того, установлено, что лекарственные растения, произрастающие в непосредственной близости от оживленных автомагистралей, содержат повышенное количество БП. Загрязнение полевых расте-

ний БП в большей степени зависит от техногенных факторов (промышленных выбросов) и степени удаления их от источника выбросов.

Биологические эффекты БП широко исследовались на различных организмах. Установлено, что ПАУ обладают способностью усиливать рост и размножение ряда растений. С тех пор многочисленными исследованиями подтверждено, что в малых концентрациях БП и другие ПАУ стимулируют рост растений.

Многие ПАУ обладают канцерогенным и мутагенным действием. В частности, БП вызывает репарацию ДНК и индукцию бактериофага у микроорганизмов, индуцирует прямые и обратные мутации у тестерных штаммов бактерий, мутации у дрозофилы, а также сестринские хроматидные обмены, хромосомные аберрации, точечные мутации in vivo и in vitro и ряд других генетических изменений.

Принимая во внимание широкую распространенность соединений этой группы химических веществ в среде обитания человека, их способность к аккумуляции, присутствие в различных звеньях трофической цепи, а также многообразие вызываемых биологических эффектов, ПАУ следует отнести к наиболее приоритетным экологически опасным факторам.

Хлорорганические и фосфорорганические соединения (пестициды). К этому классу относятся химические средства (от лат. *pestits* — зараза и *caedo* — убиваю), используемые для борьбы с вредителями и болезнями растений, сорняками, с вредителями зерна и зернопродуктов, древесины, изделий из хлопка, шерсти, кожи, с эктопаразитами домашних животных, а также с переносчиками опасных заболеваний человека и животных. В группу пестицидов включают также дефолианты и десиканты, облегчающие механизированную уборку урожая некоторых культур; регуляторы роста растений (ауксины, гиббереллины, ретарданты); добавки к краскам против обрастания морских судов.

Пестициды относятся к различным классам органических и неорганических соединений. Большинство представляет собой органические вещества, получаемые синтетическим путем. Среди них важное место принадлежит хлорорганическим и фосфорорганическим пестицидам, производным карбаминовой кислоты, пестицидам растительного происхождения, триазинам, производным мочевины. Из неорганических веществ важны соединения меди, серы и др. Пестициды — основа химического метода защиты растений, являющегося пока самым эффективным в борьбе с вредителями, болезнями и сорняками; способствуют значительному сокращению потерь в сельском и лесном хозяйстве, деревообрабатывающей промышленности. Затраты на их применение окупаются в 5—12 раз.

Пестициды делят на следующие основные классы (в зависимости от того, против каких вредных организмов используют): *ака-*

рициды — вещества для борьбы с клещами; *антифиданты* (*репелленты*) — вещества, отпугивающие насекомых от растений, которыми они питаются; *инсектициды* — средства, уничтожающие вредных насекомых; *гербициды* — препараты для борьбы с нежелательной растительностью; *зооциды* — яды, уничтожающие вредных позвоночных (вещества для борьбы с грызунами называются *родентицидами*, а только с крысами — *ратицидами*); *бактерициды*, *вирусоциды*, *фунгициды* — средства для борьбы с возбудителями соответственно бактериальных, вирусных и грибных болезней растений; *нематоциды* — препараты, убивающие круглых червей — возбудителей нематодных болезней растений; *моллюскоциды* — вещества, уничтожающие вредных моллюсков (яды для борьбы с голыми слизнями называются *лимацидами*). Пестициды включают также *протравители семян*, *репелленты* — средства, отпугивающие вредных насекомых, клещей, млекопитающих и птиц, *аттрактанты* — вещества для привлечения членистоногих с тем, чтобы их затем уничтожить или выявить локализацию или начало лёта вредителей, *хемостерилизаторы* — препараты, которые не убивают насекомых, грызунов, клещей, но вызывают у них бесплодие. Имеются пестициды комплексного действия.

По токсичности для человека и теплокровных животных пестициды разделяют на 4 группы: сильнодействующие, высокотоксичные, среднетоксичные и малотоксичные. $ЛД_{50}$ (наименьшая доза пестицидов, вызывающая смертность 50 % подопытных животных) для пестицидов этих групп равна соответственно до 50, 50—200, 200—1000 и свыше 1000 мг/кг. Такое деление носит условный характер, так как токсичность пестицидов для человека и животных зависит не только от абсолютного значения смертельных доз препаратов, но и от других его свойств: возможности отдаленных последствий пестицидов при систематическом воздействии на организм; способности его накапливаться в организме и окружающей среде; стойкости во внешней среде; бластомогенных свойств (способности вызывать опухоли), мутагенных (влияющих на наследственность), эмбриотоксичных (влияющих на развитие плода), тератогенных (вызывающих уродства), аллергенных (обусловливающих сверхчувствительность организма к пестицидам) и т. п.

Механизм действия различных классов пестицидов весьма различен и изучен еще недостаточно. Например, органические соединения фосфора и эфиры алкилкарбаминовых кислот ингибируют фермент холинэстеразу членистоногих, производные тиомочевины блокируют окислительно-восстановительные процессы в организме насекомых.

Большинство пестицидов поступает в организм человека через органы дыхания, кожу, желудочно-кишечный тракт. Особенно опасны отравления пестицидами при обработке помещений и посевного материала. Хлорорганические пестициды обладают об-

щим токсическим действием на организм; они обычно поражают внутренние органы (печень, почки) и нервную систему. Признаки отравления малоспецифичны: общая слабость, головокружение, тошнота, раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей.

В растениеводстве и животноводстве хлорорганические пестициды (ХОП) применяются как акарициды, инсектициды, фунгициды. Особенностью этих пестицидов является стойкость к воздействию факторов окружающей среды. Они длительное время (до нескольких месяцев) сохраняются в обработанных растениях, чрезвычайно медленно разрушаются в почве. При вымывании из почвы атмосферными осадками или подпочвенной водой попадают в водоемы и долгое время сохраняются в них. Подсчитано, что более чем за 20-летнее использование ХОП в Мировом океане накопилось около 450 тыс. т инсектицида ДДТ (примерно $^2/_3$ от использованного количества), т. е. одного из наиболее широко применявшихся пестицидов. (В нашей стране применение ДДТ запрещено с 1970 г.)

Накопление в озерах, морях, океанах ХОП сопровождается их миграцией по кормовой цепи: планктон, водоросли → ракообразные, рыбы → морские животные, водоплавающие птицы, с увеличением их концентрации в организме животных, стоящих на вершине этой цепи. В связи с этим наблюдается частое обнаружение инсектицидов ДДТ, ГХЦГ (гексахлоран, гексахлорциклогексан) в организме речных, озерных, морских рыб в токсических концентрациях, а также у морских животных, питающихся рыбой.

Загрязнение пестицидами продуктов животноводства, птицеводства и рыбоводства, главным образом молока, мяса и рыбы, связано с потреблением животными кормов и воды, содержащих ХОП, а также в результате противоакарицидно-инсектицидных обработок животных. Основная масса большинства ХОП в организме животных, в том числе и рыб, превращается в другие соединения с образованием более токсичных метаболитов.

Большинство хлорорганических соединений являются сильнодействующими ядовитыми веществами, некоторые с гонадотоксическим, мутагенным, канцерогенным действием (ДДТ).

Пищевую опасность представляет мясо животных, обработанных ХОП, поэтому использование таких ХОП для животных, как акарицидоинсектициды, должно осуществляться в соответствии с инструкциями по их применению, с соблюдением соответствующих периодов выдержки животных перед убоем на мясо.

Применение фосфорорганических соединений (ФОС) в растениеводстве сопровождается загрязнением ими трав и растительных кормов для животных, воды, почвы. Потребление животными

кормов, воды, содержащих ФОС, в конечном результате завершается накоплением их в продуктах животноводства.

Наиболее важным источником загрязнения продуктов животноводства являются ФОС, применяемые в ветеринарии для борьбы с насекомыми (мухами, вшами, пухоедами, кровососущими насекомыми, подкожным оводом и др.), клещами (чесоточным, персидским, иксодовым и др.), гельминтами (аскаридами и др.). Их накожное или пероральное применение приводит к накоплению соединений в организме животных и соответственно в получаемых от них продуктах животноводства.

ФОС — очень токсичные высоколипидотропные вещества. В организме животных ФОС могут превращаться в более токсичные тиоловые метаболиты (тиофос — в фосфикол, карбофос — в малооксон, фталофос — в имидоксон, атио — в фосфамид). Токсичность метаболитов может превосходить в несколько раз токсичность исходных препаратов, поэтому из-за присутствия ФОС и их метаболитов продукты животноводства могут быть опасными для применения в пищу.

Антибиотики. Загрязнение продуктов животноводства антибиотиками является следствием применения этих препаратов с лечебно-профилактической целью или как кормовых добавок для повышения продуктивности животных.

После молока на втором месте по частоте обнаружения антибиотиков стоит мясо домашних животных. В некоторых случаях в говядине, свинине, мясе птицы обнаруживают до 1—2,0 ед/г веществ. Более часто антибиотики обнаруживаются в мясе, поступающем для продажи на рынке.

Антибиотики помимо положительного эффекта обладают побочными отрицательными действиями: аллергенностью, токсигенностью, мутагенностью и тератогенностью, способностью снижать специфическую устойчивость, вызывать образование антибиотикоустойчивых бактерий и др.

Опасным и наиболее частым нежелательным эффектом антибиотиков, находящихся в виде остаточных количеств в продуктах животноводства, является сенсибилизация организма людей — потребителей продуктов — к отдельным веществам или группе веществ с последующими разной степени аллергическими реакциями. Наиболее сильными аллергенами считаются пенициллин, стрептомицин, олеандомицин. Высокой сенсибилизирующей способностью обладают *пенициллин, стрептомицин, тилозин.*

Стрептомицин, тетрациклины вызывают аномалии в развитии эмбрионов. Широко используемый в ветеринарии хлорамфеникол (левомицетин) вызывает токсикозы, астматическую анемию, переходящую в лейкозы.

Решение задачи повышения продуктивности животноводства и птицеводства привело к широкому применению в этих отраслях сельского хозяйства биологически активных добавок, обога-

тителей и ряда других веществ, в том числе лекарственных препаратов.

Широкое распространение получили ростостимулирующие препараты, а также лекарственные средства, применяемые для профилактики заболеваний. В качестве последних используют антибиотики, сульфаниламидные препараты, нитрофураны, кокцидиастаты, а для стимуляции роста — чаще всего те же антибиотики и гормоны.

К препаратам, наиболее приемлемым для использования в составе кормовых добавок для стимуляции роста, отнесены бацитрацин, грицин, флавомицин и родственные им соединения.

Витамицин — препарат с низкой антибиотической активностью. При добавлении в корма он улучшает обменные процессы в организме главным образом за счет улучшения синтеза ретинола и белка в печени и повышает продуктивность сельскохозяйственных животных и птицы.

Витамицин в организме быстро подвергается метаболизму и выводится в основном в первые сутки. Поэтому в гигиенических рекомендациях по использованию данного кормового препарата период ожидания перед убоем не имеет существенного значения. Аналогичным свойством обладает и *бацихилин*, активным началом которого является бацитрацин — антибиотик, принадлежащий к группе полипептидов. Бацитрацин малотоксичен, не задерживается в органах и тканях, поэтому при включении в корма не обнаруживается в мышцах внутренних органов сельскохозяйственных животных и птицы даже в следовых количествах.

Кормогрицин содержит антибиотик грицин, относящийся к группе полипептидов. Этот препарат применяется как ростостимулирующее средство, увеличивающее прирост массы сельскохозяйственных животных и птицы на 10—20 %.

Фрадизин — препарат, в состав которого входит активный антибиотик тилозин, принадлежащий к группе макролидов. Фрадизин применяют в качестве лечебно-профилактического средства. Период от приема лекарства до убоя животных должен составлять не менее 6 дней.

С гигиенических позиций кормогрицин, витамицин, бацихилин и фрадизин наиболее приемлемы для применения в животноводстве и птицеводстве.

В качестве тиреостатиков среди прочих препаратов были предложены *диэтилстильбэстрол* и производные *тиоурацила*. В нашей стране использование стероидных гормонов в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных животных запрещено, так как было установлено что диэтилтильбэстрол обладает канцерогенным действием. Имелась попытка применения в сельском хозяйстве тиреостатических гормонов. Одним из первых препаратов стали использовать *метилурацил*. Однако после установления его

водонакопительного действия в тканях применение метилурацила прекращено.

Положительным оказался опыт имплантации бычкам и свиньям подкожно *дииодтирозина* и *бетазина*. Этот метод позволяет увеличить продуктивность животноводства на 15—20 % без дополнительного расхода кормов. Отрицательного влияния питания мясом таких животных установлено не было.

Гормоны и стимуляторы. Попытки применения гормональных препаратов в практике животноводства пока еще недостаточны.

Для стимулирования мясной и молочной продуктивности, яйценоскости используют гормональные препараты и их аналоги. Наиболее широкое применение получили половые гормоны, их синтетические аналоги и анаболические стероиды — *эстрадиол, тестостерон, прогестерон, ацетат тренболона, ацетат мегестрола, рэлгро* (*зеранол*); антитиреоидные, тормозящие функцию щитовидной железы — бетазин, белковые гормоны и их индукторы — гормон роста, инсулин, пролактин, субстратные индикаторы (биогенные амины, аминокислоты); фитогормоны — фитоэстрогены, гиббереллин, а также комплексы гормональных препаратов.

В зарубежной практике чаще применяют половые гормоны и их аналоги. В нашей стране используют главным образом антитиреоидные препараты (бетазин, ХКМ), белковые гормоны и их индукторы, так как они считаются более физиологичными и безвредными. Эти препараты животным, откармливаемым на мясо, дают с кормом, инъецируют или имплантируют. Как правило, эти препараты за счет пролонгированной формы или имплантации длительное время находятся в организме животных на определенном уровне. При нарушении сроков применения препаратов, сроков контрольного периода, т. е. времени предубойной выдержки животных, препараты остаются в мясных продуктах, полученных от откармливаемых животных.

Имеются сообщения о возможности попадания некоторых стимуляторов роста животных в организм человека по цепочке: животное → кал (навоз) → почва → растение. Широко используемые как стимуляторы продуктивности животных соли хлорной кислоты (перхлорат аммония, перхлорат магния) после выделения из организма с калом могут мигрировать из почвы в растения, длительно сохраняться в них и снова попадать в организм животных, человека с кормом или растительными продуктами.

Остаточные количества гормональных препаратов или других стимуляторов продуктивности животных в мясе могут нарушать или изменять гормональные процессы, а в некоторых случаях вызывать тяжелые заболевания на почве гормональных расстройств.

Микотоксины. В настоящее время известно более 100 микотоксинов, продуцируемых на растительных кормах мицелиальными

грибами. Практическую опасность в загрязнении продуктов животноводства представляют афлатоксины. Они являются метаболитами плесневых грибов *Aspergillus flavus, Aspergillus paraziticus, Penicillium piberulum.*

Это сильные гепатотоксины. Увеличение их концентрации приводит к разрушению печени и подавлению роста птицы. Токсический эффект усиливается при наличии в корме токсина Т-2 или охратоксина, а также при относительно низких уровнях сырого протеина, метионина и пограничных уровнях рибофлавина, витамина D_3. Афлатоксин B_1 — самый опасный токсин в этой группе ($ЛД_{50}$ = 6,5 – 16,5 мг/кг, однако для бройлеров и утят этот показатель составляет менее 1 мг/кг корма). Наиболее восприимчивы к названным токсинам утята, затем индюшата, гусята, цыплята и фазаны.

При уровне афлатоксина B_1 0,7 мг/кг подавляются рост птицы и синтез ДНК, падает потребление корма. В печени снижается уровень витамина А и повышается содержание жиров; она увеличивается в размерах, приобретает желтовато-коричневый оттенок, становится рыхлой. Иногда происходит кровоизлияние. Гематокритное число и уровень гемоглобина, а также глобулина и протеина в плазме крови значительно падают при наличии 5 мг/кг корма афлатоксина B_1. У несушек снижаются яйценоскость и масса яйца и, как у бройлеров, увеличивается содержание жира в печени, меняются некоторые параметры плазмы крови. При уровне афлатоксина 1 мг/кг корма и более в течение 4 недель падает яйценоскость, поскольку ухудшается нормальное транспортирование жира из печени в яйцевод.

В кормах с видимыми и даже незаметными поражениями плесенью афлатоксины накапливаются. Значительное количество афлатоксинов (до 200—700 мг/кг) обнаруживается в арахисе, кукурузе, пшенице, подсолнечнике, комбикормах. В результате потребления кормов, содержащих афлатоксин, последний может накапливаться в мясе скота и птицы (до 20—30 мг/кг в мышцах, до 80—130 мг/кг в печени, почках), в молоке (до 20 мг/кг), а также в яйцах птицы. При попадании в организм лактирующих животных афлатоксин B_1 трансформируется в афлатоксин M_1 и выделяется с молоком.

Из 13 афлатоксинов более опасными являются B_1 и его метаболит M_1. Афлатоксины обладают канцерогенностью, анти-К, анти-Е и анти-D-витаминными свойствами. Интоксикация даже малыми дозами афлатоксина вызывает у людей, потребляющих продукты с микотоксинами, цирроз печени, а также тератогенные и генетические повреждения, снижает общую и специфическую резистентность.

Афлатоксины являются стойкими соединениями к действию многих физических факторов. Они не утрачивают своих свойств при варке мяса, сушке и пастеризации молока.

11.3. ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ В ОБЕСПЕЧЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩИ

Проблема обеспечения биологической безопасности пищевых продуктов остается актуальной, несмотря на достаточно серьезные меры и достигнутые успехи — замкнутые производственные циклы и безотходные или малоотходные производства, улучшение санитарно-гигиенических условий, системы обезвреживания воздушных выбросов и жидких стоков, а также систему действенного контроля на всех уровнях производства. Поэтому в повседневной жизни, в быту, в условиях производственной деятельности на организм человека действуют повреждающие факторы, отмеченные в предыдущем разделе. Анализ причин нездоровья и ранней смерти показывает, что в развитии этих негативных явлений главную роль играет неправильное питание на фоне неправильного образа жизни. Что же может изменить конкретный человек для защиты от вредного воздействия экологически опасных факторов? Очевидно, только правильно организованное полноценное питание может существенно, без больших затрат материальных средств и времени поддерживать и корректировать здоровье человека. Некоторые специалисты подсчитали, что изменив питание и потратив в месяц дополнительно незначительные денежные средства на человека, можно избежать многомиллионных затрат на лечение, не говоря уже об избежании ранней смерти от инфаркта, инсульта, рака и т. д. Например, операция и уход по поводу рака обходится больному и семье минимум в 15 тыс. руб., а профилактический препарат бета-каротин — примерно 30—40 руб. в месяц.

Сегодня необходимо знание химического состава сырья и продуктов, правильное использование компонентов пищи, обладающих разнообразными видами защитного действия против повреждающих факторов. Это действие может проявляться не сразу после потребления таких веществ, поэтому необходимо систематически включать их источники в пищевые рационы.

Среди веществ, входящих в состав природных пищевых продуктов, есть нутриенты, которые обладают выраженным защитным действием. Такое влияние оказывают и некоторые другие компоненты пищи, не являющиеся источниками энергии или пластических ресурсов.

По основному характеру влияния на организм выделяют группы защитных компонентов пищи: 1) вещества, участвующие в обеспечении функции барьерных тканей; 2) соединения, улучшающие обезвреживающую функцию печени; 3) факторы защиты, направленные против микроорганизмов, вирусов и различных чужеродных веществ; 4) компоненты, проявляющие антиканцерогенный эффект.

Некоторым соединениям свойственны сочетанные виды защитного действия.

В табл. 102 представлен перечень наиболее изученных и распространенных химических факторов защиты организма от воздействия чужеродных химических веществ.

102. Защитные компоненты пищи

Компонент	Защитная функция в организме	Характер действия
Ретинол, витамины группы B, U	Участвуют в обеспечении функции барьерных тканей организма	Влияние на структурные компоненты слизистых оболочек, кожи
Токоферол, ретинол, аскорбиновая кислота, биофлавоноиды, лецитин, кефалин (фосфатидилэтаноламин), серосодержащие аминокислоты, лимонная кислота, некоторые природные фенольные соединения	То же	Поддержание целостности клеточных мембран (защита против свободных окислительных радикалов)
Аскорбиновая кислота, биофлавоноиды	»	Понижение проницаемости стенок сосудов
Метионин, витамины U, B_{15}, B_{12}, фолацин, лецитин, бетаин	Улучшают обезвреживающую функцию печени	Обеспечение процессов метилирования
Пантотеновая кислота	То же	Обеспечение процессов ацетилирования
Глутаминовая кислота	»	Обеспечение процессов этерификации
Ниацин, рибофлавин, витамины C, P, линолевая кислота, ПНЖК морских продуктов, лецитин, холин, калий (косвенно)	Предупреждают развитие атеросклероза	Проявляют липотропный эффект, стимуляция окисления липидов, в том числе холестерина
Витамины группы B (особенно тиамин), инозит, магний, балластные вещества, ксилит, сорбит, β-ситостерол	То же	Стимуляция выведения из организма холестерина
Фитонциды, хлорофилл	Защищают против микроорганизмов, вирусов, других чужеродных агентов. Проявляют антиканцерогенный эффект	Бактерицидное и бактериостатическое влияние
Витамины C, A, E, K, цистеин, компоненты некоторых пищевых продуктов (капусты, моркови, морской рыбы, криля и др.)	То же	Защита от действия канцерогенов
Балластные вещества	»	Защита от действия канцерогенов. Поглощение токсических веществ; стимуляция выведения через толстый кишечник
β-Ситостерол	»	Профилактика рака толстой кишки

Современные достижения химии пищи позволили идентифицировать и расширить представленный перечень сырья и продуктов, богатых защитными компонентами. Компоненты, обладающие защитным действием, содержатся в основном в следующих продуктах массового потребления: в молоке, твороге, кисломолочных продуктах; нежирном мясе и рыбе в отварном виде; яичном белке (метионин, другие незаменимые аминокислоты, витамины группы В); сердце (метионин, линолевая кислота, инозит, витамины группы В); многих морских рыбах и нерыбных продуктах моря (витамины группы В, высшие ПНЖК, микроэлементы); растительных маслах (линолевая кислота, лецитин, токоферол, β-ситостерол); хлебе из муки грубого помола, отрубях, овсяной и гречневой крупах (витамины группы В, балластные вещества, магний, калий); свекле (бетаин, витамин Р, пектиновые вещества, глутаминовая кислота, фитонциды); моркови (β-каротин, калий, балластные вещества, фитонциды); тыкве (β-каротин, пектиновые вещества, калий); капусте белокочанной (аскорбиновая и липоевая кислоты, витамин U, фитонциды); краснокочанной (аскорбиновая кислота, холин, бетаин); листовых овощах (витамины С, Р, β-каротин, фолацин, холин, другие витамины группы В, хлорофилл, фитонциды); черной смородине, крыжовнике, облепихе, других ягодах, особенно шиповнике (витамины С, Р, группы В, β-каротин, калий, пектиновые вещества, фитонциды); цитрусовых и других фруктах (витамины С, Р, инозит, калий, пектиновые вещества, фитонциды); сухофруктах (витамин Р, калий); изделиях, содержащих сорбит или ксилит без шоколада и значительных количеств жиров; морской капусте (иод, альгиновая кислота).

Из этого перечня с очевидностью следует, что нет ни одного пищевого источника, который бы сочетал в себе все защитные компоненты. Эту задачу может решить лишь разнообразие пищи, при котором обеспечивается не только наличие конкретных факторов, но и наблюдается их взаимоусиливающее влияние.

Стоит, однако, заметить, что некоторые пищевые источники могут содержать одновременно вещества, противодействующие влиянию защитных веществ. Например, мясные субпродукты (печень, почки, мозги), яичные желтки наряду с биологически ценными белками, витаминами, липидными компонентами содержат высокую долю холестерина и пуриновых оснований. При этом установлено, что холестерин, введенный в состав пищевых продуктов, в большей мере способствует развитию атеросклероза, чем холестерин, образующийся в организме. Примеры можно продолжать. Правильно использовать защитные свойства пищевых продуктов возможно путем строгого соблюдения рекомендуемых норм их потребления. Более действенным и четким способом следует считать использование готовых очищенных форм защитных веществ, которые получили широкое распространение как добавки к пище в виде порошкообразных, гранулированных и жидких препаратов.

Однако положение дел по обеспечению здоровья человека через питание сопряжено не только с экологически опасными факторами, но с острым дефицитом в рационах важнейших пищевых веществ.

Задачи реализации крупнотоннажного производства пищевых продуктов массового потребления в настоящее время связывают с обеспечением сбалансированного состава основных пищевых веществ и содержания защитных факторов. Актуальность их решения тесно связана со здоровьем населения, его работоспособностью, воспроизводством и т. д. Утвержденная и успешно реализуемая в настоящее время Концепция здорового питания населения Российской Федерации уже приносит свои плоды. Принят ряд законодательных актов, предусматривающих повышение качества и безопасности пищевых продуктов, улучшение структуры питания населения; объединяются усилия разных областей; работают средства массовой информации; организованы образовательные структуры и направления подготовки молодых специалистов, в том числе впервые открыта новая специальность «Пищевая биотехнология»; формируется законодательная основа и т. д.

Вопрос качества белков в рационах чрезвычайно важен, особенно в условиях глобального дефицита полноценных белков, в частности животных. Известно, что около 60—70 % всей потребности человека в белке покрывается пищевыми продуктами растительного происхождения, главным образом семенами зерновых культур. Эти белки, как правило, имеют плохую аминограмму, т. е. несбалансированность по незаменимым аминокислотам, что приводит к более высокому их потреблению. Это связано с тем, что продуктивное использование незаменимых аминокислот происходит по уровню самой дефицитной аминокислоты. Так, для получения 1 ед. белка мяса расходуется 6—8 ед. растительного белка. Разработаны и имеют практическое использование несколько способов обогащения животными белками — селекция, генная инженерия и др. В технологии производства полноценных белковых систем с целью оптимизации аминокислотного состава белковых систем и придания им специальных свойств широко используются методы компьютерного проектирования. Для расширения возможностей взаимообогащения белков разработаны их разнообразные формы: изолированные белки (*изоляты*), содержащие не менее 90 % белков в своем составе; *концентраты*, содержание белков в которых не менее 60 %; *текстураты*, получаемые из концентратов методом экструзии, мокрого прядения и т. д. Развивается, таким образом, новая ветвь в производстве пищевых продуктов.

Однако развитие производств новых так называемых *функциональных продуктов питания* следует базировать на общих направлениях деятельности по обеспечению экологической чистоты производств и продуктов, включающих:

экологически обоснованное размещение производительных сил;

экологически безопасное развитие промышленности, энергетики, транспорта и коммунального хозяйства;

экологически безопасное развитие сельского хозяйства;

неистощающее использование возобновимых природных ресурсов;

рациональное использование невозобновимых природных ресурсов;

расширенное использование вторичных ресурсов, утилизация, обезвреживание и захоронение отходов;

совершенствование управления в области охраны окружающей среды, природопользования, предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций;

совершенствование технологии и разработка ассортимента продуктов со специальными свойствами.

В целях создания условий, позволяющих реализовать конституционное право граждан на жизнь в благоприятной окружающей среде, одной из важнейших является задача улучшения качества продуктов питания, особенно мясных, важность и дефицит которых в рационе известны.

Большую роль в формировании стратегии производства экологически чистых продуктов играет экологическое воспитание и образование населения, особенно занятого в сфере производства пищевых продуктов.

Технологические процессы при производстве мясных, молочных и рыбных продуктов, как правило, преследуют цели производства конкурентоспособного, вкусного, ароматного, биологически ценного продукта, отвечающего высокому спросу потребителя, а главное, безвредного.

Однако понятия «вредность» и «безвредность» довольно относительны. Порой обычные и даже незаменимые компоненты мясной и молочной пищи в определенных условиях могут быть небезразличны для организма, и наоборот, многие токсичные, ядовитые вещества могут использоваться, например, в технологических целях и т. д.

Обобщенные данные, характеризующие пищевое сырье и продукты для питания человека с позиций их достоинств и недостатков приведены в табл. 103.

103. Пищевые достоинства и недостатки основных продуктов питания животного происхождения

Продукт питания	Полезные свойства	Недостатки
Цельное молоко	Полноценная пища. Источник высококачественного белка и кальция, богато витаминами группы В (B_2, B_6, B_{12}), фосфором, цинком. Содержит никотиновую кислоту, йод, витамин А	Содержит много жира. Непастеризованным молоком можно отравиться. Может содержать токсины из окружающей среды

Продукт питания	Полезные свойства	Недостатки
Сухое молоко	Содержит все питательные вещества цельного молока, за исключением тиамина и витамина B_{12}	Может содержать соли тяжелых металлов, нитратов, радионуклидов в больших количествах, чем цельное молоко
Обезжиренное молоко	Не содержит жира, сохраняя все достоинства цельного молока	Не содержит жирорастворимых витаминов, но может содержать в большой концентрации токсичные элементы
Сливочное масло	Натуральный продукт, легкоусвояемый, делает пищу вкуснее, содержит витамины A и D	Высокое содержание насыщенных жирных кислот и холестерина; может содержать радионуклиды
Сыр	Богат белками и кальцием; содержит большое количество витамина B_{12}; помогает бороться с кариесом	Большое количество насыщенных жирных кислот; может провоцировать мигрень и аллергические реакции. В экологически напряженных зонах не рекомендуется детям и пожилым людям
Сметана, творог	Натуральные продукты, богатые белками, витаминами, кальцием, свойственными молочным продуктам; содержат молочнокислые бактерии — антагонисты гнилостных. Самые экологически чистые молочные продукты, содержащие минимальное количество вредных природных и техногенных веществ. Полезны детям и пожилым людям	Обезжиренный творог может содержать значительное количество связанных с белком токсичных элементов, включая тяжелые металлы и радионуклиды
Телятина	Хороший источник белка и витамина B_{12}; содержит цинк, никотиновую кислоту, имеет в 2 раза меньше жира и калорий, чем говядина при том же количестве минеральных веществ и витаминов. Телятина высшего качества должна иметь бледно-розовый цвет с легким сероватым оттенком; практически не содержит вредных для здоровья веществ	Мясо телят, находящихся на молочном вскармливании, бледно и анемично
Баранина	Богата белком, является прекрасным источником большинства витаминов группы B; содержит цинк и железо. Наиболее полезна молодая баранина с мелкозернистой розовато-коричневой мякотью и белым жиром	Жирные куски слишком калорийны, содержат значительное количество жирных кислот (особенно в мясе взрослых животных), могут вызвать повышение уровня холестерина в крови, не считается диетическим мясом, так как повышает нагрузку на печень и почки и увеличивает вымывание из организма минеральных веществ
Свинина	Прекрасный источник белков и витаминов группы B, полезный исто-	В солено-копченых изделиях много соли и нитритов; при

Продолжение

Продукт питания	Полезные свойства	Недостатки
	чник цинка. В постной свинине меньше жира, чем в говядине, молодой баранине и даже курином мясе без кожицы, совместима со здоровым питанием при достаточном обезжиривании и запекании. Более чиста в экологическом плане	недостаточной кулинарной обработке существует риск заражения трихинеллезом. В копченых изделиях возможно содержание канцерогенов
Субпродукты	Источники высококачественных белков, витаминов, микроэлементов	Многие из них содержат значительное количество холестерина и обладают способностью накапливать чрезмерное количество витаминов (витамин А в печени белых медведей и тюленей) и некоторых токсических веществ, опасных для здоровья (почки, легкое, печень, желудки и др.)
Рыбы пресноводные	Общепризнаны по специфическим вкусовым достоинствам, прекрасные источники полноценного белка, жиров, витаминов, а также микроэлементов. Ненасыщенные жирные кислоты рыбы очень полезны, предотвращают инсульт, болезни сердца, нервной системы	Могут содержать кадмий, свинец, ртуть, пестициды и другие загрязнители природной среды; опасны из-за большого количества мелких косточек, бывают ядовиты в период нереста (чаще всего икра)
Морские рыбы	Кроме вышеуказанных достоинств содержат иод, необходимый для функционирования щитовидной железы, а жирные кислоты уменьшают риск образования тромбов в сосудах, способствуют улучшению кровотока в мелких кровеносных сосудах. Благодаря большому количеству витамина D жирные сорта рыб способствуют сохранению зрения и улучшению работы мозга	Внутренние органы отдельных рыб могут быть ядовиты, а сырая рыба может содержать гельминты и их личинки. В копченой рыбе возможны канцерогены
Яйца куриные	Отличный источник белков, минеральных солей и витамина B_{12}, популярны в качестве продукта питания во всем мире благодаря химическому составу. Рекомендуются для употребления детям и пожилым людям в малых количествах	Часто выступают в качестве аллергена, содержат высокое количество холестерина и являются возможными распространителями сальмонеллеза (при плохой обработке)

На безопасность употребляемых в пищу основных продуктов питания животного происхождения влияют не только химический состав сырья, но и технологические факторы при его переработке.

Так, важным оказалась организация правильного подбора рационов кормления скота в период откорма и завершающей стадии перед забоем. Силосно-корнеплодное питание в сочетании с чистой водой позволило снизить остаточное количество вредных ве-

ществ в мясе (исследованном после забоя) в 2,5 раза по сравнению с контрольной партией.

В экстремальных ситуациях уместно перемещение скота из загрязненных территорий на чистые в сочетании с дополнительным предубойным отдыхом и профилактическим содержанием перед забоем.

Для уменьшения попадания в органы и ткани животных вредных веществ уместен постоянный контроль за качеством воды, подаваемой для водопоя. В зонах повышенной опасности необходимо использовать исключительно централизованное водообеспечение, контролируемое соответствующими санитарно-эпидемиологическими службами.

Так как попадание токсичных веществ в значительной мере происходит в процессе кормления и водопоя, а накопление токсикантов наблюдается в большей степени во внутренних органах животного, важным является процесс ускорения технологии переработки скота в мясожировых цехах, сокращение продолжительности контакта содержимого желудочно-кишечного тракта с органами пищеварительной системы, что можно достигнуть высоким уровнем автоматизации производственных процессов.

Установлено, что накопление токсикантов неодинаково в зависимости от анатомического участка туши. Учитывая базу данных по накоплению токсичных веществ в органах и тканях животного, необходимо внести отдельные корректировки в установившиеся технологии переработки мясного сырья, в частности при его разделке. Реализация разработанных рекомендаций позволит обеспечить население экологически чистым питанием и рационально использовать дефицитное и высокоценное мясное сырье.

При переработке рыбы разделка также играет большую роль, поскольку токсиканты депонируются в органах по-разному.

Поскольку производственные воды и отходы являются важнейшими загрязнителями почв, воздуха, вод, следует внедрить соответствующие системы очистки и максимального использования ресурсов с получением полезной продукции. В настоящее время установлена защитная роль ряда химических веществ в организме, а также роль сбалансированности химического состава пищевых продуктов в поддержании здоровья человека. В связи с этим налажена индустрия пищевых и биологически активных добавок с известными функциями и свойствами.

11.4. АНАЛИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Химический анализ любого пищевого продукта — сложная аналитическая задача. Сложность и индивидуальность состава, многокомпонентность пищевого сырья и продуктов являются

главными причинами затруднений при их исследовании. Своеобразие состава и форм определяемых компонентов в этих продуктах осложняет и пробоподготовку, которая обычно значительно удлиняет процесс аналитических исследований. Наиболее перспективными и информативными методами исследования являются:

газовая хроматография;
высокоэффективная жидкостная хроматография;
атомно-эмиссионная спектрометрия;
масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
атомно-абсорбционная спектрометрия;
лазерная спектроскопия;
рентгенофлуоресцентная спектроскопия;
хромато-масс-спектрометрия;
спектрофотометрия;
электрохимические методы анализа;
биохимические методы;
методы разделения и концентрирования и др.

Большинство методов анализа проб продукции животного происхождения на содержание в них основных загрязнителей (контаминантов) химической природы можно разделить на четыре типа: 1) наиболее точные и сложные методы, которые могут использоваться только в исследовательских лабораториях; 2) арбитражные методы, которые требуют весьма сложного оборудования, но могут быть использованы на производстве (например, атомно-абсорбционный анализ); 3) альтернативные методы (для текущих анализов), которые не требуют сложного оборудования, но по точности не уступают методам второго типа (колориметрические, полярографические); 4) все остальные методы.

Выбору метода анализа предшествует и изучение его ограничений, и установление возможностей ответа на поставленный вопрос. В связи с этим можно сформулировать основные требования, предъявляемые к количественному определению основных загрязнителей:

содержание химических загрязнителей в продуктах животного происхождения характеризуются величинами порядка нескольких миллиграммов на 1 кг продукта, т. е. микроколичествами. В то же время могут наблюдаться довольно большие колебания. В связи с этим метод анализа должен быть воспроизводимым, селективным и надежным при определении весьма низких концентраций;

метод анализа должен быть приспособлен к массовому применению, т. е. быть широко доступным как в смысле овладения им, так и в отношении необходимых реактивов, оборудования и приборов, а также по затратам труда;

метод должен быть экспрессным.

В настоящее время имеется комплекс нормативных документов, устанавливающих методы определения токсичных микроэле-

ментов (меди, цинка, кадмия, ртути, свинца, мышьяка и железа), пестицидов, микотоксинов, нитрозаминов, радионуклидов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие вещества называются контаминантами? 2. Дайте перечень чужеродных веществ пищи. 3. Какие вещества относятся к вкусовым, ароматическим и красителям? 4. Какова химическая природа красителей? 5. Каково биологическое действие органических кислот? 6. Какое практическое значение имеют органические кислоты в питании и технологии пищевых продуктов? 7. Какие вещества придают цвет растительному сырью и продуктам? 8. Каковы источники радионуклидов в пищевом сырье и продуктах? 9. Каковы биологическое действие пестицидов и источники пестицидов в пищевом сырье и продуктах? 10. Приведите путь основных загрязнений через трофические цепи в случае нитратов, нитритов, гормонов, антибиотиков. 11. Что служит источником радионуклидов в пищевом сырье и продуктах? Какие радионуклиды наиболее опасны? 12. Какова роль хлорорганических соединений в пищевом сырье? 13. Какие вещества относят к защитным в питании? 14. Какова биологическая роль защитных веществ пищи? 15. Каковы факторы алиментарной коррекции здоровья человека? 16. Какие методы наиболее приемлемы в анализе химических токсикантов пищевого сырья и продуктов? 17. Какие методы предпочтительнее в анализе химических токсикантов и почему? 18. Какие технологические факторы могут обеспечить безвредность пищевых продуктов?

ГЛАВА 12

ПИЩЕВЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ

●

Пищевые и биологически активные добавки — химические вещества и природные соединения, которые специально вносят в пищевые системы для решения конкретных технологических задач, а в случае биологически активных добавок — для обогащения пищевых продуктов и алиментарной профилактики и коррекции здоровья человека. В последнем случае они используются и как самостоятельные продукты — биологически активные добавки к пище (БАД).

Согласно требованиям безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов под термином «пищевые добавки» подразумевают природные или синтезированные вещества, соединения, преднамеренно вводимые в пищевые продукты с целью их сохранения и (или) придания им заданных свойств. Они используются в пищевых системах на разных стадиях технологического процесса в зависимости от особенностей технологии, специфики основного сырья, характера и назначения конечного продукта. С их помощью достигают нужный или улучшенный уровень качества пищевых систем и продуктов путем решения технологических задач, связанных с усовершенствованием технологии (например, интенсификации технологических процессов или сокращения производственного цикла за счет исключения одной или нескольких операций без ухудшения качества продукта); получения продуктов специализированного назначения; сохранения или придания пищевым продуктам необходимых (новых) свойств; повышения стабильности пищевых систем; улучшения органолептических свойств.

В «Основных принципах по использованию пищевых добавок», опубликованных комиссией Кодекс Алиментариус — постоянным органом ФАО/ВОЗ, указано, что применение пищевых добавок оправдано лишь в случаях, если оно преследует цели:

сохранение природных качеств пищевого продукта. Преднамеренное снижение питательных свойств продукта допустимо в том случае, если значение продукта в питании несущественно;

введение необходимых компонентов при изготовлении специализированных диетических продуктов;

увеличение стабильности при хранении или улучшение органолептических свойств пищевого продукта при условии, что это не

меняет характера, сущности и качества пищевого продукта и не вводит в заблуждение потребителя;

усовершенствование технологических процессов, связанных с подготовкой, переработкой, изготовлением, фасовкой, транспортировкой, хранением пищевых продуктов при условии, что добавка не будет маскировать порчу сырья.

К пищевым добавкам не относят, как правило, соединения, повышающие биологическую ценность продуктов питания (витамины, аминокислоты, микро- и макроэлементы и т. д.), а также чужеродные вещества сырья и продуктов — контаминанты, попадающие из окружающей среды.

В связи с тенденцией производства функциональных продуктов питания, которые являются не только источниками энергетических и пластических материалов для организма, но и влияют на функции отдельных органов или организма в целом, в отдельную группу вынесены соединения и природные вещества, обладающие биологическим действием на организм человека.

По мере расшифровки химического состава продовольственного сырья и пищевых продуктов и выявления корреляционной зависимости между содержанием в них отдельных микронутриентов и биологически активных веществ, а также состояния здоровья населения был сформулирован новый взгляд на пищу как средство профилактики и лечения заболеваний. В то же время последние успехи в биохимии, клеточной биологии, физиологии и патологии подтвердили гипотезу о том, что пища также контролирует и моделирует различные функции в организме и, как следствие, участвует в поддержании здоровья и снижении риска возникновения ряда заболеваний.

Согласно признанному определению к *функциональным пищевым продуктам* относится любой модифицированный пищевой продукт, содержащий помимо традиционных для него питательных веществ пищевой ингредиент, который может оказывать благотворное влияние на здоровье человека. Кроме классических, хорошо известных продуктов (природные злаки, молочные продукты, растительные жиры, натуральные соки и напитки) к разряду функциональных относятся также продукты с содержанием в их составе одного или несколько классов ингредиентов, идентифицированных как имеющие выгодный потенциал для здоровья на основе имеющихся научных доказательств, — это, например, пищевые волокна, олигосахариды, изопреноиды, витамины, холины, молочнокислые бактерии, минералы, полиненасыщенные жирные кислоты, фитосоединения, антиоксиданты.

По мнению специалистов (Москва, ВНИИМП, 2001), 1) функциональный продукт должен производиться в традиционной технологической и товарной форме (а не в капсулах, таблетках или порошках), к тому же полученной из природных ингредиентов; 2) входить в каждодневный рацион питания человека; 3) регули-

ровать определенные процессы в организме, например стимулировать активность иммунных реакций, предотвращать развитие определенных заболеваний, контролировать физиологические процессы в организме и т. д. Потребительские свойства функциональных продуктов формируются из следующих составляющих показателей: пищевая ценность, вкусовые качества и положительное физиологическое действие. Исходя из определения, к функциональным можно отнести практически большинство натуральных пищевых продуктов, обогащенных эссенциальными факторами питания. При этом функциональные ингредиенты должны:

быть полезными для здоровья человека;
быть безопасными в питании;
не снижать пищевой ценности продукта;
быть натуральными;
употребляться перорально.

В настоящее время определились два основных пути создания функциональных продуктов: 1) рациональное сочетание и использование природных сырьевых ресурсов; 2) создание биологически активных добавок, представляющих собой концентрированные формы (в той или иной степени чистоты) эссенциальных микронутриентов или их сочетаний с известным уровнем концентраций для поддержания и коррекции биологических функций организма на микро- и макроуровнях (клетка → ткань → орган → → организм).

В условиях нехватки и нестабильности пищевых ресурсов, экологической напряженности и не вполне удовлетворительных социально-экономических условий проживания населения можно достичь стабильного и постоянно действующего фактора здоровья через питание двумя путями: 1) целенаправленным использованием природных ресурсов; 2) созданием биологически активных добавок (БАД) к пище или использованием их в составе пищевых систем для обогащения биологически активными веществами. По понятным причинам последнее имеет первостепенное значение, так как связано с производством продуктов массового потребления как средством повсеместной и каждодневной алиментарной профилактики и коррекции здоровья человека.

12.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК

Пищевые добавки используются человечеством на протяжении многих веков, но особенно широкое их применение началось в конце XIX в. и достигло максимума во всех странах мира в наши дни. История пищевых добавок уходит в Древний Египет (около 1600 г. до н. э.) и связана с применением поваренной соли, а во времена Средневековья к ней добавилась селитра, которая в смеси

с солью стала использоваться при посоле мяса. Этот процесс актуален и в наше время. (Современная технология посола мяса включает использование нитрита натрия или калия.) К исторически давним добавкам следует отнести специи (перец, гвоздику, мускатный орех, корицу, имбирь и др.), массовое использование которых известно со времен Римской Империи и Средневековья. Список исторически известных пищевых добавок можно продолжить: мед как заменитель сахара, экстракты природных растений в подкрашивании фруктовых и овощных соков и т. д.

В настоящее время известно более 500 видов различных добавок; с учетом их комбинаций при создании полифункциональных пищевых добавок их число значительно возрастает. Очевидно, теоретическое и практическое значение имеет систематизация и классификация пищевых добавок.

В зависимости от источника пищевые добавки подразделяются на:

природные пищевые добавки;

пищевые добавки, полученные искусственным путем из натуральных объектов (модифицированные);

синтетические пищевые добавки — аналоги природных соединений;

синтетические добавки, не имеющие аналогов.

По технологическим функциям пищевые добавки классифицируют следующим образом:

1. Обеспечивающие и улучшающие внешний вид
   - 1.1. Пищевые красители
   - 1.2. Цветорегулирующие материалы (агенты)
   - 1.3. Улучшители консистенции
     - 1.3.1. Загустители, студне- и желеобразователи
     - 1.3.2. Пищевые поверхностно-активные вещества
     - 1.3.3. Стабилизаторы физического состояния
     - 1.3.4. Разрыхлители
     - 1.3.5. Пенообразователи
2. Обеспечивающие необходимые органолептические свойства продуктов
   - 2.1. Ароматизаторы
   - 2.2. Вкусоформирующие вещества
     - 2.2.1. Подсластители
     - 2.2.2. Пряности
     - 2.2.3. Пищевые кислоты
     - 2.2.4. Подщелачивающие вещества
     - 2.2.5. Соленые вещества
3. Предотвращающие микробную и окислительную порчу продуктов
   - 3.1. Консерванты
   - 3.2. Антибиотики
   - 3.3. Антиоксиданты

4. Необходимые в технологическом процессе производства продуктов питания

4.1. Ускорители технологического процесса

4.2. Фиксаторы (например, миоглобина)

Обобщение опыта различных отраслей пищевой промышленности позволяет сформулировать следующие причины широкого внедрения пищевых добавок в технологию производителями продуктов питания:

современные методы торговли, включающие перевоз продуктов питания, в том числе скоропортящихся и быстро черствеющих, на большие расстояния, что вызвало необходимость применения добавок, увеличивающих сроки хранения;

быстро изменяющиеся индивидуальные требования современного потребителя к продуктам питания в отношении вкуса, привлекательного внешнего вида, невысокой стоимости, удобства использования; удовлетворение таких потребностей легко осуществляется при помощи, например, ароматизаторов, красителей и т. п.;

создание новых видов пищи, отвечающей современным требованиям науки о питании (низкокалорийные продукты, аналоги мясных, молочных и рыбных продуктов), что связано с применением пищевых добавок, регулирующих консистенцию пищевых продуктов;

совершенствование технологии получения традиционных и новых продуктов питания.

Европейским союзом разработана рациональная система цифровой кодификации пищевых добавок. Она включена в кодекс ФАО/ВОЗ для пищевых продуктов (Codex Alimentarius, Ed. 2, V. 1) как международная цифровая система кодификации пищевых добавок (International Numbering Sistem — INS). Каждой пищевой добавке присвоен цифровой трех- или четырехзначный номер (в Европе с предшествующей ему буквой Е). Эти номера (коды) комбинируют с названиями функциональных классов, отражающих группу пищевых добавок по технологическим функциям (подклассам).

Букву Е специалисты отождествляют как со словом Европа, так и со словами Essbar/Edible, что в переводе на русский соответственно с немецкого и английского означает «съедобный». Буква Е в сочетании с трехзначным номером является синонимом и частью сложного наименования конкретного химического вещества, являющегося пищевой добавкой. Присвоение конкретному веществу статуса пищевой добавки и трехзначного идентификационного номера Е имеет четкое толкование, подразумевающее, что:

данное конкретное вещество проверено на безопасность;

вещество может быть применено (рекомендовано) в рамках его установленной безопасности и технологической необходимости (при условии, что применение этого вещества не введет потреби-

теля в заблуждение относительно типа и состава пищевого продукта, в который оно внесено);

для данного вещества установлены критерии чистоты, необходимые для достижения определенного уровня качества продуктов питания.

Таким образом, разрешенные пищевые добавки, имеющие идентификационный номер, обладают определенными свойствами.

Качество пищевых добавок определяется совокупностью характеристик, обусловливающих технологические свойства и безопасность пищевых добавок.

После некоторых Е-номеров (буква Е в сочетании с трехзначным номером) стоят строчные буквы, например, Е160а означает каротины; Е472а — эфиры моно- и диглицеридов уксусной и жирных кислот и т. д. В этих случаях речь идет о классификационном подразделении пищевой добавки. Строчные буквы являются неотъемлемой и обязательной частью Е-номера. В отдельных случаях после Е-номеров стоят римские цифры, которые уточняют различия в спецификации добавок одной группы (например, Е450i — дигидропирофосфат натрия) и не являются обязательной частью номера и обозначения.

Наличие пищевых добавок в продуктах должно фиксироваться на этикетке, при этом пищевая добавка может обозначаться как индивидуальное вещество или как представитель функционального класса в сочетании с Е-номером, например, *бензоат натрия* или *консервант Е211.*

Согласно предложенной системе цифровой кодификации классификация пищевых добавок в соответствии с назначением выглядит следующим образом (основные группы):

Е100—Е199 — красители;
Е200 и далее — консерванты;
Е300 и далее — антиокислители (антиоксиданты);
Е400 и далее — стабилизаторы консистенции;
Е450 и далее, Е1000 — эмульгаторы;
Е500 и далее — регуляторы кислотности, разрыхлители;
Е600 и далее — усилители вкуса и аромата;
Е700—Е800 — запасные индексы для другой возможной информации;
Е900 и далее — глазирующие агенты, улучшители хлеба.

Многие пищевые добавки, включенные в этот список, имеют комплексные технологические функции, которые проявляются в зависимости от особенностей пищевой системы. Например, добавка Е339 (фосфаты натрия) может проявлять свойства регулятора кислотности, эмульгатора, стабилизатора, комплексообразователя и водоудерживающего агента.

Основные функциональные классы пищевых добавок представлены в табл. 104.

104. Классификация пищевых добавок в зависимости от их назначения

Функциональные классы (для целей маркировки)	Подклассы (технологические функции)	Назначение
1. Кислоты	Кислотообразователи	Повышают кислотность и (или) придают кислый вкус пище
2. Регуляторы кислотности	Кислоты, щелочи, основания, буферы, регуляторы pH	Изменяют или регулируют кислотность или щелочность пищевого продукта
3. Вещества, препятствующие слеживанию и комкованию	Добавки, препятствующие затвердению; вещества, уменьшающие липкость, высушивающие добавки, присыпки; разделяющие вещества	Снижают слипание частиц пищевого продукта
4. Пеногасители	Пеногасящие вещества	Предупреждают или снижают образование пены
5. Антиокислители	Антиокислители, синергисты антиокислителей, комплексообразователи	Увеличивают срок хранения продуктов, защищая от порчи, вызванной окислением, например, от прогоркания жиров или изменения цвета
6. Наполнители	Наполнители	Вещества, иные, чем вода или воздух, которые увеличивают объем продукта, не влияя на его энергетическую ценность
7. Красители	Красители	Усиливают или восстанавливают цвет продукта
8. Вещества, способствующие сохранению окраски	Фиксаторы окраски, стабилизаторы окраски	Стабилизируют, сохраняют или усиливают окраску продукта
9. Эмульгаторы	Эмульгаторы, мягчители, рассеивающие добавки, поверхностно-активные добавки, смачивающие вещества	Образуют или поддерживают однородную смесь нескольких несмешиваемых фаз, таких, как масло и вода, в пищевых продуктах
10. Эмульгирующие соли	Солеплавители, комплексообразователи	Взаимодействуют с белками сыров с целью предупреждения отделения жира при изготовлении плавленых сыров
11. Уплотнители (растительных тканей)	Уплотнители	Делают или сохраняют ткани фруктов и овощей плотными и свежими, взаимодействуют с агентами желирования для образования или укрепления геля
12. Усилители вкуса и аромата	Усилители вкуса, модификаторы вкуса; добавки, способствующие развариванию	Усиливают природный вкус и (или) запах пищевых продуктов
13. Вещества для обработки муки	Отбеливающие добавки, улучшители теста и муки	Улучшают хлебопекарные качества и цвет муки

Продолжение

Функциональные классы (для целей маркировки)	Подклассы (технологические функции)	Назначение
14. Пенообразователи	Сбивающие добавки, аэрирующие добавки	Создают условия для равномерной диффузии газообразной фазы в жидкие и твердые пищевые продукты
15. Гелеобразователи	Гелеобразователи	Текстурируют пищу путем образования геля
16. Глазирователи	Пленкообразователи, полирующие вещества	Вещества, которые при смазывании ими наружной поверхности продукта придают ему блестящий вид или образуют защитный слой
17. Влагоудерживающие агенты	Добавки, удерживающие влагу (воду); смачивающие добавки	Предохраняют пищу от высыхания в атмосфере низкой влажности
18. Консерванты	Противомикробные и противогрибковые добавки, добавки для борьбы с бактериофагами, химические стерилизующие добавки при созревании вин, дезинфектанты	Увеличивают срок хранения продуктов, защищая от порчи, вызванной микроорганизмами
19. Пропелленты	Пропелленты	Газ, иной, чем воздух, выталкивающий продукт из контейнера
20. Разрыхлители	Разрыхлители, вещества способствующие жизнедеятельности дрожжей	Вещества или смеси веществ, которые высвобождают газ и увеличивают таким образом объем теста
21. Стабилизаторы	Связующие вещества, уплотнители, водоудерживающие вещества, стабилизаторы пены	Позволяют сохранить однородную смесь двух или более несмешиваемых веществ в пищевом продукте или готовой пище
22. Подсластители	Подсластители, искусственные подсластители	Вещества несахарной природы, которые придают пищевым продуктам и готовой пище сладкий вкус
23. Загустители	Загустители, текстураторы	Повышают вязкость пищевых продуктов

За последнее десятилетие в мире технологий пищевых продуктов накопился огромный опыт применения пищевых добавок, что нашло отражение в совершенствовании традиционных технологий производства, реализации принципиально новых подходов, включая аппаратурное оформление, потребительские формы и разнообразие ассортимента.

Так называемые «технологические пищевые добавки» можно отнести к разным классам и группам. При этом необходимо учитывать, что классификация пищевых добавок связана прежде все-

го с функцией в технологическом процессе, которая, в свою очередь, зависит от химической структуры основного вещества или веществ, входящих в состав добавки.

Можно констатировать, что пищевые технологические добавки нашли широкое применение для

ускорения технологических процессов (ферментные препараты, химические катализаторы отдельных технологических процессов и т. д.);

регулирования и улучшения текстуры пищевых систем и готовых продуктов (эмульгаторы, гелеобразователи, стабилизаторы и т. д.);

предотвращения комкования и слеживания продуктов;

улучшения качества пищевого сырья и продуктов (отбеливатели муки, дезодорирующие вещества, фиксаторы);

улучшения внешнего вида продуктов (полирующие вещества);

совершенствования экстракции (новые виды экстрагирующих веществ);

решения самостоятельных технологических вопросов при производстве отдельных видов пищевых продуктов.

К особой группе пищевых добавок следует отнести *белковые полупродукты*, применение которых особенно актуально для перерабатывающих животноводческую продукцию отраслей промышленности, особенно мясоперерабатывающей. Нехватка сырьевых ресурсов за счет сокращения поголовья скота и птицы, с одной стороны, и необходимость наличия полноценных животных белков в рационах питания — с другой, ставит проблему обеспечения белковой полноценности питания. Результаты научных изысканий и опыт работы предприятий показали, что эта задача может быть успешно разрешена путем привлечения нетрадиционных ресурсов (например, растений и микроорганизмов), а также рационального использования и разработки белковых препаратов на основе вторичного, малоиспользуемого сырья и отходов переработки сырья животного происхождения. Интерес к этим объектам как источникам белков связан с недефицитностью и распространением большинства белоксодержащих растений (масличные, зерновые, бобовые культуры) и значительными объемами белоксодержащих отходов, формирующихся при переработке скота, птицы, мяса, молока и т. д.

Белковые препараты достаточно многообразны. В зависимости от источника они разделяются на препараты (добавки) растительного и животного происхождения и микробные. В зависимости от концентрации белка это может быть исходный продукт (например, мука, кровь убойных животных, сыворотка молока и т. д.), в котором концентрация белка приближена к природной; концентрат (содержание белков не менее 60 %) и изолят (содержание белков не менее 90 %). Следует отметить, что данное разделение внедрено в практику особенно в отношении растительных белков.

Кроме того, известное многообразие форм пищевых белковых продуктов условно разделяют на две группы: 1) продукты, основанные на использовании белков различного происхождения с нативными свойствами; 2) продукты, основанные на белках с модифицированной молекулярной массой (текстураты, гидролизаты, ферментированные и т. д.).

Почти во всех странах, где достаточно развита мясная индустрия, большое внимание привлекает новый источник белка на основе растений. В настоящее время такие продукты прочно утвердились на рынке и доказали целесообразность применения не только как повышающие выход, стимулирующие эмульгирующую способность и стабильность эмульсий, но и как компонент для получения комбинированных белковых систем с максимально приближающейся к мясному сырью биологической ценностью.

Другими словами, белковые препараты выступают не только как функционально-технологические пищевые добавки, но и как разбавители основного сырья, главным образом мясного. Популярность таких добавок связана с возможностью стабилизировать качество, реализовать широкий ассортимент продуктов, снизить себестоимость готовых продуктов.

На современном рынке белковых добавок появились белковые препараты из сырья животного происхождения, которые обладают *полифункциональным* действием на мясные пищевые системы. Среди них наиболее популярны препараты животного белка, основное содержание которых — белок соединительнотканного происхождения — коллаген. Его выделяют из свиной шкурки, жилок, хрящей — отходов переработки мяса. Он одновременно обогащает продукт физиологически активными веществами, выступает как структурирующий компонент, повышает выход продукта. Белковые препараты из крови сельскохозяйственных животных дополнительно маскируют и улучшают цвет мясопродуктов. Полученные белковые препараты молочного происхождения — хорошие эмульгаторы, улучшители вкуса и консистенции. Белковые продукты из мелкой рыбы используются для изготовления пищевых волокон, структурированных продуктов, имитирующих мясо сельскохозяйственных животных.

Индустрия пищевых добавок стремительно развивается. Новым шагом на пути их производства является разработка полифункциональных смесей и премиксов, которые имеют в своем составе дозированное *сочетание функциональных ингредиентов*. Весьма положительным моментом является разработка и внедрение очищенных форм ароматизирующих и вкусовых веществ, например различных экстрактов пряностей.

Вместе с тем следует отметить явное отставание в отечественном производстве пищевых добавок, что приводит к формированию рынка этих продуктов практически за счет импортного производства.



Рис. 202. Схема разработки технологии подбора и применения новой пищевой добавки

При работе с конкретными добавками большое значение имеет их подбор. Эффективность применения пищевых добавок зависит от особенности состава и химического строения компонентов сырья и активного начала добавок, характера их действия, технологии, оборудования и других факторов. В общем виде технология подбора (по А. П. Нечаеву) и применения пищевой добавки может быть представлена в виде схемы, приведенной на рис. 202. Разумеется, эта схема должна адаптироваться к конкретным применениям. В любом случае главное значение имеют особенности пище-

вых систем, в которые вносится пищевая добавка, правильное определение этапа и способа ее внесения, оценка эффективности ее использования, включая технологическую и экологическую.

12.2. БИОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК

Вопрос о применении пищевых добавок в продуктах питания неразрывно связан с изучением их токсичности, под которой обычно понимается способность веществ наносить вред организму. В то же время любое химическое вещество в определенных условиях может быть токсичным, обладающим мутирующим эффектом. Поэтому уместно говорить о безвредности, под которой следует понимать не только отсутствие каких-либо токсических проявлений, но и отсутствие отдаленных последствий: канцерогенных и коканцерогенных свойствах (способность вызывать развитие злокачественных опухолей), а также мутационных, тератогенных, гонадотоксических (способность вызывать мутации, уродства) и других свойств, влияющих на потомство. В связи с этим к пищевым добавкам предъявляются достаточно строгие требования.

Понятие безвредности вещества, применяемого в качестве пищевой добавки, связано со способом его применения. Решающее значение здесь имеет суточное количество вещества, поступающего в организм, и другие факторы. При этом следует учитывать, что взрослые люди, дети, пожилые и старики, беременные и кормящие женщины имеют различный уровень защитных сил, и поэтому проблема применения пищевых добавок приобретает еще большее гигиеническое значение. Не менее важное значение имеет возможное взаимодействие пищевых добавок с вредными химическими веществами, попадающими в организм человека из окружающей среды, а также с компонентами сырья.

Для гигиенической регламентации чужеродных веществ на основе токсикологических критериев международными организациями ООН, ВОЗ, ФАО и др., а также органами здравоохранения отдельных государств приняты следующие базисные (основные) показатели:

ПДК — предельно допустимая концентрация (мг/кг) вещества в атмосфере, воде и (или) продуктах питания с точки зрения безопасности для здоровья человека, соответствующая установленному законом для каждого конкретного чужеродного (вредного) вещества предельно допустимому количеству, которое при ежедневном воздействии в течение сколь угодно длительного времени не сможет вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований, в жизни настоящего и последующих поколений;

ДСД — допустимая суточная доза (мг на кг массы тела) вещества, ежедневное поступление которого не оказывает негативного влияния на здоровье человека в течение всей жизни;

ДСП — допустимое суточное потребление (мг/сут) вещества, определяемое умножением ДСД на величину средней массы тела (60 кг) и соответствующее количеству, которое человек может потреблять ежедневно в течение жизни без риска для здоровья.

Допустимое суточное потребление является центральным показателем для обеспечения безопасности пищевых добавок в течение последних 30 лет. ДСП обычно выражается в виде цифрового диапазона от 0 до X [(мг/кг)/сут]. Значение X выводится на основе оценки данных о токсичности и использовании приемлемого фактора безвредности. В случае отдельных пищевых добавок, практически не обладающих токсическим действием, их применение в продуктах питания будет ограничиваться биологическим действием, уровнем технологического эффекта (например, заданным повышением вязкости для загустителя), и их максимально допустимое потребление не будет связано с вопросом об их безвредности. В этих условиях нет необходимости рассчитывать ДСП, и в сопроводительных документах к таким пищевым добавкам фиксируется «ДСП не указано», что в отдельных случаях неверно истолковывают как проблемы с базой данных.

Все пищевые добавки, которые используются в странах Европейского союза, внесены в список разрешенных добавок. Пищевые добавки, которые не получили официального одобрения и не внесены в указанный список, например из-за нерешенного вопроса о ее безвредности, не могут быть использованы в странах Европейского союза. Пищевые добавки, которые включены в список разрешенных, при появлении новых данных подвергаются пересмотру и могут быть уточнены национальными организациями.

При решении вопроса о безопасности пищевых добавок необходимо ответить на несколько вопросов:

какова опасность применения данного химического вещества для здоровья человека (опасность);

какова вероятность вредного влияния химического соединения на здоровье человека с учетом уровня его воздействия (риск);

какой уровень потребления пищевой добавки не будет опасным (уровень безопасности) для здоровья человека при ее систематическом потреблении в течение всей его жизни.

Изучение безвредности химического вещества начинается с определения любых возможных отрицательных биологических воздействий. Доза, которая используется при проведении исследований на животных, последовательно увеличивается, до тех пор пока не будет получен один из трех следующих результатов:

установлена токсичность соединения по отношению к определенной системе организма;

выявлено снижение массы тела, указывающее на неспецифическую токсичность или на возможные проблемы при всасывании нутриентов организмом;

доза пищевой добавки достигнет 5 % от общей массы рациона питания.

Схема последовательной оценки токсикологической безопасности пищевых добавок в общем виде представлена на рис. 203.

Детальное исследование безопасности пищевой добавки по всей приведенной выше схеме требуется не во всех случаях. Иногда решение может быть принято после анализа следующих данных:

химическая структура вещества;

прогнозируемое воздействие на организм человека;

присутствие в норме в организме человека;

использование в традиционных продуктах питания;

сведения о воздействии на организм человека, содержащиеся в литературе.

Пищевые добавки, спектр применения которых непрерывно расширяется, выполняют разнообразные функции в пищевой технологии и продуктах питания. Их использование возможно только после проверки их безопасности. Внесение пищевых добавок не должно увеличивать степень риска, возможного неблагоприятного действия продукта на здоровье потребителя, а также снижать

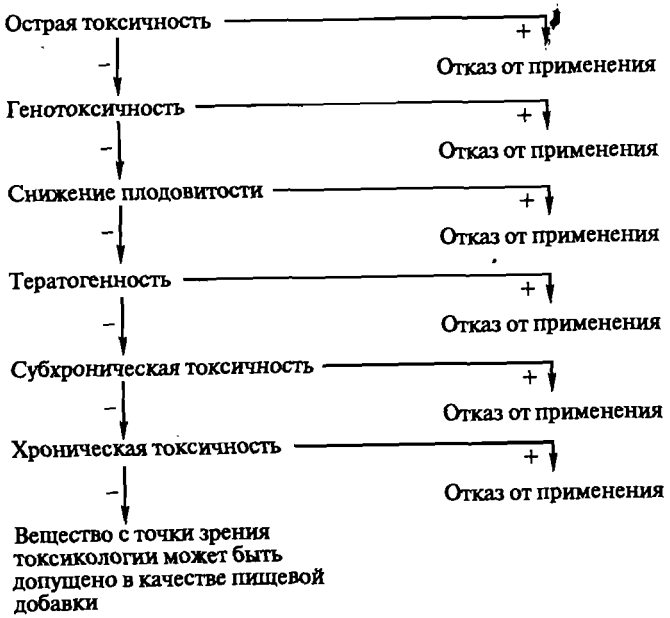


Рис. 203. Общая схема последовательности оценки токсикологической безопасности пищевых добавок:

«–» — отсутствие риска; «+» — имеются отрицательные результаты, которые могут проявиться и при использовании данного вещества в продуктах питания

его пищевую ценность (за исключением некоторых продуктов специального и диетического назначения).

Определение правильного соотношения между дозой и реакцией человека на нее помогает установить высокий коэффициент безопасности, который гарантирует, что применение пищевой добавки при соблюдении уровня ее потребления не опасно для здоровья человека.

В Российской Федерации возможно применение только тех пищевых добавок, которые имеют разрешение Госсанэпиднадзора России в пределах, приведенных в Санитарных правилах.

Пищевые добавки следует вносить в пищевые продукты в минимально необходимом для достижения технологического эффекта количестве, но не более установленных Санитарными правилами пределов.

В настоящее время на российский рынок хлынуло огромное количество синтетических, полусинтетических и натуральных добавок, подкрепленное мощной рекламной кампанией.

Следует признать, что зарубежные производители предупреждали об опасности для здоровья людей некоторых видов синтетических добавок под индексом Е. Так, например, добавки Е102, Е110, Е120, Е122, Е124, Е127 и некоторые другие опасны для здоровья человека, а Е131, Е142, Е210—217, Е239, Е330 — канцерогенны.

В тот же период были несправедливо исключены из рецептур колбас и мясных консервов, например, натуральные CO_2-экстракты из пряноароматического и лекарственного растительного сырья, которые прекрасно зарекомендовали себя в качестве пряной добавки в мясные продукты. CO_2-экстракты на сегодняшний день относятся к элитным пищевым добавкам как по технологии их производства, так и по составу. Однако на рынке пищевых добавок имеются запрещенные к применению в России (см. также табл. 105):

красители: Е103, Е107, Е121, Е123, Е125, Е127, Е128, Е154, Е155;

консервант Е240;

улучшители муки и хлеба Е924а, Е924b.

Как утверждают специалисты, единственный риск, связанный с разрешенными пищевыми добавками, заключается в возможной аллергии к ним.

Для потребителя в этом случае очень важна информация на этикетке товара, где наряду с классом вещества (консервант, краситель) должно значиться название добавки, ее Е-номер.

По данным исследования, проведенного среди аллергиков, у 10 % обследованных аллергию вызывала бытовая пыль, у 2 % — коровье молоко, у 0,4 % — ацетилсалициловая кислота и лишь у 0,06 % — пищевой краситель тартразин и у 0,05 % — консервант бензойная кислота.

По данным Испытательного центра полимерной обуви, медицинских и латексных изделий, товаров народного потребления, именно детские сорта жевательной резинки опасны для здоровья в отличие от сортов, предназначенных для взрослых («Дирол», «Стиморол», «Орбит» и др.). И эту опасность можно почувствовать на вкус: вредная жвачка более жесткая и, быстро теряя вкус, начинает горчить. Таким вкусом она обязана бутадиен-стирольному каучуку, используемому в качестве резиновой основы (обычно в развивающихся странах, но иногда и в цивилизованных государствах).

В России наличие бутадиен-стирольного каучука в пищевых продуктах не разрешено из-за того, что выделяющийся стирол раздражает слизистые оболочки, вызывает головную боль и, кроме того, может негативно влиять на нервную систему.

По данным сертификационного центра ВНИИ резиновых и латексных изделий, в выдаче гигиенического сертификата было отказано подавляющему большинству жевательных резинок для детей. Приведем подробный список этой продукции. Несмотря на отказ в сертификации, ее можно встретить на лотках и в ларьках. Это большой ассортимент жевательных резинок «Терминатор», «Рембо», «Дональд», «Хоккейная клюшка», «Прялка», «Супер», «Лимонное», «Колесо чудес», «Кукольные серии» и др.

На территории РФ запрещено использование пищевых добавок, указанных ниже.

Некоторые пищевые добавки, запрещенные к применению на территории РФ

E103	E107	E125	E127	E128	E140	E153	E154	E155	E160d
E160a	E166	E173	E174	E175	E180	E182	E209	E213	E214
E215	E216	E217	E218	E219	E225	E226	E227	E228	E230
E231	E232	E233	E237	E238	E241	E252	E263	E264	E281
E282	E283	E302	E303	E305	E308	E309	E310	E311	E312
E313	E314	E317	E318	E323	E324	E325	E328	E329	E343
E344	E345	E349	E350	E351	E352	E355	E356	E357	E359
E365	E366	E367	E368	E370	E375	E381	E384	E387	E388
E389	E390	E399	E403	E408	E409	E418	E419	E429	E430
E431	E432	E433	E434	E435	E436	E441	E442	E443	E444
E446	E462	E463	E465	E467	E474	E476	E477	E478	E479
E480	E482	E483	E484	E485	E486	E487	E488	E489	E491
E492	E493	E494	E495	E496	E505	E512	E519	E520	E521
E522	E523	E535	E537	E538	E541	E542	E550	E552	E554
E555	E556	E557	E559	E560	E574	E576	E577	E579	E580
E622	E623	E624	E625	E628	E629	E632	E633	E634	E635
E640	E641	E909	E910	E911	E913	E916	E917	E918	E919
E922	E923	E924	E924a	E924b	E925	E926	E929	E942	E943
E943a	E943b	E944	E945	E946	E957	E959	E1000	E1001	E1105
E1503	E1521								

Пищевые добавки, улучшающие внешний вид продуктов. Основной группой веществ, определяющих внешний вид продуктов питания, являются пищевые красители и вещества, способствующие сохранению окраски.

Потребитель давно привык к определенному цвету тех или иных продуктов питания, связывая с ним их вкус, степень готовности к употреблению, качество. Цвет пищевых продуктов, их внешняя привлекательность («товарный вид») играют большую роль в торговле, определении их стоимости, конкурентоспособности. Красители для улучшения и сохранения внешнего вида пищевых продуктов применялись издавна. Уже много столетий назад использовали для этого корни, листья и цветы растений и полученные из них выжимки и экстракты, а также продукты органического и минерального происхождения, хотя многие из них недостаточно устойчивы. Появившиеся в начале XX в. яркие и стойкие синтетические красители во многом вытеснили натуральные пигменты, применявшиеся ранее для окраски пищевых продуктов. Их появление остро поставило вопрос о безопасности и гигиенической оценке синтетических красителей и привело к возникновению ряда законодательных документов в этой области.

При реализации современных пищевых технологий, включающих различные виды тепловой обработки (кипячение, стерилизация, действие высоких температур и т. д.), продукты питания часто изменяют свою первоначальную, привычную для потребителя окраску, а иногда приобретают неэстетичный внешний вид, что делает их менее привлекательными, подавляют аппетит и отрицательно влияют на процесс пищеварения. Особенно сильно меняется цвет при консервировании овощей и фруктов. Как правило, это связано с превращением хлорофиллов в феофитин или с изменением цвета антоциановых красителей в результате изменения pH среды или образования комплексов с металлами. Поэтому в современных пищевых технологиях для окрашивания продуктов питания широко применяют пищевые красители (см. ниже) и вещества, способствующие их сохранению.

Пищевые красители — основная группа веществ, применяемых для окрашивания пищевых продуктов.

Согласно Директиве 94/36 Европейского парламента и ЕС пищевые красители классифицируют как химические синтетические вещества или природные соединения, которые придают или усиливают цвет пищевого продукта.

К пищевым добавкам — красителям *не относятся*:

пищевые продукты (плоды, ягоды и др.), включая сушеные или концентрированные;

пряности и специи, используемые в процессе изготовления сложных пищевых продуктов из-за их вкусоароматических или пищевых

свойств, обладающие вторичным красящим эффектом (фруктовые и овощные соки или пюре, кофе, какао, шафран, паприка и др.);

красители, применяемые для окрашивания несъедобных наружных частей пищевых продуктов (несъедобные оболочки для сыров, колбас и др.).

С гигиенической точки зрения среди красителей, применяемых для окраски продуктов, особого внимания требуют синтетические красители из-за возможного токсического, мутагенного и канцерогенного действия. При токсикологической оценке природных красителей учитывают характер соединения, особенности объекта, из которого он был выделен, и уровни его использования. Модифицированные природные красители и выделенные из непищевого сырья проходят токсикологическую оценку по той же схеме, что и синтетические.

Пищевые красители, разрешенные в Российской Федерации (согласно СанПиН 2.3.2.560— 96)

Натуральные		Синтетические		Минеральные	
Куркумины (Турмерик)	E100	Рибофлавин	E101	Уголь	E152
Рибофлавины	E101	Тартразин	E102	Уголь растительный	E153
		Желтый хинолиновый	E104	Карбонаты кальция	E170
				Диоксид титана	E171
Кармины, Кошениль	E120				
Хлорофилл	E140	Желтый «солнечный закат»	E110	Оксиды железа	E172
Медные комплексы хлорофилла и хлорофиллинов	E141	Азорубин, Кармуазин	E122	Серебро	E174
Сахарный колер	E150	Понсо 2R, Пунцовый 4R	E124	Золото	E175
				Ультрамарин	—
Каротины	E160				
Каротиноиды	E161	Красный очаровательный AC	E129		
Красный свекольный	E162	Синий пантотеновый V	E131		
Антоцианы	E163	Индигокармин	E132		
Таннины пищевые	E181	Синий блестящий FCF	E133		
Красный рисовый	—	Зеленый S	E142		
		Зеленый прочный FCF	E143		
		Черный блестящий PN	E151		
		Орсейл, Орсин	E182		
		Красный для карамели	—		

Натуральные (природные) красители — это естественные компоненты пищевых продуктов или биологических объектов, не упот-

ребляемые обычно в качестве продуктов питания или составной их части.

Натуральные красители выделяют из природных источников в виде смеси соединений, различных по своей химической природе, состав которой зависит от источника и технологии получения, в связи с чем обеспечить их постоянство обычно бывает трудно. Среди натуральных красителей можно выделить каротиноиды, антоцианы, флавоноиды, хлорофиллы и их медные комплексы и др. Они, как правило, не обладают токсичностью, но для многих из них установлены допустимые суточные дозы (ДСД). Некоторые натуральные пищевые красители или их смеси и композиции обладают биологической активностью, хорошими вкусовыми и ароматизирующими свойствами, повышают пищевую ценность окрашиваемого продукта.

Сырьем для получения натуральных пищевых красителей служат различные части дикорастущих и культурных растений, отходы их переработки на винодельческих, сокодобывающих и консервных заводах. Кроме того, некоторые из них получают химическим или микробиологическим синтезом.

Способы выделения натуральных пищевых красителей различны и зависят от вида использованного сырья, свойств основного извлекаемого пигмента, характера сопутствующих веществ. Чаще всего их получают из природного сырья в виде соков и экстрактов, извлекая пигменты соответствующим растворителем.

Перечень разрешенных в России натуральных красителей приведен в табл. 105.

105. Натуральные красители, разрешенные к применению в Российской Федерации

Е-номер	Название красителя	
	основное	синоним
E100 (i— ii)	Куркумины	Краситель *из Curcuma longa L.*
E100 (i)	Куркумин	
E100(ii)	Турмерик	Порошок корневища куркумы
E101(ii)	Натриевая соль рибофлавина	—
E120	Кармины	Кошениль
E140	Хлорофилл	
E141(i— ii)	Медные комплексы хлорофиллов и хлорофиллина	—
E141(i)	Медный комплекс хлорофилла	—
E141(ii)	Медного комплекса хлорофиллина натриевая и калиевая соли	—
E150(a, b, c, d)	Сахарный колер	—
E150a	Сахарный колер I простой	—
E150b	Сахарный колер II	—
E150c	Сахарный колер III	—
E150d	Сахарный колер IV	—
E160(a—f)	Каротины	—
E160a(i)	β-Каротин синтетический	—
E160a(ii)	Экстракты натуральных каротиноидов	—

Продолжение

Е-номер	Название красителя	
	основное	синоним
E160b		Биксин, норбиксин
E160c		Капсантин, капсарубин
E160d	Ликопин	—
E161(a—g)	Каротиноиды	—
E161a	Флавоксантин	—
E161b	Лютеин	—
E161c	Криптоксантин	—
E161d	Рубиксантин	—
E161e	Виолоксантин	—
E161f	Родоксантин	—
E161g	Кантаксантин	—
E162	Красный свекольный	Бетанин
E163	Антоцианы	—
E163(i)	Антоцианы	—
E163(ii)	Экстракт из кожуры винограда	Энокраситель
E163(iii)	Экстракт из черной смородины	—
E181	Таннины пищевые	—
—	Красный рисовый	—

Каротиноиды — углеводороды изопреноидного ряда $C_{40}H_{56}$ (каротины) и их кислородсодержащие производные — растительные красно-желтые пигменты, обеспечивающие окраску ряда овощей, фруктов, жиров, яичного желтка и др. Они наиболее широко применяются при производстве продуктов животного происхождения, особенно молочных и рыбных. Для продуктов животного происхождения весьма популярны антоциановые красители. Это фенольные соединения, являющиеся моно- и дигликозидами. При гидролизе они распадаются на углеводы (галактоза, глюкоза, рамноза и др.) и агликоны, представленные антоцианидами (пеларгонидин, цианидин, дельфинидин и др.). Характер окраски природных антоцианов зависит от многих факторов: строения, pH среды, образования комплексов с металлами, способности адсорбироваться на полисахаридах, температуры, света. Наиболее устойчивую красную окраску антоцианы имеют в кислой среде при pH 1,5—2; при pH 3,4—5 окраска становится пурпурно-красной и пурпурной; в щелочной среде происходит изменение окраски, при pH 6,7—8 она становится синей, сине-зеленой, а при pH 9 — зеленой, которая меняется на желтую при повышении pH до 10. Окраска этих красителей меняется и при образовании комплексов с различными металлами: соли магния и кальция имеют синюю окраску, калия — пурпурно-красную. Увеличение числа метильных групп в молекуле антоцианов изменяет окраску в сторону красных оттенков. Представителями этой группы красителей являются собственно антоцианы (E163i): энокраситель и экстракт из черной смородины.

Синтетическими (или искусственными) называются пищевые красители, полученные методами синтеза и не встречающиеся в природе.

Синтетические красители обладают значительными технологическими преимуществами по сравнению с большинством натуральных красителей, они дают яркие, легко воспроизводимые цвета и менее чувствительны к различным видам воздействия, которым подвергается материал в ходе технологического процесса. Синтетические пищевые красители представлены несколькими классами органических соединений: азокрасители (Тартразин — Е102; Желтый «солнечный закат» — Е110; Кармуазин — Е122; Пунцовый 4R — Е124; Черный блестящий PN — Е151); триарилметановые красители (Синий пантотеновый V— Е131; Синий блестящий FCF — Е133; Зеленый S — Е142); хинолиновые (Желтый хинолиновый — Е104); индигоидные (Индигокармин — Е132).

Все эти соединения хорошо растворимы в воде, некоторые образуют нерастворимые комплексы с ионами металлов и применяются в этой форме для окрашивания порошкообразных продуктов.

Широкое применение синтетических красителей, появившихся в последнее время благодаря достижениям химии, связано с их высокой устойчивостью к изменениям pH среды и действию кислот, к нагреванию и свету, большой окрашивающей способностью, легкостью дозирования, устойчивостью окраски при хранении продукта. В большинстве случаев они дешевле натуральных красителей.

Минеральные (неорганические) красители — неорганические соединения, встречающиеся в природе или полученные химическими методами в промышленных условиях.

В качестве красителей применяют минеральные пигменты и металлы.

Несмотря на достаточно широкий ассортимент красителей в технологии мясных и рыбных продуктов, они еще не вполне освоены.

Гораздо больший интерес представляет в настоящее время использование природных пигментов животного происхождения в составе белково-жировых эмульсий и комплексных пищевых добавок, например на основе гемоглобина крови сельскохозяйственных животных.

Вместе с тем следует заметить традиционно важное значение цветокорректирующих добавок, например нитрита натрия, для стабилизации цвета мясных и рыбных продуктов.

Нитрат натрия (Е251) и нитриты натрия и калия (Е250 и Е249) применяют при обработке (посоле) мяса и мясных продуктов для сохранения красного цвета. Миоглобин (красный мясной краситель) при взаимодействии с нитритами образует красный нитрозомиоглобин, который придает мясным изделиям цвет красного соленого мяса, мало изменяющийся при кипячении. Аналогичное действие оказывает нитрат калия, который с помощью фермента нитроредуктазы, выделяемого микроорганизмами, переходит в

нитрит калия. Для создания необходимой для их жизнедеятельности питательной среды в рассол добавляют нитрат сахарозы. Однако нитрозомиоглобин может превращаться в нитрозомиохромоген, придающий изделиям зеленоватый и коричневый оттенок. Нитраты и нитриты в смеси с поваренной солью (посолочная смесь) оказывают консервирующее действие. По совокупности показаний применение нитритов и нитратов вызывает возражение у медиков и требует особого внимания с позиции гигиенической регламентации.

К пищевым добавкам относят и отбеливатели на основе диоксида серы, бромита калия, которые используют для обработки овощей и муки.

Вещества, изменяющие структуру. К этой группе пищевых добавок относятся вещества, используемые для создания необходимых или изменения существующих реологических свойств пищевых продуктов, т. е. добавки, регулирующие или формирующие консистенцию. К их числу принадлежат добавки различных функциональных классов — загустители, гелеобразователи, стабилизаторы физического состояния пищевых продуктов, а также поверхностно-активные вещества (ПАВ), в частности эмульгаторы и пенообразователи.

Химическая природа пищевых добавок, отнесенных к этой группе, достаточно разнообразна. Среди них имеются продукты природного происхождения и получаемые искусственным путем, в том числе химическим синтезом. В пищевой технологии они используются в виде индивидуальных соединений или смесей.

В последние годы в группе пищевых добавок, регулирующих консистенцию продукта, большое внимание стало уделяться стабилизационным системам, включающим несколько компонентов: *эмульгатор, стабилизатор* и *загуститель*. Их качественный состав, соотношение компонентов могут быть весьма разнообразны, что зависит от характера пищевого продукта, его консистенции, технологии получения, условий хранения, способа реализации.

Применение в современной пищевой технологии структурирующих добавок позволяет создать ассортимент продуктов эмульсионной и гелевой природы (маргарины, майонезы, соусы, пастила, зефир, мармелад и др.), структурированных и текстурированных.

Стабилизационные системы широко применяются в общественном и домашнем питании, кулинарии. Они используются при производстве супов (сухие, консервированные, замороженные), соусов (майонезы, томатные соусы), бульонных продуктов, продуктов для консервированных блюд.

Перечень основных загустителей и гелеобразователей, разрешенных в России для применения в производстве пищевых продуктов, приведен в табл. 106.

106. Пищевые загустители и гелеобразователи, разрешенные к применению при производстве пищевых продуктов в Российской Федерации

Е-номер	Пищевая добавка	Технологическая функция
Е400	Альгиновая кислота	Загуститель, стабилизатор
	Соли альгиновой кислоты (альгинаты)	
Е401	Альгинат натрия	Загуститель, стабилизатор
Е402	Альгинат калия	То же
Е403	Альгинат аммония	»
Е404	Альгинат кальция	Загуститель, стабилизатор, пеногаситель
Е405	Пропиленгликольальгинат (ПГА)	Загуститель, эмульгатор
Е406	Агар-агар	Гелеобразователь, загуститель, стабилизатор
Е407	Каррагинан и соли аммония, калия и натрия	То же
Е409	Арабиногалактан	Загуститель, стабилизатор, гелеобразователь
Е410	Смола рожкового дерева	Загуститель, стабилизатор
Е411	Овсяная камедь	То же
Е412	Гуаровая камедь	»
Е413	Трагакант	Загуститель, стабилизатор, эмульгатор
Е414	Гуммиарабик	Загуститель, стабилизатор
Е415	Ксантановая камедь	То же
Е416	Камедь карайи	»
Е417	Камедь тары	»
Е418	Гелановая камедь	Гелеобразователь, загуститель, стабилизатор
Е419	Камедь гхатти	То же
Е440a	Пектины	»
Е440b	Амидированные пектины	»
Е460i	Целлюлоза микрокристаллическая	Эмульгатор, текстуратор
Е460ii	Целлюлоза порошкообразная	Эмульгатор, текстуратор, диспергатор
	Модифицированные целлюлозы	
Е461	Метилцеллюлоза	Загуститель, стабилизатор, эмульгатор
Е462	Этилцеллюлоза	Стабилизатор
Е463	Гидроксипропилцеллюлоза	Стабилизатор, загуститель
Е464	Гидроксипропилметилцеллюлоза	Загуститель, стабилизатор, эмульгатор
Е465	Метилэтилцеллюлоза	Стабилизатор, загуститель, эмульгатор, пенообразователь
Е466	Карбоксиметилцеллюлоза (натриевая соль)	Загуститель, стабилизатор
Е467	Этилгидроксиэтилцеллюлоза	Стабилизатор, загуститель, эмульгатор
Е469	Карбоксиметилцеллюлоза ферментированная	Стабилизатор

Продолжение

Е-номер	Пищевая добавка	Технологическая функция
	Модифицированные крахмалы	
Е1400	Декстрины, крахмал, обработанный термически, белый и желтый	Загуститель, стабилизатор
Е1401	Крахмал, обработанный кислотой	То же
Е1402	Крахмал, обработанный щелочью	»
Е1403	Отбеленный крахмал	»
Е1404	Окисленный крахмал	Загуститель, эмульгатор
Е1405	Крахмал, обработанный ферментными препаратами	Загуститель
Е1410	Монокрахмалфосфат	Загуститель, стабилизатор
Е1411	Дикрахмалглицерин сшитый	То же
Е1412	Дикрахмалфосфат, этерифицированный тринатрийфосфатом или этерифицированный оксихлоридом фосфора	»
Е1413	Фосфатированный дикрахмалфосфат сшитый	»
Е1414	Ацетилированный дикрахмалфосфат сшитый	Загуститель
Е1420	Ацетатный крахмал, этерифицированный уксусным ангидридом	Загуститель, стабилизатор
Е1421	Ацетатный крахмал, этерифицированный винилацетатом	То же
Е1422	Ацетилированный дикрахмаладипат	»
Е1423	Ацетилированный дикрахмалглицерин	»
Е1440	Оксипропилированный крахмал	Загуститель, эмульгатор
Е1442	Оксипропилированный дикрахмалфосфат сшитый	Загуститель, стабилизатор
Е1443	Оксипропилированный дикрахмалглицерин	То же
Е1450	Эфир крахмала и натриевой соли октенилянтарной кислоты	»
Е1451	Ацетилированный окисленный крахмал	»
	Гелеобразователи белковой природы	
Е401	Желатин	Гелеобразователь

Группу веществ, обладающих свойством формировать структуру пищевых систем, называют *структурообразователями*. В настоящее время их объединяют в группу гидроколлоидов. Существует несколько классификационных признаков структурообразователей:

1) по принадлежности источника выделения к животному, растительному царству или микроорганизмам различают структурообразователи *животные*, *растительные* и *микробиологические*;

2) натуральные (экссудаты, водорослевые сухие экстракты и порошки, получаемые из семян растений) и синтетические.

Натуральные структурообразователи:

а) к экссудатам относятся камеди, выделяемые растениями: гуммиарабик, камедь гхатти, камедь карасии;

б) экстракты, получаемые из морских водорослей: агар-агар, агароид, альгинаты, каррагинаны, фурцелларан;

в) из зерен и плодов растений получают крахмалы (из кукурузы, картофеля, тапиоки, ржи); порошки получают из семян (бобовые, гуар, таро, тамаринд, айва, арабикогалактан, пектины).

Биосинтетические гидроколлоиды: декстрины, ксантан, кулдран, политран, геллан, пуллулан.

Полусинтетические или *модифицированные гидроколлоиды* — производные целлюлозы: карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, оксипропилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза.

Производные крахмала: оксипропилкрахмал, оксиэтилкрахмал.

Производные хитина: хитозан.

Производные альгинатов: пропиленальгинат, пектин с небольшим содержанием метоксильных групп, оксипропилгуар.

Синтетические: метилвиниловый эфир малеинового ангидрида, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоля полимеры.

3) Структурообразователи, изменяющие консистенцию: загустители, желе- и студнеобразователи, эмульгаторы и стабилизаторы.

4) Вещества, добавляемые в продукты для улучшения технологии, в частности эмульгаторы, стабилизаторы и студнеобразователи.

5) Камеди (смолы) — это длинноцепочечные полисахариды неразветвленные, значительно разветвленные или даже с ковалентными поперечными связями, способные в значительной степени взаимодействовать с водой.

Структурообразователи вносят в состав создаваемых продуктов с очень разнообразными технологическими целями, в частности для загущения, эмульгирования, водоудержания, пенообразования, флокуляции, седиментации, предотвращения гистерезиса, ингибирования, кристаллизации и черствения, дегазации, коалесценции и т. д.

Золи и суспензии (гели и пасты) являются разновидностью одного и того же типа дисперсных систем, составляющих основу, например, значительной доли молочной продукции. Золи — это седиментационно-устойчивая система, размеры частиц дисперсной фазы которой составляют 1—100 нм (например, мицеллы, образующие растворы коллоидных ПАВ). При увеличении концентрации частиц дисперсной фазы система из свободнодисперсной превращается в связанно дисперсную. Золи переходят в гели и образуют трехмерную пространственную структуру, обладающую тиксотропией.

Эмульсии — особый вид дисперсных систем, дисперсная фаза и дисперсионная среда которой являются взаимно малорастворимыми жидкостями. Это обстоятельство обусловливает специфические свойства эмульсий и их способность к обращению фаз. Эмульгаторы уменьшают поверхностное натяжение и способны образовывать адсорбционные слои на границе раздела фаз.

Эмульгаторы — высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВПАВ), способные на внешней поверхности капелек

жира образовывать коллоидные адсорбционные слои, а в непрерывной фазе формировать структурную сетку геля. Поэтому эмульгаторы ВПАВ одновременно являются и загустителями (желатин, альгинат, яичный белок и др.). Однако высокомолекулярные соединения, образующие гели, но не являющиеся поверхностно-активными веществами, стабилизировать эмульсии не могут.

Представленная информация была систематизирована и составлена классификация гидроколлоидов:

1. Природные:

выделяющиеся из растений (гуммиарабик, трагакант, карайя, гхати);

экстракты морских водорослей (агар, альгинаты, каррагинаны, фурцелларан, гумми из семян растений, гуар, камедь бобов рожкового дерева, псиллиум, айва, тамаринд, гумми хлебных злаков, гумми кукурузных зерен, крахмалы);

экстракты растений (пектин, арабикогалактан, гумми ферментации, декстран, ксантан, коагулянт);

гумми животного происхождения (желатин, альбумины, казеинаты).

2. Модифицированные природные:

производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза);

другие производные (модифицированные крахмалы, пектин, пропиленгликольальгинат).

3. Синтетические:

поливинилпирролидон (ПВП): карбоксивиниловые полимеры (карбопол), полиэтиленоксидные полимеры (полиоксиды).

Особую группу составляют высокомолекулярные соединения (ВМС); сами вещества и их растворы обладают рядом свойств, характерных для дисперсных систем. К ним относятся белки, крахмал, целлюлоза и др.; им присущи специфические свойства, к которым относятся способность к набуханию и студнеобразованию. Эти свойства очень важны для производства продуктов питания, так как для улучшения функциональных свойств продукта применяют загустители и студнеобразователи.

ВМС обладают свойствами как истинных, так и коллоидных растворов, а также специфическими свойствами, присущими только им. Как коллоидные растворы они обладают способностью переходить в золь при замене растворителя. Для них характерно студнеобразование, аналогичное гелеобразованию, броуновское движение, диффузия, рассеяние света, образование ассоциатов молекул, соизмеримых с частицами высокомолекулярных систем (элементы гетерогенности) — эмульсий, суспензий и пен. Как истинные растворы они проявляют лиофильность, самопроизвольное образование, гомогенность в определенных условиях, термодинамическую устойчивость.

Гели являются структурированными системами и занимают промежуточное положение между жидкими и твердыми телами. По классификации П. А. Ребиндера, в гелях, как и в других структурированных системах, различают:

1) *коагуляционные структуры*, образующиеся за счет сил Ван-дер-Ваальса; они легко разрушающиеся, так как образующийся каркас имеет низкую прочность (разрушающая нагрузка $P = 1—3$ г/см^2). После снятия нагрузки восстанавливается первоначальная структура геля, что называется тиксотропией.



Тиксотропия характерна для таких гелей с коагуляционными структурами, как сметана, тесто, краски, цементный раствор и т. д.;

2) *конденсационно-кристаллизационные структуры* гелей, формирующиеся при взаимодействии частиц в первичном минимуме или при увеличении контакта в коагуляционных структурах с течением времени, при повышении температуры, давления с образованием химических связей ($P = 1—1000$ кг/см^2). К ним относятся сыр, некоторые овощи, фибриновый гель и др. Такие структуры разрушаются необратимо. Если контактирующие частицы аморфны, то структуры называют *конденсационными*, а если кристаллические — *кристаллизационными*.

В процессе приготовления пищи (варка колбас, жарка котлет, выпечка хлеба) происходит переход от коагуляционных структур к конденсационным с выделением части жидкости (*синерезис*).

К гелям относится большинство продуктов питания. Многие из них являются многокомпонентными системами, в которых в структурную сетку геля включаются жир, твердые вещества, сахара, витамины и т. д. Возможно образование двух или более взаимопроникающих гелевых структур, что, например, наблюдается в колбасном фарше с добавкой крахмала, сои или муки.

Гели и студни являются идеальными природными (медуза, овощи, фрукты и т. д.) или искусственными системами (сыр, брынза, косметика и лекарства), которые удерживают большое количество жидкости с растворенными в ней микро- и макроэлементами, ферментами, витаминами и т. д.

Благодаря ячеистой структуре в заполненных питательным раствором гелях прекрасно удерживаются и развиваются микроорганизмы, животные и растительные клетки и др.

В настоящее время гели занимают огромное место во всех отраслях промышленности; в пищевой промышленности и биотехнологии это направление наиболее перспективно.

В мясной и рыбной промышленности загустители и стабилизаторы используют сравнительно недавно. В первую очередь это каррагинаны и камеди.

Каррагинаны, так же, как и агары, относятся к полисахаридам, которые экстрагируются горячей водой из некоторых видов морских водорослей. Каррагинаны формируют структуры, подобные структурам агара, и поэтому имеют сходное применение как гелеобразующие вещества, уплотнители и стабилизаторы. Свойства каррагинанов зависят от вида, возраста, сезона сбора водорослей, из которых их выделили, и других факторов.

В последние годы значительно возрос интерес к исследованиям свойств каррагинанов в связи с увеличением масштабов их промышленного применения. Каррагинаны стали применять в пищевой промышленности в качестве стабилизаторов структуры колбасных изделий, молочных продуктов и др. Каррагинаны — это пищевые волокна, и они не расщепляются в желудочно-кишечном тракте человека.

Температура гелеобразования и прочность гелей каррагинанов зависят от концентрации полисахарида и типа присутствующих в растворе катионов.

Каррагинаны взаимодействуют с белками, образуя прочные электростатические связи. При более щадящей обработке молекулярные цепи каррагинана меньше разрушаются и они образуют более сильную связь с белками мяса. Очень важными свойствами каррагинанов для технологии мясных продуктов являются их способность образовывать гели (обратимая при тепловом воздействии) и отсутствие синерезиса: застывшие гели каррагинана не выделяют воду при хранении.

Особенно эффективно использование каррагинана вместе с крахмалом. Крахмал прекрасно связывает воду, а каррагинан образует гель, хорошо структурируя продукт. При использовании одного каррагинана поверхность продукта может быть влажной, с наплывами студня.

Все большее распространение в мясной промышленности получают *камеди* (гумми). Это высокомолекулярные углеводы, главная составная часть соков и выпотов, выделяемых рядом растений при механических повреждениях и некоторых заболеваниях; содержатся также в некоторых водорослях.

Вкусоароматические пищевые добавки. Они необходимы для нормальной реакции организма на пищевой продукт. В пищевой промышленности аромат является одним из важнейших факторов, определяющих качество и популярность того или иного продукта на современном рынке.

Однако в широком смысле под ароматом понимают вкус и запах. Вкус и аромат как часть сложной оценки пищевого продукта определяются следующими факторами:

состав сырья, наличие в нем определенных вкусоароматических компонентов;

вкусовые вещества, специально вносимые в пищевые системы в ходе технологического процесса, в том числе в готовые продукты;

вещества, влияющие, а иногда и определяющие вкус и аромат готовых изделий и возникающие в результате разнообразных химических, биохимических и микробиологических процессов, протекающих при получении пищевых продуктов под влиянием различных факторов;

добавки, специально вносимые в готовые изделия (соль, подсластители, специи, соусы и т. д.).

Большую группу веществ представляют *подсластители*. Их классифицируют по происхождению (искусственные и натуральные), калорийности (высококалорийные, низкокалорийные, практически некалорийные), по степени сладости (с высоким и низким сахарным эквивалентом), а также по химическому составу. Вариант классификации представлен на рис. 204.

Их применение в конкретных технологиях регламентируется директивой ЕС 94/36 «О подсластителях и их применении в производстве пищевых продуктов». Для использования в технологическом процессе могут применяться подсластители с учетом конкретного перечня получаемых продуктов, для которых они предназначены, и в рекомендуемых количествах.

При производстве отечественных продуктов применяются пряности. К пряностям и другим *вкусовым добавкам* относятся вещества, компонентами которых являются соединения, улучшающие вкус и аромат пищи (перец, лавровый лист, гвоздика, корица) и приправы (горчица, хрен, поваренная соль). В торговле их делят на несколько групп, в том числе пряности, приправы и т. д.

К *пряностям* относятся растительные продукты, отличающиеся своеобразием вкусовых и ароматических свойств, обусловленных присутствием в них эфирных масел, гликозидов, алкалоидов и некоторых других соединений. Пряности добавляли в пищевые продукты издавна для придания им аромата, остроты вкуса, иногда для исправления запаха пищи. Использование пряностей не только улучшает органолептические свойства пищи, но и повышает ее усвоение организмом. В качестве пряностей обычно употребляют высушенные, а иногда и размолотые части растений, в которых в наибольшей степени накапливаются вещества, обладающие сильным вкусом и ароматом. В соответствии с научным определением пряности — это не пищевые добавки, но они нашли широкое применение в питании, при производстве продуктов питания, в домашней кулинарии.

Известно более 150 видов пряностей, однако широкое применение имеют около 40. Среди них наиболее часто употребляются перец черный, перец белый, перец душистый, имбирь черный, имбирь белый, куркума, калган, кардамон, гвоздика, мускатный орех, корица, бадьян, ваниль, анис, тмин, укроп, кориандр, душица, петрушка, донник, мята перечная, лавровый лист, шафран, эстрагон, перец красный стручковый и др.

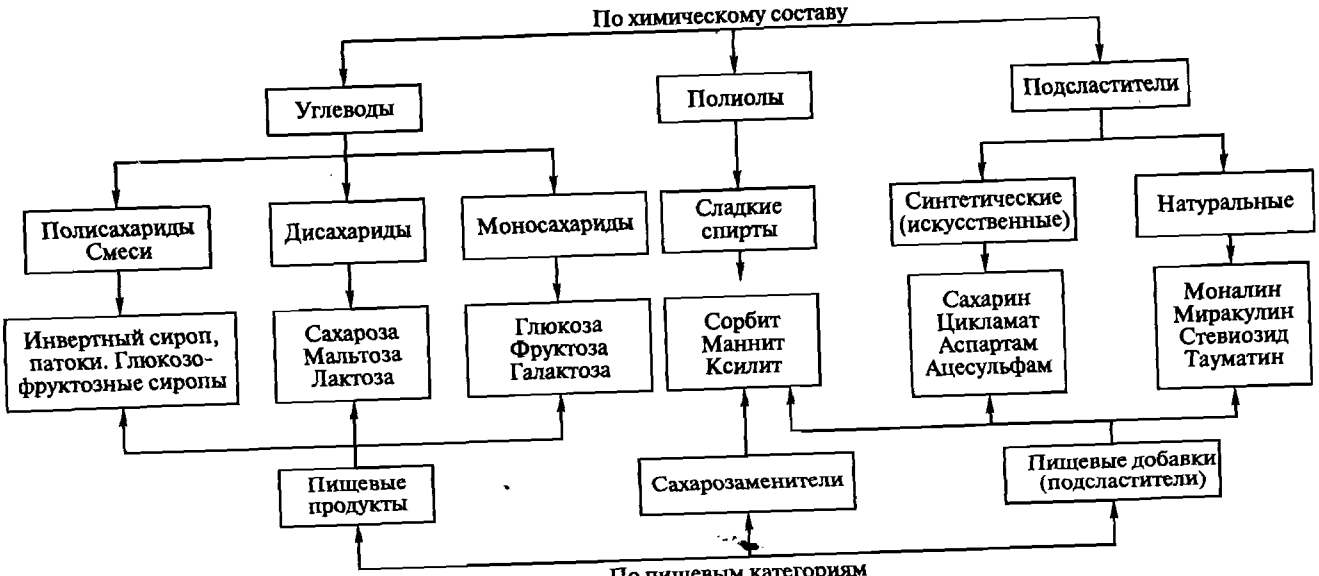


Рис. 204. Классификация сладких веществ

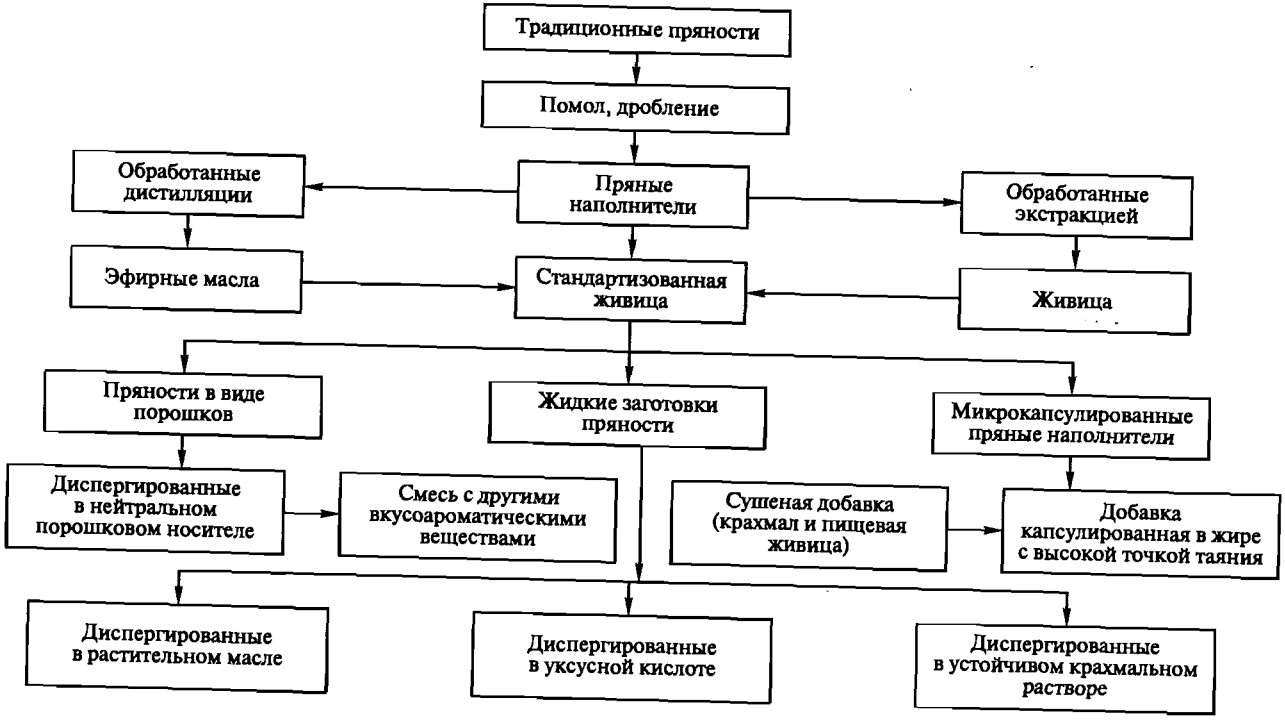


Рис. 205. Переработка пряностей

Современная промышленность вместе с тем доказывает некоторые недостатки использования природных пряностей в крупномасштабном производстве: пряности — дополнительный источник микробной обсемененности пищевых систем, они нестойки при хранении, снижают потребительские качества при разрезании продукта и т. д. С переходом на крупномасштабное производство, расширением ассортимента продуктов питания произошли значительные изменения в производстве пряностей. Традиционная технология использования в пищу молотых пряностей и трав уступает место новым подходам и решениям, что связано с необходимостью точной количественной дозировки вносимых пряностей, стабильности их вкуса и аромата вне зависимости от географического места происхождения, времени года, изменения качества при хранении (наличие ненужных тканей и волокон, высокая степень механического и микробиологического загрязнения, сенной запах и др.). Существовавшие ранее методы обработки не устраняют этих недостатков. Предлагаемые новые методы переработки дают возможность получить широкую гамму продуктов высокого качества и стабильного состава (рис. 205).

Существенным преимуществом обладают экстракты соответствующих растений и их комплексов. В настоящее время положительно на отечественном рынке показали себя CO_2-экстракты. Они представляют собой маслянистые жидкости, которые получают путем извлечения из пряноароматического, эфиромасличного, витаминного, лекарственного растительного сырья душистых активных веществ. Они сохраняют естественный аромат, передают вкус исходной пряности, обогащены жирорастворимыми биологически активными веществами (витаминами и провитаминами E, D, K, F, каротином), содержат в зависимости от характера исходного сырья вкусовые, бактерицидные, антиаллергические, противовоспалительные, регенерирующие, гормональные и другие полезные компоненты.

В пищевых отраслях промышленности широко используются вещества, усиливающие и модифицирующие вкус и аромат. Перечень добавок такого действия, разрешенных к применению в России приведен ниже.

Вкусоароматические добавки, разрешенные к применению в России

Е-номер	Усилитель вкуса и аромата
Е620	Глутаминовая кислота [L (+)]
Е621	Глутамат натрия однозамещенный
Е622	Глутамат калия однозамещенный
Е623	Глутамат кальция
Е624	Глутамат аммония однозамещенный
Е625	Глутамат магния
Е626	Гуаниловая кислота
Е627	5′-Гуанилат натрия двузамещенный
Е628	5′-Гуанилат калия двузамещенный

Продолжение

Е-номер	Усилитель вкуса и аромата
Е629	5′-Гуанилат кальция
Е630	Инозиновая кислота
Е631	5′-Инозинат натрия двузамещенный
Е632	Инозинат калия
Е633	5′-Инозинат кальция
Е634	5′-Рибонуклеотиды кальция
Е635	5′-Рибонуклеотиды натрия двузамещенные
Е636	Мальтол
Е637	Этилмальтол
Е640	Глицин
Е641	L-Лейцин
Е642	Лизина гидрохлорид
Е906	Бензойная смола

К веществам, используемым *для придания солености*, в России разрешен хлорид натрия, который одновременно является консервантом.

Консерванты — вещества, в большей или меньшей степени подавляющие развитие микроорганизмов, повышающие устойчивость изделий при хранении и тем самым продлевающие их срок годности.

Сорбиновая кислота (Е200), а также ее натриевая и калиевая соли (Е201 и Е202) часто используются в качестве консерванта при производстве пищевых продуктов. В группу консервантов входит также нитрит, спектр воздействия которого на мясо настолько значителен, что его можно рассматривать не как пищевую добавку, а как один из основных компонентов мясного продукта. Нитрит изменяет цвет мяса, его вкус, повышает устойчивость продукта при хранении. Норму добавления консервантов указывают в рецептуре. Увеличение нормы может привести к повышенному содержанию консерванта в готовом продукте, что запрещается нормативной документацией.

Спектр антимикробного действия конкретного консерванта неодинаков в отношении плесневых грибов (плесеней), дрожжей, бактерий, т. е. он не может быть эффективен против всего спектра возможных возбудителей микробиологической порчи пищевых продуктов. Большинство консервантов, нашедших практическое применение, действует в первую очередь против дрожжей и плесневых грибов. Некоторые консерванты малоэффективны против определенных бактерий, так как в области оптимальных для бактерий значений pH (чаще это нейтральная среда) они слабо проявляют свое действие.

Практический интерес представляет сочетание бензойной, сорбиновой и сернистой кислот в первую очередь для продуктов растительного происхождения. Необходимо также учитывать особенности пищевых продуктов, в которые они вносятся. Нет универсальных консервантов, которые были бы пригодны для всех пищевых продуктов.

Эффективность действия консерванта тесно связана с его концентрацией; его следует применять на начальной (линейной) стадии размножения микроорганизмов, что позволит снизить дозы его внесения и не создаст иллюзий мнимо свежего состояния уже испорченных продуктов; применение консервантов недопустимо при нарушении производственной гигиены, при получении продуктов в антисанитарных условиях. Не разрешается применять консерванты в некоторых продуктах массового потребления — в молоке, сливочном масле, муке, хлебе (кроме фасованного) — и в продуктах для детского питания, а также в изделиях, маркированных как «натуральные», «свежие».

Консерванты, разрешенные к применению в России, представлены в табл. 107.

107. Консерванты, разрешенные к применению в Российской Федерации

Е-номер	Название консерванта		Технологическая функция
	основное	синонимы, сокращения	
Е200	Сорбиновая кислота	Сорб	Эмульгатор, консервант
Е201	Сорбат натрия	—	Консервант
Е202	Сорбат калия	—	»
Е203	Сорбат кальция	—	»
Е209	Гептиловый эфир *п*-гидроксибензойной кислоты	—	»
Е210	Бензойная кислота	Бенз	»
Е211	Бензоат натрия	—	»
Е212	Бензоат калия	—	»
Е213	Бензоат кальция	—	»
Е214	Этиловый эфир *п*-гидроксибензойной кислоты	—	»
Е215	Натриевая соль этилового эфира *п*-гидроксибензойной кислоты	—	»
Е216	Пропиловый эфир *п*-гидроксибензойной кислоты	*п*-Бен (парабен)	»
Е217	Натриевая соль пропилового эфира *п*-гидроксибензойной кислоты	—	»
Е218	Метиловый эфир *п*-гидроксибензойной кислоты	—	»
Е219	Натриевая соль метилового эфира *п*-гидроксибензойной кислоты	—	»
Е220	Серы диоксид	Сернистый ангидрид, серный газ	Консервант, антиоксидант
Е221	Сульфат натрия	—	То же
Е222	Гидросульфат натрия	Бисульфат натрия	»

Продолжение

Е-номер	Название консерванта		Технологическая функция
	основное	синонимы, сокращения	
Е223	Пиросульфат натрия	Метабисульфат натрия	Консервант, антиоксидант, отбеливающий агент
Е224	Пиросульфат калия	Метабисульфат калия	Консервант, антиоксидант
Е225	Сульфат калия	—	То же
Е226	Сульфат кальция	—	»
Е227	Гидросульфат кальция	—	»
Е228	Бисульфат калия	Гидросульфат калия	»
Е230	Дифенил	Бифенил	»
Е231	*о*-Фенилфенол	—	Консервант
Е232	*о*-Фенилфенолят натрия	—	»
Е233	Тиабендазол	—	»
Е234	Низин	—	»
Е235	Пимарцин	Ниамицин	»
Е236	Муравьиная кислота	—	»
Е237	Формиат натрия	—	»
Е238	Формиат кальция	—	»
Е239	Гексаметилентетрамин	Уротропин	»
Е314	Гваяковая смола	—	»
Е242	Диметилдикарбонат	—	»
Е249	Нитрит калия	—	Консервант, фиксатор окраски
Е250	Нитрит натрия	—	То же
Е251	Нитрат натрия	—	»
Е252	Нитрат калия	—	»
Е260	Уксусная кислота	—	Консервант, регулятор кислотности
Е261	Ацетаты калия	Уксуснокислый калий	То же
Е261(i)	Ацетат калия	То же	»
Е261(ii)	Диацетат калия	—	»

Антиоксиданты (*антиокислители*). К антиокислителям относятся вещества, которые замедляют окисление жиров, в первую очередь содержащихся в них ненасыщенных жирных кислот. В производстве мясных продуктов широко используют аскорбиновую кислоту (Е300) и ее натриевую, кальциевую и калиевую соли (Е301, Е302, Е303). Они служат не только антиокислителями, но и стабилизаторами окраски мяса. Количество антиокислителей указывается в рецептуре, а их содержание в готовом продукте должно быть ограничено. В качестве антиокислителей часто применяют препараты каротинов и токоферолы.

12.3. РОЛЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК В ПИТАНИИ

Одной из важнейших причин снижения уровня здоровья населения мира, в том числе и россиян, является, по мнению специалистов Института питания АМН, изменение характера питания и химического состава пищи. Анализ показывает, что недостаточность питания обусловлена не только низкой питательной ценностью пищевых продуктов и разбалансированностью рациона по основным пищевым веществам и энергии, но и другими факторами (рис. 206).

Перед человечеством стоит проблема поиска альтернативных путей повышения уровня здоровья, продолжительности жизни, снижения заболеваемости населения и обеспечения здоровья последующих поколений. Несомненно, биологически активные вещества животного и растительного происхождения, содержащиеся в том числе и в лекарственных растениях, всевозможных видах продуктов моря, дополнительно включаемые в рацион современного человека или употребляемые им в чистом виде, могут составить один из важнейших вариантов такой альтернативы. Их внедрение в повседневную жизнь больных и здоровых людей, взрослых и детей имеет огромное медицинское, социальное, политическое и гуманитарное значение. Управление процессом поступления в организм человека биологически активных веществ может явиться мощным, весьма эффективным и экономически оправданным средством оздоровления населения, увеличения работоспособности и продолжительности жизни людей, способствовать существенному повышению уровня здоровья последующих поколений.

Проблема сохранения здоровья и увеличения продолжительности жизни человека всегда являлась и продолжает оставаться одной из самых важных и актуальных в биологии и медицине. Ре-

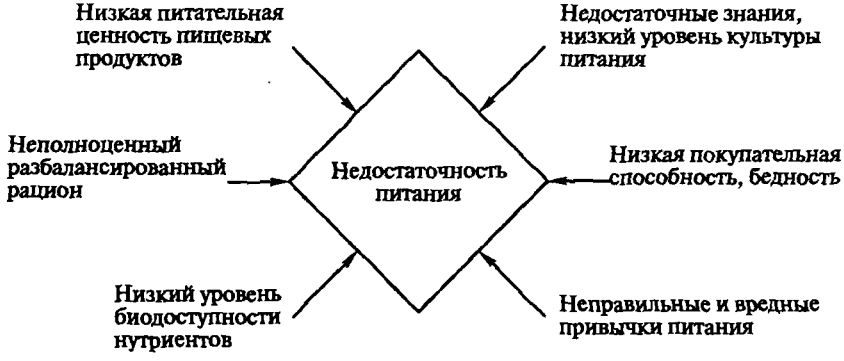


Рис. 206. Факторы недостаточности питания

зультаты эпидемиологических наблюдений и статистических исследований последних двух-трех десятилетий свидетельствуют о резком замедлении прогресса в увеличении продолжительности жизни населения индустриально развитых стран Европы и значительном увеличении случаев таких заболеваний, которые 30—40 лет назад встречались гораздо реже, чем в настоящее время. К ним относятся сердечно-сосудистые, желудочно-кишечные, эндокринные, онкологические заболевания, болезни обмена веществ, поражающие все большее число людей не только трудоспособного возраста, нанося государствам огромный экономический ущерб, но и совсем молодых.

Одной из важных этиологических причин возникновения этих видов патологии является существенное изменение структуры и качества питания населения индустриально развитых стран — резкое возрастание потребления дорогих и утонченных по вкусовым характеристикам продуктов питания, концентрированных по белку, животному жиру, кристаллическим углеводам, рафинированных в отношении пищевых волокон и других биологически активных компонентов.

Существенное место среди факторов риска возникновения болезней цивилизации занимает проблема пищевого белка. Как недостаток, так и избыток его отрицательно действуют на состояние здоровья человека. Причем следует иметь в виду, что белки невысокого качества, утилизируясь лишь частично, могут приводить к повышенным нагрузкам на метаболические системы организма за счет необходимости утилизировать (перерабатывать до конечных продуктов распада) «лишний» белок. Это, в свою очередь, создает в крови повышенный пул белковых тел, который, вероятно, может оказывать отрицательное влияние на стенки кровеносных сосудов, что, в частности, является одним из пусковых механизмов в патогенезе их атеросклеротического поражения.

Уместно заметить, что обмен веществ у человека является продуктом значительно более длительной исторической эволюции, чем эволюция самого человека. Метаболические возможности организма, определенные генетическим кодом, не беспредельны. Их адаптационные возможности ограниченны. Избыточное, несбалансированное, некачественное питание (рис. 207) приводит к чрезмерным нагрузкам на эти системы и, в конечном счете, истощает эндокринно-метаболический аппарат организма, что и находит клиническое выражение в болезнях цивилизации. Благодаря длительным экспериментальным исследованиям и наблюдениям стало понятно, что при скрытом дефиците витаминов в организме развиваются неспецифические, но серьезные по последствиям нарушения функций отдельных органов и систем (например, снижение резистентности к инфекциям, различным ядам, химическим веществам); развивается быстрая утомляемость, а в экспериментах на животных обнаружено нарушение функции воспроизводства

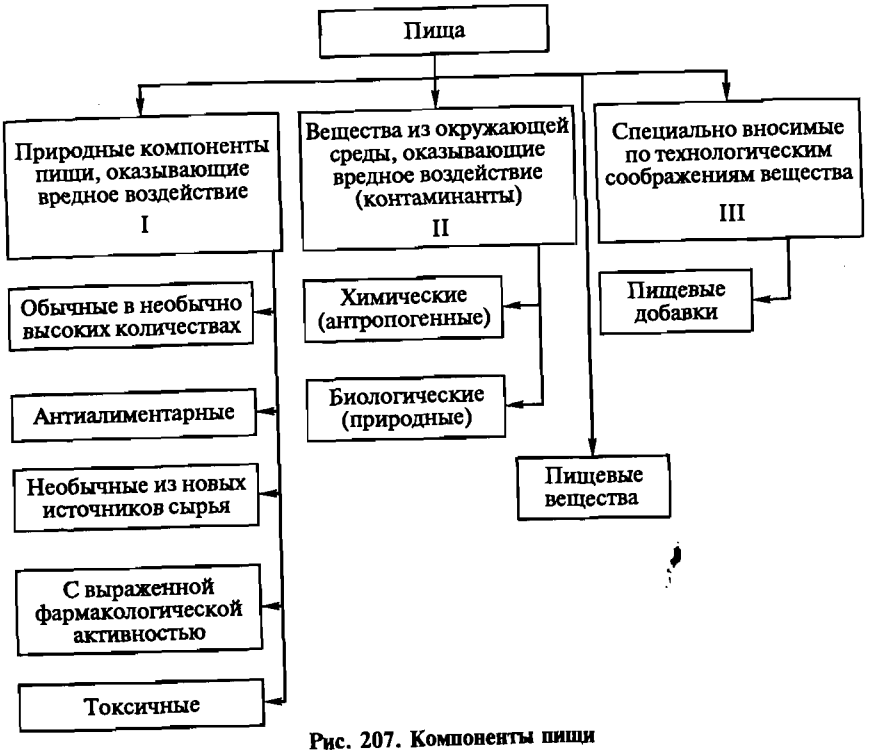


Рис. 207. Компоненты пищи

потомства. Наблюдения также показали, что даже на ранних стадиях недостаточности тиамина (витамина B_1), пиридоксина (витамина B_6), ниацина, фолиевой кислоты, витаминов B_{12} и С сначала наступают нарушения концентрации внимания и снижается наблюдательность, а немногим позже возникает типичная картина нарушений в виде депрессии, ипохондрии и истерии (неврологическое трио).

Для населения России проблема повышения уровня здоровья населения, снижения его заболеваемости и увеличения продолжительности жизни в последние годы приобрела особо важное значение. Об этом свидетельствует рост такого интегрального показателя, как смертность от наиболее распространенных заболеваний.

Осуществление радикальных экономических реформ в России затронуло все сферы жизни человека. В результате резких социально-экономических и экологических изменений продолжает ухудшаться демографическая ситуация, сохраняются негативные тенденции в состоянии здоровья населения: снижается рождаемость, возрастают заболеваемость, смертность, инвалидизация в результате хронического развития болезней.

Около 60 млн человек дышат воздухом, содержащим вредные для здоровья вещества, и почти половина жителей России пьют воду, не соответствующую гигиеническим требованиям. Растет заболеваемость инфекционными и профессиональными заболеваниями. По-прежнему наиболее распространенными остаются болезни органов дыхания, системы кровообращения, нервной и костно-мышечной систем, органов пищеварения.

Отмечается рост пограничных психических расстройств, проявлений длительного стресса, алкоголизма. Продолжает расти численность больных анемией, аллергическими патологиями, иммунодефицитом и другими проявлениями всевозрастающей экологической нагрузки и несбалансированного, некачественного питания.

Как свидетельствуют многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых, наблюдающийся в настоящее время недостаток в питании витаминов, минеральных элементов, других биологически активных компонентов пищи является одной из важнейших причин снижения уровня здоровья и повышения роста заболеваемости населения России. Ведь пища — источник не только белков, жиров, углеводов, но и *биологически активных* веществ, оказывающих активное регулирующее влияние на функцию отдельных органов и систем; иногда их называют *физиологически* или *фармакологически активными веществами.* Эти вещества можно подразделить на эндогенные и экзогенные.

Эндогенные биологически активные вещества синтезируются самим организмом из многообразия поступающих с пищей химических соединений и пищевых веществ: белков, жиров, углеводов и т. д. Это образующиеся в результате метаболизма неорганические и органические вещества, регулирующие функции отдельных органов и систем — азот, водород, кислород, минеральные вещества, ДНК, РНК, АТФ, глюкоза, жирные и органические кислоты и многие другие вещества. Часть из них могут относиться к экзогенным биологически активным веществам, если они поступают с пищей и способны проявлять в организме свою биологическую активность. Уровень и возможность их синтеза определяется присутствием в организме человека необходимых для этого веществ, которые поступают только с пищей. Поэтому любые нарушения питания, связанные с ограничением поступления объема пищи или ограничением ассортимента продуктов питания резко снижают или вообще лишают организм возможности синтезировать определенные виды эндогенных биологически активных веществ, что, безусловно, со временем приводит к нарушению функции органов и систем, способствует развитию заболеваний и трансформированию их в хроническую патологию.

Важнейшие нарушения пищевого статуса населения России можно представить в виде следующего перечня:

избыточное потребление животных жиров;
дефицит полиненасыщенных жирных кислот;
дефицит полноценных (животных) белков;
дефицит витаминов:
аскорбиновой кислоты,
рибофлавина (B_2),
тиамина (B_1),
фолиевой кислоты,
ретинола (А) и β-каротина,
токоферола (Е) и др.;
дефицит минеральных веществ (кальция, железа);
дефицит микроэлементов (селена, цинка, иода, фтора);
дефицит пищевых волокон.

Экзогенные биологически активные вещества поступают в составе продуктов питания. К ним относятся витамины, минеральные соли и огромное количество органических биологически активных компонентов живой растительной клетки — пептиды, олигосахариды, жирные и органические кислоты, алкалоиды, гликозиды, дубильные вещества, смолы, камеди и многие другие. Некоторые витамины и вещества, обладающие гормональной, антибиотической активностью, при качественном питании могут синтезироваться микрофлорой толстого кишечника.

В настоящее время широко известны и поставлены на индустриальную основу так называемые биологически активные добавки к пище, призванные осуществлять алиментарную профилактику и коррекцию здоровья человека и представляющие собой концентрированные формы природных компонентов не только растительного, но и животного происхождения. Успеху начатого дела по алиментарной коррекции здоровья сопутствовала расшифровка структуры и функций биологически активных добавок.

Биологически активные добавки к пище (БАД) в большинстве случаев принимаются вместе с пищей для их лучшего усвоения организмом.

Дневную норму биологически активных добавок следует принимать в первой половине дня, чтобы последующее за этим повышение активности не помешало сну. Между приемами пищи принимают БАД, содержащие кальций, чтобы не понижался уровень кислотности в желудке, необходимый для пищеварения. Железосодержащие добавки следует принимать с фруктовым соком, так как железо лучше усваивается в присутствии витамина С.

Питательные вещества лучше усваиваются организмом, когда они взаимодействуют друг с другом, поэтому рекомендуется принимать их комплексно. Например, при витаминной недостаточности для успешного излечения многих заболеваний необходимо применение не одного или двух, а целого комплекса витаминов.

Благодаря высокому процентному содержанию нерастворимых балластных веществ в растительной клетчатке (94 %), в том числе

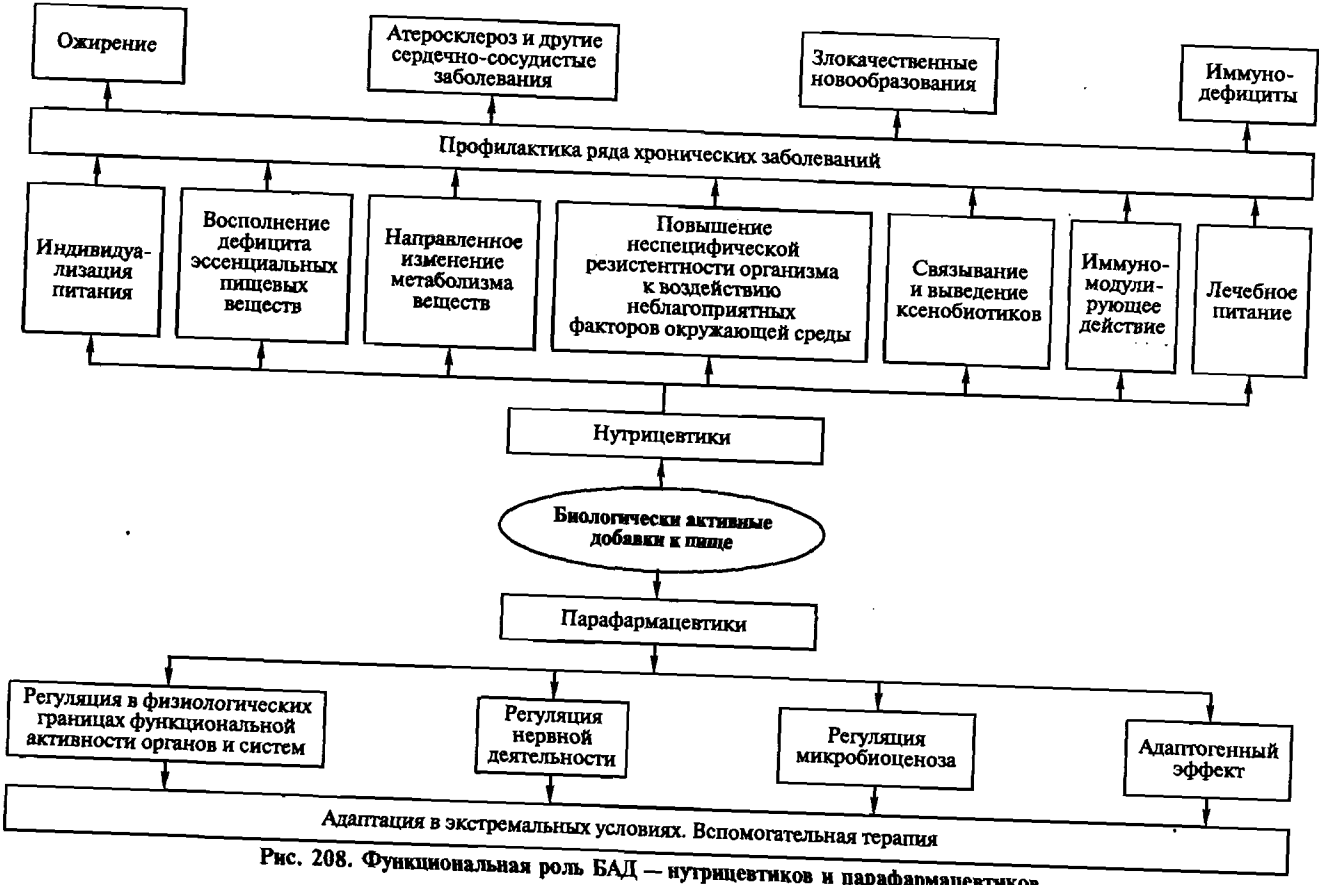


Рис. 208. Функциональная роль БАД — нутрицевтиков и парафармацевтиков

во фруктовой клетчатке (в зависимости от типа до 25 %) и апельсиновой клетчатке (28 %), можно получить значительный эффект даже при незначительной добавке пищевых волокон, например в форме препарата Vitacel. За счет комплекса пищевых волокон значительно стимулируется ряд полезных функций организма (табл. 108).

108. Функции балластных веществ

Воздействие на	целлюлозы	гемицеллюлозы	пектин
объем стула	⇑⇑	⇑⇑	⇑
интенстинальное время транзита	⇑⇑	⇑⇑	⇑
интенстинальную флору	⇑	⇑⇑	⇑⇑
время контакта содержимого кишечника со слизистой оболочкой	⇓⇓	⇓⇓	⇓
выведение желчной кислоты	⇑	⇑	⇑⇑
Serum-Cholesterin (фракция липопротеина низкой плотности, LDL)			⇓⇓
скорость расщепления сахара	⇓	⇓	⇓⇓
плотность пищевого продукта	⇓⇓	⇓⇓	⇓⇓

В настоящее время существует достаточно широкий и разнообразный перечень БАД отечественного и импортного производства. К ним относятся природные (идентичные природным) биологически активные вещества, предназначенные для употребления одновременно с пищей или введения в состав пищевых продуктов. Их классифицируют в зависимости от функциональной роли (рис. 208).

Нутрицевтики — эссенциальные нутриенты, являющиеся природными ингредиентами пищи: витамины и их предшественники, полиненасыщенные жирные кислоты, в том числе ω-3-полиненасыщенные жирные кислоты, фосфолипиды, отдельные минеральные вещества и микроэлементы (кальций, железо, селен, цинк, иод, фтор), незаменимые аминокислоты, некоторые моно- и дисахариды, пищевые волокна (целлюлоза, пектин, гемицеллюлоза и т. д.).

В настоящее время выпускается большое количество фирменных препаратов, содержащих отдельные группы нутрицевтиков и их комбинации.

Парафармацевтики — это минорные компоненты пищи. К ним могут быть отнесены: органические кислоты, биофлавоноиды, кофеин, эубиотики (соединения, поддерживающие нормальный состав и функциональную активность микрофлоры кишечника).

12.4. ЗАКОНОДАТЕЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК

В свете знаний о влиянии питания на состояние здоровья пропаганда здорового образа жизни и здорового питания становится особенно актуальной. В высших учебных заведениях пищевого и

медицинского профиля стали уделять больше внимания методам контроля за безопасностью продуктов питания.

Гигиенические нормативы безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, а также требования по соблюдению указанных нормативов в сфере обращения пищевой продукции сформулированы в санитарно-эпидемиологических правилах и нормативах «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» (СанПиН 2.3.2.1078—01). (Эти нормативы готовит и осуществляет контроль за их выполнением Федеральная служба по надзору и сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а утверждает их Главный государственный санитарный врач РФ.)

Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы включают потенциально опасные химические соединения и биологические объекты, содержание которых не должно превышать допустимый уровень в заданной массе (объеме) исследуемого продукта.

Санитарные правила обязательны для соблюдения всеми государственными органами и общественными объединениями, предприятиями и иными хозяйствующими субъектами, организациями и учреждениями независимо от подчиненности и форм собственности, должностными лицами и гражданами.

В соответствии с Гигиеническими требованиями безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов должны разрабатываться все нормативные документы.

Нормативные документы на продукты питания могут быть разработаны только на основании скрупулезно проведенных анализов огромного массива данных при наличии соответствующих методов и методик испытаний.

Однако используемые в нашей стране методы определения показателей качества далеки от совершенства. В этом направлении предстоит большая работа. Прежде всего следует заменить качественные методы определения характеристики продукции (ввиду их субъективности) на более совершенные — количественные и разработать методы идентификации мяса и мясной продукции, которые позволят исключить всякую ее фальсификацию.

В настоящее время вопросами применения пищевых добавок занимается специализированная международная организация — Объединенный комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам и контаминантам (ФАО — Food and Agricultural Organization). Для выполнения Объединенной программы ФАО/ВОЗ по пищевым стандартам при комитете создана специальная комиссия (Codex Alimentarius), представляющая собой правительственный орган, который включает более 120 государств.

Действующие санитарно-эпидемиологические правила и нормативы (далее — санитарные правила) разработаны в соответствии с Федеральными законами: «О санитарно-эпидемиологическом

благополучии населения» от 30.03.99 № 52-ФЗ (*Собрание законодательства Российской Федерации*, 1999, № 14, ст. 1650); «О качестве и безопасности пищевых продуктов» от 02.01.2000 № 29-ФЗ (*Собрание законодательства Российской Федерации*, 2000, № 2, ст. 150); «Основы законодательства Российской Федерации об охране здоровья граждан» от 22.07.93 (*Ведомости съезда народных депутатов Российской Федерации*, 1993, № 33, ст. 1318); постановления Правительства Российской Федерации от 24 июля 2000 г. № 554 «Об утверждении Положения о государственной санитарно-эпидемиологической службе Российской Федерации и Положения о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании» (*Собрание законодательства Российской Федерации*, 2000, № 31, ст. 3295).

Согласно Российскому законодательству пищевые добавки не допускается использовать в тех случаях, когда необходимый эффект может быть достигнут другими технологическими методами — технически и экономически целесообразными. Не разрешается также введение пищевых добавок, способных маскировать технологические дефекты, порчу исходного сырья и готового продукта или снижать его пищевую ценность. Пищевые продукты для детского питания должны быть изготовлены без применения каких-либо пищевых добавок.

12.5. АНАЛИЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК

Анализ пищевых добавок связан прежде всего с определением их токсичности. Поступая с пищей в наш организм, эти различные по своей природе соединения могут вызывать острые, подострые, хронические интоксикации или иметь отдаленные последствия. Под токсичностью веществ понимается их способность наносить вред живому организму. Любое химическое соединение может быть токсичным. По мнению токсикологов, следует говорить о безвредности химических веществ при предлагаемом способе их применения. Решающую роль при этом играют:

доза (количество вещества, поступающего в организм в сутки);

длительность потребления;

режим поступления;

пути поступления химических веществ в организм человека.

Количественная характеристика токсичности веществ крайне сложна, ее определение требует проведения специальных исследований и многостороннего подхода. Судить о токсичности веществ приходится по результатам воздействия изучаемого вещества в первую очередь на организм экспериментальных животных, для которых характерны индивидуальные реакция и вариабельность, поскольку в группе испытуемых животных всегда присут-

ствуют особи, более или менее восприимчивые к действию изучаемого химического вещества (токсина).

Приняты две основные характеристики токсичности: $ЛД_{50}$ и $ЛД_{100}$. ЛД — аббревиатура летальной дозы, т. е. дозы, вызывающей при однократном введении гибель 50 или 100 % экспериментальных животных. Дозу обычно определяют в размерности концентрации. Токсичными считают вещества с низкими значениями ЛД.

Крайне важной является величина, обозначаемая $t_{0,5}$, которая характеризует время полувыведения токсина и продуктов его превращения из организма. Для различных токсинов оно может составлять от нескольких часов до нескольких десятков лет.

Кроме $ЛД_{50}$, $ЛД_{100}$ и $t_{0,5}$ в токсикологических экспериментах на животных принято указывать еще и время гибели объектов (100 или 50 %). Но такие эксперименты следует проводить в течение многих месяцев, а иногда и лет, поэтому в условиях непродолжительного контроля к малотоксичным можно отнести вещества токсичные, но проявляющие свое губительное действие лишь через длительное время.

Классификация веществ по признаку острой токсичности приведена ниже.

$ЛД_{50}$ для крысы при пероральном введении	*Характеристика токсичности*
< 5 мг/кг	Чрезвычайно токсичные
5—50 мг/кг	Высокотоксичные
50—500 мг/кг	Умеренно токсичные
0,5—5 г/кг	Малотоксичные
5—15 г/кг	Практически нетоксичные
> 15 г/кг	Практически безвредные

Кроме того, необходимо учитывать еще ряд факторов. Это и индивидуальность различных экспериментальных животных, и различное распределение токсинов в органах и тканях, и биотрансформация токсинов, которая затрудняет их определение в организме.

При хронической интоксикации решающее значение приобретает способность вещества проявлять кумулятивные свойства, т. е. накапливаться в исходном объекте и передаваться по пищевым цепям или в органах. Необходимо также учитывать комбинированное действие нескольких вводимых веществ при их одновременном и последовательном поступлении в организм, а также их взаимодействие с макро- и микронутриентами пищевых продуктов, так как человек в течение всей жизни может получать вместе с пищей целый комплекс чужеродных веществ либо в виде контаминантов (загрязнителей), либо в виде добавок к пищевым продуктам.

Комбинированный эффект совместного действия поступающих с пищей веществ является результатом физических или химических взаимодействий, индукции или ингибирования ферментных систем, протекания других биологических процессов. Дей-

ствие одного вещества может быть усилено или ослаблено влиянием других веществ.

В связи с этим различают два основных эффекта: *антагонизм* — эффект воздействия двух или нескольких веществ, при котором одно вещество ослабляет действие другого; *синергизм* — эффект воздействия, превышающий сумму эффектов воздействия каждого фактора в отдельности.

В связи с возможным хроническим воздействием посторонних веществ на организм человека и возникающей опасностью отдаленных последствий важнейшее значение приобретают канцерогенное (возникновение раковых опухолей), мутагенное (качественные и количественные изменения в генетическом аппарате клетки) и тератогенное (аномалии в развитии плода, вызванные структурными, функциональными и биохимическими изменениями в организме матери и плода) действия посторонних веществ.

Большинство пищевых добавок не имеют, как правило, пищевого значения, т. е. не являются пластическим материалом для организма человека, но некоторые пищевые добавки являются биологически активными веществами, однако, как любое химическое соединение, введенное в продукты питания, они могут быть токсичными, поэтому проблеме безопасности пищевых добавок всегда уделяется особое внимание. Применение пищевых добавок, как всяких чужеродных, обычно несъедобных ингредиентов пищевых продуктов, требует строгой регламентации и специального контроля.

Безвредность пищевых добавок определяется на основе широких сравнительных исследований, предпринимаемых такими органами, как Объединенный комитет экспертов по пищевым добавкам (ОКЭПД) ФАО/ВОЗ (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) и Научный комитет по продуктам питания (НКПП) Европейского союза. Использование пищевых добавок запрещено, если они не прошли соответствующую проверку и не установлено их допустимое суточное потребление (ДСП).

Международный опыт организации и проведения системных токсиколого-гигиенических исследований пищевых добавок обобщен в специальном документе ВОЗ (1987—1991 гг.) «Принципы оценки безопасности пищевых добавок и контаминантов в продуктах питания».

Согласно закону Российской Федерации «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» государственный предупредительный и текущий санитарные надзоры осуществляются органами санитарно-эпидемиологической службы. Безопасность применения пищевых добавок в производстве пищевых продуктов регламентируется документами Минздрава РФ на федеральном уровне.

Пищевые добавки являются одними из важных слагающих пищи, специально вносимым в продукты (блюда) для придания технологических и потребительских свойств. В связи с этим не ме-

нее важным является оценка уровня технологической функциональности пищевых добавок и корректирующих материалов. В оценке цветности, например, широко используются фотоколориметрические, спектрофотометрические и спектральные методы.

Таким образом, пищевые и биологически активные добавки прочно вошли в сферу практической деятельности человека при производстве пищевых продуктов и приеме пищи. Функционально-технологические свойства и биологическое действие на организм человека сделали их нормой жизни, так как практика показывает значительную экономическую целесообразность применения их в пищевых системах для коррекции и достижения нужного уровня свойств и качества пищевых продуктов, а также для профилактики заболеваний. Вместе с тем следует помнить, что многие из них — вещества синтетические и поэтому их применение в питании ограничено и регламентируется предельно допустимыми концентрациями.

Контрольные вопросы и задания

1. Каковы требования к пищевым и биологически активным добавкам? 2. Дайте определение понятий *пищевая добавка* и *биологически активная добавка* к пище (БАД). В чем состоит разница? 3. Какова классификация пищевых добавок? Приведите примеры. 4. Каково назначение и химическая природа основных пищевых добавок? 5. Почему пищевые добавки регламентированы по дозе применения? 6. Какие вещества изменяют структуру пищевых систем и почему? 7. Каково законодательное обеспечение применения пищевых и биологически активных добавок?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев С. В., Пивоваров Ю. П. Экология человека: Учебник. — М.: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2001.

Антипова Л. В., Безрядин Н. Н., Титов С. А. Практикум по физическим методам контроля сырья и продуктов в мясной промышленности: Учеб. пособие. — Воронеж: ВГТА, 2004.

Антипова Л. В., Безрядин Н. Н., Титов С. А., Агапов Б. Л., Лавренов Б. Л. Физические методы контроля сырья и продуктов в мясной промышленности. Лабораторный практикум. — СПб.: Гиорд, 2006.

Антипова Л. В., Глотова И. А. Использование вторичного коллагенсодержащего сырья мясной отрасли. — СПб.: Гиорд, 2006.

Антипова Л. В., Глотова И. А., Жаринов А. И. Прикладная биотехнология. — СПб.: Гиорд, 2003.

Антипова Л. В., Глотова И. А., Рогов И. А. Методы исследования мяса и мясных продуктов. — М.: КолосС, 2004.

Винтер Гриффит. Витамины, травы, минералы и пищевые добавки: Справочник / Пер. с англ. К. Ткаченко. — М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002.

Горбатова К. К. Биохимия молока и молочных продуктов. — 3-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Гиорд, 2003.

Грин Н., Стаут У., Тейлор Ф. Биология. В 3 т. Т. 1: Пер. с англ. / Под ред. Р. Сопера. — М.: Мир, 1993.

Грузинов Е. В. Пища с точки зрения химика. Минеральные вещества // Химия. — № 41 (1998).

Ермолаев М. В. Биологическая химия. — М.: Медицина, 1978.

Жеребцов Н. А., Попова Т. Н., Артюхов В. Г. Биохимия. — Воронеж: ВГУ, 2002.

Захарченко В. Н. Коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1989.

Комов В. Т., Шведова В. Н. Биохимия. — М.: Дрофа, 2004.

Ленинджер А. Основы биохимии / Перевод с англ. канд. физ.-мат. наук В. В. Борисова, канд. биол. наук М. Д. Гроздовой, канд. мед. наук С. Н. Преображенского; под ред. акад. В. А. Энгельгарда и проф. Я. М. Варшавского. — в 3 т. Т.I. — М.: Мир, 1985.

Макарова Л. Б. Лецитины. Медико-биологические функции, свойства, выделение и применение. — М.: МГУПБ, 2001.

Миндел Э. Справочник по витаминам и минеральным веществам / Пер. с англ. — М.: Медицина и питание, 1997.

Морозкина Т. С., Мойсинок Н. Г. Витамины. — Минск: ООО «Асар», 2002.

Нечаев А. П. Органическая химия: Учебник. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1988.

Нечаев А. П., Кочеткова А. А., Зайцева А. М. Пищевые добавки. — М.: Колос, 2002.

Нечаев А. П., Траубенберг С. Е., Кочеткова А. А. и др. Пищевая химия / Под ред. А. П. Нечаева. — СПб.: Гиорд, 2004.

Поздняковский В. М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза пищевых продуктов: Учебник. — 3-е изд., испр. и доп. — Новосибирск: Сиб. унив., 2002.

Политика здорового питания: Федеральный и региональный уровни. — Новосибирск: Сиб. унив., 2002.

Полная энциклопедия здорового питания. Сост. А. В. Маркова —СПб.: ЭКСМО-Пресс, 2002.

Рогов И. А., Антипова Л. В., Дунченко Н. И., Жеребцов Н. А. Химия пищи. Книга 1: Белки: структура, функции, роль в питании. — М.: Колос, 2000.

Рогов И. А., Антипова Л. В., Шуваева Г. П. Пищевая биотехнология. — М.: КолосС, 2004.

Романовский В. Е. Витамины и витаминотерапия. — Ростов-на-Дону: Феникс, 2000.

Скобун А. С., Ткаченко Т. А. Биоорганические соединения. Углеводы. Липиды. — Владивосток: ДГТРУ, 1999.

Спиричев В. Б. Сколько витаминов человеку надо? — М.: Медицина, 2000.

Тутельян В. А., Суханов Б. П., Австриевских А. Н., Позднякоский В. М. Биологически активные добавки. — Томск: НТЛ, 1999.

Файвишевский М. Л. Производство пищевых животных жиров. — М.: Антиква, 1995.

Филиппович Ю. Б. Основы биохимии. — М.: Высшая школа, 1993.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М.: Химия, 1982.

Шильман Л. З. Физико-химические изменения жиров при использовании их в общественном питании. — Саратов: СГТУ, 2003.

Щербаков В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья. — М.: Пищевая промышленность, 1979.

Щербаков В. Г., Лобанов В. И. Биохимия и товароведение масличного сырья.— М.: КолосС, 2003.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

●

Абрин 95
Авенин 91
Авидин 224
Авитаминоз 600, 614
Автолиз 112
Агар-агар 525, 544
Агароза 525
Агликон 536
Азорубин 743, 808
Акарициды 776
Активность воды 727
Активность геропротекторная 673
Активность оптическая 19
Актин 56, 87, 106, 108
Актомиозин 106, 108
Актомиозиновый комплекс 106
Аланин 27, 32, 37, 54, 118, 125, 190, 322
Алкалоиды 742, 749
Алкоголиз 419, 750
Альбумин 40, 80, 88, 89, 131, 137, 138, 156, 279
Альгинаты 515, 546
Альдегиды 24
Альдоза 26, 510
Альдосахар 520
Альдостерон 343
Алюминий 214
Амигдалин 537
Амилоза 310, 518
Амилопектин 518
Аминокислоты 6, 15, 17, 33, 182, 207, 215, 216, 237, 322—323
  аланин 27, 32, 37, 54, 118, 125, 190, 322
  валин 27, 54, 60, 323
  гистидин 29, 54, 60, 81, 82, 93, 191
  изолейцин 27, 54, 60, 322
  лейцин 27, 54, 60, 90, 322
  метионин 29, 54, 93, 191
  проламин 89, 91
  протеиногенные 13, 17, 31
  серин 28, 39, 59, 60, 102, 191, 322
  тирозин 27, 39, 60, 81, 85, 102, 193, 323
  треонин 28, 39, 59, 102, 323
  трипсин 5, 49, 75, 78, 126, 331
  триптофан 29, 85, 93, 192, 323
  фенилаланин 28, 85, 93, 323
  цистеин 29, 81, 90, 93, 108, 191, 322
  цистин 93, 133, 323
Аминосахара 506
Амины биогенные 696
Анемия железодефицитная 685
Антиалиментарные вещества 747
Антибиотики 298, 736
Антивитамины 300, 747
Антиканцероген 640
Антиокислители (антиоксиданты) 610, 643, 669
Антифиданты 776
Антоцианы 740, 743
Арабиногалактан 525
Арабаны 526
Аргенин 28, 61, 81, 93, 102, 322
Асклепаин 327
Аскорбиновая кислота 610, 612, 615, 638, 641, 648, 651, 654, 783
Аспарагиновая кислота 21, 28, 54, 59, 60, 81, 102, 322
Атеросклероз 641, 709
Аттрактанты 776, 781
Афлатоксины 756
Ацетил-КоА 190, 415
Ацетилфосфат 582
Ацидолиз 419
Ацилглицерины 406, 408

БАД 601, 692, 730, 831
Бактерии
  маслянокислые 583
  молочнокислые 579
  пропионовокислые 583
  уксуснокислые 584
Балластные вещества 585
Бацитрацин 779
Бацихилин 779
Белки 5, 14, 36, 39, 41, 64, 67
  внутриклеточные 100
  глобулярные 35, 40, 46, 49, 52, 65, 68
  животные 15
  плазмы 137
  растительные 6, 52, 160, 162
  сарколеммы 100, 114

соединительнотканные 100
сократительные 5, 14
стромы 100
фибриллярные 35, 40, 51, 65, 68, 93
ядер 100, 114
Бенз(а)пирен 756, 774
Бетаин 742
Бетаксантины 742
Беталайны 742
Бетанидин 742
Бетацианины 742
Биологически активные вещества 601, 692
Биотин 612, 636
Биофлавоноиды 601, 643
Биуретик 830
Бифидобактерии 582
Бифильность липидов 405
Бор 214
Брожение
маслянокислое 579, 583
пропионовокислое 583
спиртовое 582
укуснокислое 583
Бромелаин 329, 332

Вазопрессин 348
Валин 27, 54, 60, 322
Ванадий 226, 711
Ванилин 537
Вербиоза 472, 513
Витамер 462
Витаминоподобные вещества
витамин B_{13} (ортовая кислота) 613, 615, 783
витамин B_{15} (пангамовая кислота) 615, 783
витамин N (липоевая кислота) 613, 615, 644—645
витамин U (S-метилметионин) 613, 615, 643, 644, 783
инозит 613, 615, 641, 642, 783
карнитин 615, 642
парааминобензойная кислота 615, 642
холин 615, 644, 783
Витамины 5, 7
водорастворимые 460
— B_1 (тиамин) 603—606, 615, 616, 625—628, 646, 649, 652, 655, 783
— B_2 (биотин) 606, 607, 615, 616, 628, 629, 646, 649, 652, 656, 783
— B_3 (пантотеновая кислота) 607, 608, 615, 616, 629—630, 646, 649, 652, 783
— B_6 (пиридоксин, пиридоксаль) 607, 615, 616, 631, 632, 649, 652, 783
— B_{12} (кобаламин) 609, 610, 615, 616, 620, 635, 636, 646, 649, 652, 783
— C (аскорбиновая кислота) 507, 610—612, 615, 638—641, 648, 651, 654, 783
— H (рибофлавин) 612, 615, 616, 636—638, 649, 652, 783
— PP (ниацин, никотинамид, никотиновая кислота) 608, 615, 616, 630, 631, 649, 652, 656
— фолацин, фолиевая кислота 608, 609, 615, 616, 633—635, 649, 652, 657, 783
жирорастворимые 460, 623
— A 460, 601—614, 616, 618—620, 646, 648, 652, 657, 782
— D 602—604, 614, 616, 620, 621, 646, 648, 652, 783
— E 460, 461, 604, 605, 614, 621—623, 648, 652, 783
— K 605, 614, 616, 623—625, 649, 783
Витамицин 779
Вицилин 95
Вкусовые вещества 795, 819
Влага 726, 727
свободная 726
связанная 726, 727
— адсорбционная 727
— капиллярная 727
— осмотическая 727
— химическая 727
Вода 62, 719 *см. также* Влага, Активность воды
Водоудерживающие (влагоудерживающие) агенты 241
Воск 421—423, 455
карнаубский 423
монтанный 423
спермацет 422

Галактаны 524
Галактоза 127, 505
Галактоманнан 525, 545
Ганглиозиды 438
Гелеобразователи 69, 264
Геллан 548, 815
Гель 69, 289
Гемицеллюлоза 522
Гемоглобин 5, 40, 46, 54, 82, 87, 89, 95, 103, 143
Гемоглютеины 301
Гемостаз 139
Гемохроматоз 688
Гентибиоза 512
Гепарин 529
Гепатотоксины 781
Гербициды 776
Гетероаминосахариды 510

Гидрогенизация глицеридов 417
Гидроколлоиды 815
Гидроксиапатит 667
Гидроксипролин 29, 38, 44, 124
Гидролаза 310, 320
Гидрохинон 740
Гипервитаминоз 600, 614
Гиперкальциемия 670
Гиповитаминоз 600, 614, 629
Гипогликемия 694
Гипокалиемия 664
Гипотиреоз 733
Гистидин 29, 54, 60, 81, 82, 93, 192
Гистоны 89, 92
Глазирователи 797, 798
Глиадины 68, 70, 91, 171
Гликоген 519, 574
Гликогенолиз 566, 679
Гликозидная связь 509, 513
Гликозиды 502, 536, 743
Гликолипиды 407, 428, 438, 457
Гликопротеины 95, 130, 222, 635
Глицеральдегид 503
Глицериды 409, 419
Глицерин 533
Глицеролипиды 429
Глицерофосфолипиды 429
Глицин 18, 27, 32, 36, 37, 54, 322
Глобин 143
Глобула 62, 80, 553
Глобулин 89, 131, 138, 279
Глобулин X 100
Глутамат кальция 54
Глутаминовая аминокислота 28, 54, 59, 60, 81, 89, 193, 322
Глутатион 703
Глюкагон 70, 565
Глюкованилин 557
Глюкоза 26, 504, 537
Глюкокортикоиды 565
Глюкооксидаза 95
Глюкурониды 622
Глютелины 89, 91
Глютенин 70, 92
Глютин 132
Гомоолигосахариды 512
Гормоны 9, 38, 40, 336, 338
амины 337
— адреналин 337, 341, 346
— вазопрессин 337, 347, 348
— глюкагон 337, 339, 340
— инсулин 337, 339, 340
— кортикотропин 337, 346
— норадреналин 341
— пептидные гормоны 337
— тироксин 337
— тиролиберин 337
окситоцин 347
стероидные 337, 342
— альдостерон 342, 343
— дигидротестостерон 343, 344
— кортизол 337, 342
— кортикоиды 342
— кортикостерон 342, 343
— минералокортикоиды 343
— паратормон 338
— прогестерон 337, 345
— тестостерон 337, 343, 344
— β-эстрадиол 337, 344
— эстрион 344
— эстрон (фолликулин) 344
тропины 346
— липотропин 346, 347
— лютеинизирующий гормон 346, 347
— пролактин 346, 347
— соматотропин 346, 347
— тиреотропин 346, 347
— фолликулостимулирующий гормон 346, 347
эстрогены 337, 343, 344
Госсипол 461
Грицин 756, 779
Гуанидин 74
Гуар 816
Гуаран 86, 514

Дегидрогеназа 54
Дезоксисахара 265
Декстраны 523, 814
Деминерализация 673
Денатурация 42, 65, 75
Десмозин 125
Дигидроксиацетон 543
Диольные липиды 408
Дипальмитоилфосфатидилхолин 425
Дисахариды 503
Диффузия 66
Дрожжи 504
ДСД 696, 758, 804
ДСП 696, 738, 758
Дубильные вещества 736, 744—746

Желатин 68, 132
Железа
гипофиз 346
паращитовидная 338
поджелудочная 339
половые 343
щитовидная 337
Железо 103, 157, 685
Жир(ы) 5, 406, 452—479
животные 466—473
молока 473—479
растительные 452—465
Жирнокислотный состав 641

Загрязнители
антибиотики 298, 778—780

— витамицин 779
— кормогрицин 779
— фрадизин 779
гормоны и стимуляторы 780
микотоксины 780, 781
нитраты и нитриты 771
пестициды 775—778
полициклические ароматические углеводороды 774—775
радионуклиды 766—771
— стронций 767—769
— цезий 769—771
тяжелые металлы 756—765
— кадмий 756—758
— мышьяк 760, 761
— олово 765
— ртуть 761—765
— свинец 758—760
Загуститель 686, 795
Закон
Оствальда—Вейля 471
Рауля 65
Зеаксантин 425
Зерновые культуры 571
Золи 289, 816
Зооциды 776

Изолейцин 27, 54, 60, 322
Изоляты 785
Изомальтоза 512
Изомераза 311
Изопреноиды 793
Иммуноглобулин 53
Инверсия 410, 509
Ингибиторы пищевых ферментов 747
Индигокармин 809
Инозин 601
Инозит 601, 613, 641
Инозитфосфолипид 436
Инсектициды 698
Инсулин 338, 339, 565, 711
Инулин 520
Иод 226, 689
Иодказеин 733
Иодное число 418
Иодэластин 733, 692
Итаи-итаи 628
ИЭТ 21, 73, 74, 82, 91, 100

Кадмий 212, 756
Казеин 88, 91, 147
Калий 226, 664
Коллагеназа 326, 331
Кальций 60, 150, 666
Кальциноз 670, 680
Камеди 591, 813
Кампестерин 805
Капростанол 427
Карамелизация 25
Карбанион 632
Карбоксиметилцеллюлоза 814
Кармин 809
Кармуазин 808
Карнитин 601, 642
Каробан 743
Каротиноиды 458, 742, 809
Каррагинан 344, 544, 590, 813
Каталаза 95
Катепсины 326, 331, 334
Катехин 745
Кверцетин 743
Кейланы 423
Кератин 40, 49, 51, 57, 62, 94, 133, 135
Кетозы 526
Кетоны 746
Кислотное число 418, 498
Кислоты
аминокислоты *см. также* Аминокислоты 215, 216, 237
аскорбиновая 105
гексуроновая 127
жирные кислоты
— арахиновая 412, 428, 474
— лауриновая 412, 467, 468, 474
— липоевая 412, 613
— миристиновая 412, 428, 467, 469, 471, 474
— монтановая 423
— олеиновая 412, 415, 427, 467, 469
— пальмитиновая 412, 415, 422, 467, 471, 474
— пальмитолеиновая 412, 415, 427, 428
— пантотеновая 600
— стеариновая 412, 415, 427, 467, 468, 471
— церотиновая 412, 422, 428, 738
— эйкозапентаеновая 472
органические
— аскорбиновая 516, 600
— галактуроновая 505
— гиалуроновая 505, 515, 528
— лимонная 736
— молочная 504, 581
— никотиновая 608
— оротовая 600, 613
— пангамовая 601, 615
— парааминобензойная 601, 615, 642
— пектиновая 526
— пировиноградная 627, 694
— пропионовая 736
— уксусная 467
— уроновая 505, 535, 737
— фолиевая 452, 600
— фумаровая 736
— хлорогеновая 467, 739
— щавелевая 671
— щавелевоуксусная 673

— яблочная 736
— янтарная 736
Клейковина 68, 70, 92, 175
Клетчатка 522
Коалесценция 817
Кобаламин 600, 609
Кобальт 226, 692
Колипаза 227
Коллаген 38, 47, 49, 57, 68, 87, 94, 114, 116, 272
Коллагеназа 326, 331
Коллаген-эластиновый комплекс 326
Комплексообразующая способность 592
Консерванты 796
Контаминанты 8, 567
Конформация 8, 567
Кормогрицин 779
Коррин 779
Кортикоид 342
Кортинотропин 346
Кофеин 749
Красители пищевые
минеральные 811
натуральные 742, 809, 816
синтетические 811, 816
Крахмал 87, 513, 517, 544
Кремний 212
Криолит 527
Кровь 136, 278, 279
Ксантан 514, 516, 547
Ксиланы 526
Ксилит 807
Кумарин 739, 810

Лактаза 511, 697
Лактоза 511
Ламинарин 531
Ланолин 422
Леван 520
Лейкоантоцианы 740, 744
Лейкобласты 299
Лейкозин 90
Лейцин 27, 54, 60, 90, 322
Леумелин 90
Лецитин 435, 465
Лиаза 310
Лигаза 311
Лизин 21, 28, 61, 81, 90, 91, 93, 102, 193
Лимонен 440
Лимфоциты 776
Липиды 5, 7, 404
воск карнаубский 423
— монтанный 423
— спермацет 422
гликолипиды 407, 428, 429, 438, 456
глицериды 409—421
диольные 421
запасные 407
защитные 407
неомыляемые 408
омыляемые 408
простые 406, 409—429
сложные 402, 423, 427, 428
— гликолипиды 407, 428, 438, 456
— — галактоцереброзид 438
— — лимонен 440
— — мирцен 439
— — пристан 439
— — цитраль 439
— фосфолипиды 407, 408, 429, 456, 475
— — глицерофосфолипиды 429
— — инозитфосфолипиды 436
— — лецитин 434—436, 475
— — сфинголипиды 436—438
стериды 423, 427, 428
стероиды 457, 458
стеролы 423—427, 475
— капростанол 426
— ситостерол 424
— стигмастерол 424
— тестостерол 427
— триацилглицерины 409—421
— фукостерол 424
— холестанол 423, 426
— холестерол 424, 425
— эргостерол 424
— эстрадиол 427
структурные 407
терпены 457, 458
Липопротеины 87, 95, 644, 725
Липотропин 347
Литий 226, 715
Лютеин 810
Лярд-ойл 416

Магний 108, 212, 671, 683
Мадар 327
Мальтоза 512
Мальтотриоза 513
Маннаны 525
Маннит 532
Манноза 505
Масла 452
Масличное сырье 405
Марганец 226, 693—695, 716
Мацин 327
Мегалобласт 103
Медь 226, 695
Меланины 25, 745
Меланоидины 30
Метаболизм 520
витамины 618—644
— А 618—620
— B_1 625—628
— B_2 628, 629
— B_3 629, 630

Разрыхлители 795
Растворимость 65, 68
Раффиноза 513
Реадсорбция 596
Реакция
биуретовая 35, 84
Ван-Слайка 18
конденсации 663
ксантопротеиновая 85
Майяра 21, 25, 30, 284
с нингидрином 19, 24
— фенилизотиоцианатом 25
— формальдегидом 18
перегруппировка Амадори 26
Штекера 29
Регуляторы кислотности 795
Редуцирующие сахара 502, 510
Ренин 325
Рентгеноструктурный анализ 627
Ретикулин 114, 131
Ретиналь 619
Ретинол 600
Рибонуклеаза 42, 49
Рибофлавин 600, 606, 645
Ртуть 294
Рутин 643, 739, 761

Саркоплазматический ретикулум 668
Сахар инвертный 510
Сахара 27
Сахараты 264
Сахароза 510
Сахароспирты 503
Свинец 212, 758
Седиментация 483
Селен 665, 700
Селиванова реакция 487
Сера 677
Серин 28, 39, 59, 60, 102, 191, 322
Сефадекс 371
Синигрин 817, 536
Ситостерол 430
Сквален 439
Смолы 782
Сокслета аппарат 497
Спермацет 422
Стабилизаторы 795
Стеараты 425
Стереоизомеры 542
Стериды 423—428
Стероиды анаболические 408
Стерол 232, 426
Стигмастерол 461
Стронций 756, 767
Студнеобразователи 586
Студни 589
Сукцинаты 738
Суспензии 796
Сфалерит 709
Сфингозин 429, 436
Сфинголипиды 407,436

Таннин 74, 744
Тароксантин 824
Тартразин 806
Таурин 191
Таутометрия 549
Текстураты 247, 795
Теобромин 749
Теория
вырожденно-разветвленных цепных реакций 486, 489
Михаэлиса 315
Теофиллины 749
Терпин 438
Тест-культуры 792
Тестостерон 343, 427
Тетраметилглюкоза 554
Тиабендазол 607
Тиамин 600, 606
Тиоурацил 609
Тиреокальцитонин 679
Тиреотропин 347
Тирозин 27, 39, 60, 81, 85, 102, 193, 322
Титан 756
Токоферол 604, 640
Трансфераза 310
Трансферрин 138
Триацилглицерины (триглицериды) 413, 415, 416
Трегалоза 512
Треонин 28, 39, 59, 102, 322
Триозы 503
Трипсин 5, 49, 75, 78, 126, 331
Трипсиноген 307, 309, 323
Триптофан 29, 85, 93, 192, 322
Тропин 346
Тропоколлаген 117, 123
Тропомиозин 51, 57, 106, 109
Тропонин 110
Тропоэластин 125

Углеводы
моносахариды 502—510
олигосахариды 510—514
— гомоолигосахарид 512
— изомальтоза 512
— лактоза 511
— мальтоза 512
— раффиноза 513
— сахароза 510—512, 570
— целлобиоза 512
полисахариды 514—530
— амилопектин 518
— *арабаны* 526
— галактаны 524, 525
— гемицеллюлоза 524
— гепарин 524—530

— гиалуроновая кислота 528
— гликоген 519, 520, 574
— декстраны 523, 524
— крахмал 517, 518
— ксилан 526
— леван 520—522
— маннаны 525
— пектин 526—528
— пектиновые вещества 526
— фруктаны 520
— хитин 530
— хондроитинсульфат 528
— целлюлоза 522, 523, 568
Уплотнители 795
Усилители аромата и вкуса 797

Фактор F 406
Фармакологически активные вещества 831
Фелинга раствор 367
Фенилаланин 28, 85, 93, 322
Фенольные соединения 740
Фермент 9, 14, 17, 36, 40, 54, 85, 86, 305
Ферменты, классификация 310
гидролазы 310, 320
— амилазы 310
— протеазы 310
— эстеразы 310
изомеразы 311
лиазы 311
— карбоксилаза 311
лигазы 311
оксидоредуктазы 310
— дегидрогеназы 310
— цитохромы 310
— электроназы 310
пептидазы 320, 321
пептид-гидролазы (протеазы) 320, 321
протеиназы 306, 309, 320
трансферазы 310
— ацетилтрансферазы 310
— фосфотрансферазы 310
экзопептидазы 321
эндопептидазы 320
Феромон 439
Фибриллы 40, 57, 87
Фибриноген 139, 279
Фиброин 40, 49, 57, 99
Фитин 671, 710, 748
Фитогликолипиды 457
Фитогормоны 458
Фитол 551
Фитосоединения 457
Фитостерол 425
Фицин 126, 327, 332
Флавоноиды 739, 743
Флокуляция 553
Флуктуация 550
Флуороз 707, 748
Фолацин 616
нозит 434
Фосфатидил 36
Фосфатиды 4
ин 630
Фосфоглице 214, 406, 407, 429, 456, 678
Фосфолипид ны 151
Фосфопроте 212, 678
Фосфор 150,
Фрадизин 7 0
Фруктаны 5 504
Фруктоза 26,
Фтор 212, 70 07
Фторапатит 547
Фукоксанти 23
Фукостерол 62, 776
Фунгициды 07
Фуразолон 96
Фуранозид
Фурокумари 741
Фурфурол 5 8

Химотрипси 53, 75, 78, 126, 323
Химотрипси ноген 323, 331
Хинон 125
Хитин 530, 815
Хитозан 530
Хлор 212, 6
ческие соединения 736
Хлорорган 458, 459, 615
Хлорофилл лоты 427
Холевые ки комплексы 427
Холеиновые ерол 600
Холекальци
Холестан 42 423
Холестанол (холестерол) 423, 425, 695,
Холестерин 709
инин 444, 671
Холецисток 615, 644
Холин 443, сульфат 528, 640
Хондроитин 07
Хром 212, 7

Цветные ре акции 384
Цезий 212, 756, 796
Целлобиоза 512
Целлюлаза 509, 813
Целлюлоза 508, 522
Цереброзид 438, 536
Церуллопла змин 696
Цианидин 743, 810
Цианкобал мин 600, 609
Цинк 212, 296, 709
Цистеин 29 , 81, 90, 93, 108, 191, 322
Цистин 93, 133

Число
иодное 418, 498
кислот ое 418, 498
омылен ия 416, 417, 476, 499
перокси дное 418

Экзопептидаза 320
Экстракты CO_2 827
Эластаза 126
Эластин 40, 57, 87, 94, 114
Электролиты амфотерные 19, 21
Эмульгаторы 209, 417
Эмульгирующие соли 798
Эмульсии 7, 276, 480
Эндопептидаза 320
Энтальпия 79
Энтропия 66, 71
Эпимер 503, 535
Эпоксиды 782
Эргостерол (эргостерин) 600
Эритробласты 103
Эритроциты 103, 142
Эстроген 344
Эфир
  карнаубово-мирициловый 422
  моно- и диглицеридов 423
  пальмитиново-ацетиловый 423
  церотиново-мирициловый 743, 423
Эфирные масла 482, 746
Эффект
  ретроградации 597
  энтропийный 79

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ... 3
Введение ... 5

Часть I. Белки

Глава 1. **Общие сведения о белках** ... 14
1.1. Химическое строение белков и свойства входящих в них компонентов ... 16
1.1.1. Физико-химические свойства аминокислот ... 19
1.1.2. Структурные особенности протеиногенных аминокислот ... 31
1.2. Полипептидная теория химического строения белков. Первичная структура ... 35
1.3. Пространственное строение белков. Типы химических связей ... 40
1.3.1. Особенности и разновидности вторичной структуры ... 44
1.3.2. Третичная и четвертичная структуры ... 51
1.3.3. Типы химических связей, участвующих в образовании структуры белка ... 58
1.4. Физико-химические свойства белков ... 64
1.4.1. Форма, размеры и масса белков ... 64
1.4.2. Гидрофильность (растворимость) белков ... 65
1.4.3. Денатурация белков ... 74
1.4.4. Электрохимические свойства белков ... 80
1.4.5. Химические свойства белков ... 84
1.5. Биологические функции белков ... 86
1.6. Классификация белков ... 88

Глава 2. **Белки животного происхождения** ... 98
2.1. Белки мышечной ткани ... 99
2.2. Белки соединительных тканей ... 115
2.3. Кератины ... 133
2.4. Белки крови ... 136
2.5. Белки молока ... 147

Глава 3. **Белки растений** ... 160
3.1. Белки бобовых и масличных культур ... 161
3.2. Белки зерновых культур ... 168
3.3. Белки различных органов растений ... 177

Глава 4. **Роль белков в питании** ... 181
4.1. Значение белков ... 182
4.2. Белковый обмен в животном организме ... 183
4.3. Биологическая ценность и нормы потребления белка ... 192
4.4. Источники и выпускаемые формы пищевых белков ... 201
4.4.1. Мясо и мясопродукты ... 201
4.4.2. Мясо птицы и птицепродукты ... 213
4.4.3. Рыба и рыбопродукты ... 227
4.4.4. Молоко и продукты его переработки ... 232
4.4.5. Растения и продукты их переработки ... 241

4.4.6. Биомасса микроорганизмов ... 252
4.4.7. Комбинированные белковые продукты и аналоги ... 253
4.4.8. Пищевые добавки белковой природы ... 264
4.5. Функционально-технологические свойства белков при получении пищевых продуктов ... 269
4.5.1. Практическое значение функциональных свойств белка в технологии новых белковых продуктов ... 269
4.5.2. Белки животного происхождения ... 277
4.6. Безопасность пищевых белков ... 290

Глава 5. **Ферменты и гормоны** ... 305

5.1. Общая характеристика ферментов ... 305
5.1.1. Общая характеристика и классификация ферментов ... 305
5.1.2. Особенности ферментативного катализа и механизм действия ферментов ... 308
5.1.3. Кинетическая характеристика биокаталитических реакций ... 314
5.1.4. Источники и значение ферментов ... 320
5.2. Общая характеристика и функции гормонов ... 336

Глава 6. **Анализ белков** ... 349

6.1. Выделение, разделение и очистка ... 350
6.1.1. Солюбилизация ... 350
6.1.2. Хроматографические методы ... 352
6.1.3. Разделение на мембранах и волокнах ... 365
6.1.4. Электрофорез ... 367
6.2. Методы определения молекулярной массы и структуры белков ... 371
6.2.1. Определение молекулярной массы белков ... 371
6.2.2. Исследование первичной структуры белка ... 377
6.2.3. Исследование пространственной структуры (конформации) белков ... 381
6.3. Количественный и качественный анализ белков ... 384
6.3.1. Спектроскопические методы ... 384
6.3.2. Иммунохимические методы ... 396
6.4. Методы определения питательной ценности белков ... 399

Часть II. Небелковые вещества

Глава 7. **Пищевые липиды** ... 404

7.1. Общая характеристика и классификация липидов ... 405
7.2. Структура и физико-химические свойства липидов ... 409
7.2.1. Простые липиды ... 409
7.2.2. Сложные липиды ... 429
7.3. Метаболизм и роль липидов в питании ... 441
7.4. Роль липидов в технологии пищевых продуктов ... 452
7.5. Анализ липидов ... 496

Глава 8. **Углеводы** ... 501

8.1. Классификация и структура углеводов ... 502
8.2. Физико-химические свойства углеводов ... 531
8.3. Первичная структура полисахаридов ... 541
8.4. Пространственная структура полисахаридов и типы связей, ее образующих ... 548
8.5. Роль углеводов в питании ... 554
8.6. Углеводы в продуктах питания и пищевой технологии ... 569
8.7. Анализ углеводов ... 594

Глава 9. **Витамины** ... 598

9.1. Общая характеристика, номенклатура и классификация витаминов ... 599
9.2. Структура и физико-химические свойства витаминов ... 601

9.3. Биологические функции и метаболизм витаминов 614
9.4. Витамины в питании и технологии пищевых продуктов 646
9.5. Анализ витаминов 660

Глава 10. **Минеральные вещества и вода пищи** 663
10.1. Макроэлементы 663
10.2. Микроэлементы 685
10.3. Вода пищи 719
10.4. Роль и перспективы минеральных веществ в производстве продуктов питания 729
10.5. Анализ минеральных веществ 733

Глава 11. **Непищевые и чужеродные вещества** 736
11.1. Общая характеристика и биологические свойства природных примесей в пище 736
11.2. Источники и биологическое действие чужеродных химических веществ 753
11.3. Химические и технологические факторы в обеспечении биологической безопасности пищи 782
11.4. Анализ пищевых продуктов на содержание загрязнителей 789

Глава 12. **Пищевые и биологически активные добавки** 792
12.1. Общая характеристика и классификация пищевых добавок 794
12.2. Биологическая безопасность пищевых добавок 803
12.3. Роль биологически активных добавок в питании 827
12.4. Законодательное обеспечение производства и применения пищевых добавок 833
12.5. Анализ и некоторые рекомендации по применению пищевых добавок 835

Список рекомендуемой литературы 839

Предметный указатель 841

Учебное издание

Рогов Иосиф Александрович,
Антипова Людмила Васильевна,
Дунченко Нина Ивановна

ХИМИЯ ПИЩИ

Учебник для вузов

Художественный редактор *В. А. Чуракова*
Компьютерная верстка *Т. А. Клименко*
Компьютерная графика *Т. А. Клименко*
Корректор *Т. Д. Мирлис*

Сдано в набор 23.06.06. Подписано в печать 08.11.07. Формат $60 \times 88^{1}/_{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Ньютон. Печать офсетная. Усл. печ. л. 52,43.
Изд. № 042. Тираж 2000 экз. Заказ № 8489.

ООО «Издательство «КолосС»,
Почтовый адрес: 129090, Москва, Астраханский пер., д. 8.
Тел. (495) 680-99-86, тел./факс (495) 680-14-63,
e-mail: koloss@koloss.ru, наш сайт: www.koloss.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ОАО ордена «Знак Почета» «Смоленская областная типография
им. В. И. Смирнова»,
214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2