

**ЗАКЛАД ВИЩОЇ ОСВІТИ “ПОДІЛЬСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА ХІМІЇ**

ХАРЧОВА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

для здобувачів спеціальності 181 “Харчові технології”
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

м. Кам’янець-Подільський

ЗВО “ПДУ”

2025

Укладачі:

КРАЧАН Тетяна
Михайлівна
ЯМБОРАК Раїса
Семенівна

завідувач кафедри хімії, кандидат хімічних наук, доцент
доцент кафедри хімії, кандидат географічних наук, доцент

*Рекомендовано до видання науково-методичною радою Закладу вищої освіти “Подільський державний університет”
(протокол № від травня 2025 року)*

Рецензенти:

ФЕДОРЧУК
Іван
Вікторович

доцент кафедри біології та екології Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка, канд. біол. наук, доцент

ПРИЛІПКО
Тетяна
Миколаївна

завідувач кафедри харчових технологій виробництва й стандартизації харчової продукції Закладу вищої освіти “Подільський державний університет”, доктор с.-г. наук, професор

Харчова хімія : конспект лекцій (для здобувачів спеціальності 181 “Харчові технології” першого (бакалаврського) рівня вищої освіти) / **Т.М. Крачан, Р.С. Ямборак.** Кам'янець-Подільський : ЗВО “ПДУ”, 2025. 174 с.

Конспект лекцій містить стислий огляд матеріалу дисципліни "Харчова хімія", призначено для підготовки до виконання лабораторних робіт з дисципліни здобувачів освітнього ступеня “бакалавр” спеціальності 181 “Харчові технології”.

© Тетяна Михайлівна КРАЧАН, 2025

© ЗВО “ПДУ”, 2025

ПЕРЕДМОВА

Конспект лекцій з харчової хімії призначений для здобувачів освіти спеціальності 181 “Харчові технології”. Харчова хімія – це наука, що вивчає хімічний склад продуктів харчування, їхні перетворення під час зберігання, обробки та споживання, а також вплив окремих компонентів на організм людини.

Метою цього конспекту є систематизація й узагальнення основного теоретичного матеріалу, що розглядається в курсі, а також полегшення засвоєння складних понять, закономірностей і механізмів, які лежать в основі хімічних процесів у харчових системах. Конспект охоплює базові теми, зокрема хімічну природу білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, ферментів та інших біологічно активних речовин, а також розглядає вплив фізико-хімічних чинників на якість і безпеку харчових продуктів. Крім того, включено питання з хімічних та фізикохімічних методів аналізу компонентів сировини та продуктів харчування.

Матеріал викладено у логічній послідовності відповідно до навчального плану та програми дисципліни, із дотриманням принципів науковості, доступності й актуальності. У конспекті наведено ключові визначення, формули, реакції та приклади, що сприятимуть кращому розумінню предмета та підготовці до практичних занять, контрольних робіт і іспитів.

Автори сподіваються, що цей конспект стане корисним навчальним посібником для студентів, викладачів та всіх, хто цікавиться хімією харчових продуктів.

Розділ 1. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

Лекція 1 Вступ. Хімія харчових речовин.

План

1. Мета і завдання дисципліни.
2. Основні проблеми харчування і роль дисципліни на сучасному етапі.
3. Місце дисципліни в навчальному процесі. Зв'язок з іншими дисциплінами.
4. Сучасний стан і перспективи розвитку науки про харчування.

1. Метою викладання навчальної дисципліни "Харчова хімія" є формування компетенцій, спрямованих на отримання теоретичних знань практичних навичок в галузі вивчення хімічного складу і властивостей продуктів харчування із рослинної та тваринної сировини.

Основні завдання дисципліни "Харчова хімія" включають вивчення:

- складу макро- і мікронутрієнтів продовольчої сировини і харчових продуктів;
- залежності форм зв'язку води і термінів збереження харчових продуктів;
- вмісту в харчових продуктах основних компонентів їжі (білків, ліпідів, вуглеводів) та потреба організму в них;
- вмісту в харчових продуктах і потреби організму в мінеральних речовинах, вітамінах, кислотах і інших нутрієнтах;
- джерел вмісту компонентів їжі;
- властивостей окремих нутрієнтів харчових продуктів;
- перетворень основних компонентів їжі (білків, ліпідів, вуглеводів) під час виробництва і зберігання продуктів харчування;
- властивостей неаліментарних речовин і шляхів зниження їх інгібувальної дії;
- гігієнічних вимог до якості і безпеки харчових продуктів;
- основ раціонального харчування;

- створення продуктів здорового (функціонального) харчування;
- впливи харчових чинників на функції органів травлення.

Вивчення курсу надає можливість студентам набути необхідного рівня теоретичної та практичної підготовки для використання у майбутній практичній діяльності знань щодо хімічної природи основних речовин, які входять до складу продовольчої сировини, а також ознайомитися з хімічними перетвореннями білків, вуглеводів, ліпідів, мінеральних речовин та вітамінів у процесі переробки сировини та виготовлення харчових продуктів, із роллю ферментів у цих процесах.

Вивчення курсу "Харчова хімія" дасть змогу підготувати майбутнього фахівця у галузі харчових технологій, який повинен володіти знаннями про хімічний склад харчової сировини, а також про хімічні та біохімічні перетворення, які відбуваються під час зберігання та переробки сировини, для вирішення основної задачі – забезпечення населення продукцією, що відповідає за складом потребам організму в харчових речовинах та захисних компонентах.

2. Серед основних проблем, які стоять перед людством в наш час, можна виділити декілька головних:

- забезпечення населення продуктами харчування;
- забезпечення енергією;
- забезпечення сировиною, в тому числі водою;
- охорона навколишнього середовища, екологічна і радіаційна безпека жителів, сповільнення негативних наслідків інтенсивної виробничої діяльності і захист людини від результатів цієї негативної діяльності.

Одним з найважливіших завдань для будь-якої країни є забезпечення населення продуктами харчування. Харчування впливає на організм людини з моменту її народження до найостаннішого дня життя. Інгредієнти харчових продуктів, надходячи в організм людини з їжею і перетворюючись в ході метаболізму в результаті складних біохімічних перетворень на структурні елементи клітин, забезпечують її організм пластичним матеріалом і енергією, які

є необхідними для фізіологічної і розумової діяльності, визначають здоров'я, активність і тривалість життя людини, її здатність до відтворення. Тому стан харчування, є одним з найважливіших чинників, що визначають здоров'я нації.

Продукти харчування повинні не тільки задовольняти потреби людини в основних харчових речовинах і енергії, але і виконувати профілактичні і лікувальні функції.

Харчові продукти – продукти вироблені з продовольчої сировини і які використовуються в їжу в натуральному або переробленому вигляді.

Харчові продукти поділяють на наступні класи:

I – традиційні і нові продукти масового призначення;

II – функціональні харчові продукти масового призначення;

III – харчові продукти спеціального призначення (спецконтингент, контингент працюючих в екстремальних умовах і т.п.);

IV – харчові продукти для дітей, вагітних жінок, матерів, що годують груддю;

V – продукти лікувального харчування.

I клас натуральних продуктів складають продукти в тому вигляді, в якому їх створила природа. До нього відносяться також технологічно оброблені, головним чином, термічно оброблені продукти.

До II класу збагачених продуктів відносяться ті, до яких в процесі технологічної обробки додають компоненти, які підвищують рівень тих чи інших харчових речовин з метою покращення їхнього хімічного складу. Оскільки збагачені харчові продукти використовуються у попередженні або лікуванні харчової недостатності первинного та вторинного походження і, отже, у ліквідації порушень обміну і функцій організму, то їх називають ще функціональними.

До III класу відноситься велика група спеціалізованих продуктів.

До IV класу відноситься велика група продуктів дитячого харчування (для дітей різного віку), зокрема дитячі адаптовані молочні суміші та ін., а також харчові продукти для вагітних жінок, та матерів що годують груддю.

Нині реально існує дві категорії продовольчих проблем:

1 – необхідність виробництва стільки продовольства, скільки вимагається, щоб забезпечити кожного достатньою кількістю повноцінної їжі;

2 – створення умов, що гарантують, що кожен дійсно отримує досить їжі.

Перша категорія проблем пов'язана з соціальними, політичними і економічними особливостями конкретної країни і має технічні рішення.

Перспективи збільшення світових запасів продовольства мають наступні напрями:

- підвищення ефективності сільського господарства для збільшення запасів традиційних продуктів харчування (молочних, м'ясних та ін.);

- зменшення втрат під час технологічної переробки і підвищення її ефективності;

- зменшення втрат під час зберігання сировини і готових продуктів (зберігання в регульованому газовому середовищі, консервація, зберігання за знижених температур і т. п.);

- підвищення ефективності використання сировини, у тому числі малоцінного, створення мало- і безвідходних технологій, що дозволяють використати усі корисні властивості сировини;

- розвиток нових шляхів отримання харчових продуктів (мікробний синтез білку, органічний синтез тощо);

- скорочення харчового трофічного ланцюга, тобто виключення із загального циклу виробництва окремих стадій (наприклад: безпосереднє споживання в їжу рослинних білків замість тваринних).

Друга категорія продовольчих проблем є складнішою, але фахівці вважають, що вихід зі світових продовольчих криз полягає саме в справедливому розподілі продуктів харчування. Це пропонує відправку продовольства в райони, де його не вистачає, зниження коливань цін, зміна розподілу доходів.

Тільки реалізація цих програм дозволить повністю задовольнити потребу кожної людини в їжі.

У більшості населення України, за даними Інституту харчування, виявлені порушення повноцінного харчування, зумовлені як недостатнім споживанням

харчових речовин, так і порушенням харчового статусу населення України, в першу чергу нестачею вітамінів, макро- і мікроелементів, повноцінних білків, і нераціональним їх співвідношенням. До найважливіших порушень харчового статусу населення України можна віднести наступні:

- дефіцит повноцінних (тваринних) білків;
- надмірне споживання вуглеводів;
- надмірне споживання тваринних жирів;
- дефіцит поліненасичених жирних кислот;
- дефіцит вітамінів (аскорбінової кислоти, рибофлавіну (B2), тіаміну, фолієвої кислоти, ретинолу (A) і (β-каротину, токоферолу й інших);
- дефіцит мінеральних речовин (кальцію, заліза);
- дефіцит мікроелементів (селену, цинку, йоду, фтору);
- дефіцит харчових волокон.

Негативний вплив робить споживання неякісних, фальсифікованих і небезпечних для здоров'я людини продуктів. На усунення цих недоліків і направлений Закон України "Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини" Закон України "Про захист прав споживачів"тощо.

Технічний прогрес в харчовій промисловості багато в чому визначається демографічними змінами (чисельність населення, збільшення частки людей похилого віку та хворих людей), соціальними змінами, змінами умов життя і праці (зростання чисельності міського населення, змінами характеру праці, соціальним розшаруванням суспільства). Він пов'язаний з досягненнями медицини, фундаментальних наук (фізика, хімія, мікробіологія), новими технологічними можливостями, погіршенням екологічної ситуації, жорсткої конкуренції на ринку продуктів харчування. Все це вимагає не тільки корінного вдосконалення технології отримання традиційних продуктів, але і створення нового покоління харчових продуктів, що відповідають можливостям і реаліям сьогодення. Це продукти зі збалансованим складом, низькою калорійністю, зі зниженим вмістом цукру і жиру і підвищеним – корисних для здоров'я інгредієнтів, функціонального і лікувального призначення, з

подовженим терміном зберігання, швидкого приготування і, звичайно, цілком безпечних для людини.

3. Історично вивчення хімії харчових речовин почалося ще в середині ХІХ ст., коли вони розглядались як природні органічні сполуки, що входять до складу харчової сировини і готових продуктів. Тому харчова хімія є досить молодою наукою. Вона є самостійним розділом хімічної науки, значення якого, враховуючи роль харчування в житті суспільства, є надзвичайно великим.

Для повного опанування дисципліни харчової хімії необхідні знання із класичних хімічних курсів (загальної, неорганічної, аналітичної, органічної, фізичної хімії та біохімії), а також знання законів фізики. Харчова хімія знаходиться на стику хімії, біології і медицини. Вона тісно пов'язана з біохімією, фізіологією харчування, ботанікою, зоологією, молекулярною біологією та іншими науками.

Харчова хімія є необхідною для більш глибокого розуміння теоретичних основ харчових технологій, що в свою чергу, є підґрунтям для підготовки високоякісних та компетентних фахівців.

Харчова хімія – наука про хімічний склад харчових систем (сировини, напівфабрикатів, готових до вживання харчових продуктів), їх зміни та перетворень в ході технологічного процесу під впливом різних факторів (фізичних, хімічних, біохімічних) та загальні закономірності цих перетворень.

Харчова хімія вивчає також методи виділення, фракціонування, очищення харчових речовин (білків, вуглеводів, ліпідів і т. д.), їх каталітичної модифікації. Вона передбачає як розробку нових принципів і методів аналізу харчових систем, так і встановлення будови окремих компонентів, їх функцій і взаємозв'язку з іншими компонентами. Окрім цього, харчова хімія приділяє особливу увагу аналізу шкідливих і сторонніх речовин в сировині, напівфабрикатах і готових продуктах.

Невід'ємною частиною харчової хімії є розділи, присвячені харчовим і біологічно активним добавкам, забруднювачам харчової сировини і продуктів.

Харчова хімія ґрунтується на досягненнях фундаментальних дисциплін і тісно взаємодіє з біотехнологією, мікробіологією, широко використовує в своїй практиці різноманітні методи дослідження.

4. Перший напрям харчової хімії присвячений вивченню хімічного складу харчових систем (сировина, напівпродукти, готові продукти), їх повноцінності і екологічній безпеці. Вагомим успіхом у цій галузі є створення таблиць хімічного складу харчової сировини і готових продуктів.

Разом з вивченням вмісту основних макро- і мікронутрієнтів, вивчаються також харчові речовини, які організм людини не здатний синтезувати – незамінні фактори харчування, до яких відносять:

- незамінні амінокислоти;
- поліненасичені жирні кислоти (співвідношення між окремими кислотами);
- вітаміни; харчові волокна.

Велика увага приділяється також вивченню вмісту сторонніх речовин (шкідливі речовини), що потрапляють в продукти харчування.

Спектр шкідливих речовин, що потрапляють в харчові продукти є дуже широким: важкі метали, пестициди, антибіотики і багато інших, а також джерела радіаційного ураження сировини і готових продуктів. Цим небажаним для організму людини стороннім речовинам приділяється особлива увага, так само як і неаліментарним речовинам, що спеціально вносяться в продукти (харчові добавки), їх безпеці.

Другий напрям харчової хімії присвячений перетворенням макро- і мікронутрієнтів, харчових і біологічно активних добавок, а також сторонніх речовин в технологічному потоці.

Харчова хімія базується на знаннях про склад, структуру і властивості хімічних компонентів харчових систем, а також на теорії про множинність і неоднозначність хімічних перетворень, що відбуваються під впливом різних чинників (фізичних, хімічних, біохімічних), під час зберігання і переробки

сировини в харчові продукти. Вона вивчає вплив особливостей будови компонентів на їх взаємодію між собою, характер виникаючих зв'язків, механізми утворення стійких сполук і комплексів. Вплив на ці перетворення основних технологічних факторів і вміння управляти цими процесами – один з найбільш важливих напрямів сучасної харчової хімії.

Досліджується також вплив на сировину та харчові об'єкти таких методів обробітку як температура, надвисокі частоти, інфрачервоне та ультрафіолетове опромінення, ультразвукова обробка, ферментативні препарати.

Третій напрям харчової хімії – розробка теоретичних основ виділення, фракціонування і модифікації компонентів харчової сировини. Ці прийоми широко використовуються в харчовій технології. Вона включає виділення сахарози і крохмалю з цукро- і крохмаловмісної сировини, ліпідів – з олійної сировини, рослинного білку – з сої й інших джерел.

Наступні два напрями харчової хімії присвячені розробці наукових основ технології отримання і застосування харчових (ХД) і біологічно активних добавок (БАД).

Харчові добавки можуть бути визначені як група природних або синтетичних речовин, що не вживаються зазвичай як харчові продукти або основні компоненти їжі, що спеціально вводяться в сировину, напівпродукти або готові харчові продукти з метою вдосконалення технології, збереження природних якостей харчових продуктів, поліпшення їх органолептичних властивостей і стабільності в процесі зберігання.

Біологічно активні добавки – природні (ідентичні природним) біологічно активні речовини, призначені для вживання одночасно з їжею або введення до складу харчових продуктів. Харчова хімія приділяє ХД та БАД особливу увагу: одночасно з пошуком і розробкою технології отримання ХД і БАД проводяться глибокі медичні дослідження щодо їх безпеки, технології їх введення в продукти харчування. Внесення біологічно активних добавок повинне узгоджуватися з вимогами медицини.

Найважливіший розділ харчової хімії – розробка методів аналізу і дослідження харчових систем, їх компонентів, харчових і біологічно активних добавок, шкідливих речовин. Це один з дуже важливих розділів харчової хімії, в якому вона тісно взаємодіє з аналітичною, фізичною хімією та іншими галузями знань. По суті, розвиток цього напрямку харчової хімії (ефективність і надійність методів дослідження, їх трудомісткість і т. д.) багато в чому визначає результати досліджень і отримані результати з усіх попередніх напрямів, а також безпека продуктів харчування.

Харчова хімія – дисципліна, значення якої все зростає. Знання основ харчової хімії дасть можливість технологам вирішити одне з найважливіших питань сучасності – забезпечення населення якісними продуктами харчування.

Лекція 2. Нутрієнти харчових продуктів

План

1. Нутрієнти (харчові речовини).
2. Класифікація нутрієнтів.
3. Значення в харчуванні людини окремих нутрієнтів.
4. Харчова цінність і калорійність харчових продуктів.

1. Нутрієнти – складові частини натуральних харчових продуктів, які організм використовує для побудови, оновлення та нормального функціонування органів, тканин і клітин, а також як джерело енергії для виконання роботи і забезпечення життєдіяльності організму в період спокою.

До нутрієнтів відносяться білки, жири, вуглеводи, мінеральні речовини, вітаміни і вода. Серед нутрієнтів виділяють замінні і незамінні харчові речовини.

Незамінні (ессенціальні) харчові речовини – речовини, які не утворюються в організмі або утворюються в недостатній кількості: білки, деякі жирні кислоти, вітаміни, мінеральні речовини і вода.

До замінних харчових речовин відносяться жири і вуглеводи. Надходження з їжею незамінних харчових речовин є обов'язковим. А

надходження замінних харчових речовин є необхідним, так як за їх нестачі на їх утворення в організмі витрачаються інші харчові речовини, порушуються обмінні процеси.

Харчові волокна, що складаються з клітковини, пектинів і інших речовин, майже не засвоюються організмом, проте вони потрібні для нормальної діяльності органів травлення і всього організму. Тому харчові волокна є необхідною складовою частиною харчування. Тривалий час харчові речовини поділяли на дві групи: макронутрієнти (білки, жири, вуглеводи) і мікронутрієнти (вітаміни, макро та мікроелементи). Саме ці класи нутрієнтів багато років були предметом досліджень нутріціологів і дієтологів, які займалися питаннями раціонального та лікувально-профілактичного харчування. Останнім часом встановлено факт існування невідомих раніше факторів їжі, так званих міnorних нехарчових біологічно активних компонентів, які покращують якість життя і знижують ризик розвитку багатьох захворювань. Ці дані дозволили обґрунтувати необхідність значного розширення переліку якщо не есенціальних, то, принаймні, бажаних факторів їжі – біофлавоноїдів, індолів, фітостеролів, ізотіоціанатів тощо. Основним джерелом таких речовин є рослинна їжа – культивовані та дикі рослини.

2. Харчові речовини класифікують на:

1) нутрієнти;

2) нехарчові речовини (неаліментарні) – технологічні добавки (харчові добавки (ХД) та біологічно активні добавки (БАД)); баластні речовини (харчові волокна); ферменти; антихарчові (отруйні) речовини.

Серед нутрієнтів виділяють макро- і мікронутрієнти.

Макронутрієнти або основні харчові речовини – білки, жири й вуглеводи, необхідні в десятках грамів, під час асиміляції виділяють енергію для виконання всіх функцій організму. Менша їх кількість бере участь у процесах побудови клітин, тканин, для синтезу ферментів та інших фізіологічно активних сполук.

Мікронутрієнти, або так звані мінорні фізіологічно активні речовини, необхідні організму в малих кількостях; вони беруть участь у засвоєнні енергії, регуляції функцій і здійсненні процесів росту й розвитку організму. До мікронутрієнтів належать окремі амінокислоти харчового походження, участь яких у регуляції функцій органів і систем доведена численними дослідженнями; есенціальні жирні кислоти, вітаміни та провітаміни, мінеральні речовини, харчові волокна, а також різні органічні сполуки, характерні для натуральної продовольчої сировини рослинного і тваринного походження.

Представники кожного класу мають характеризуються певним хімічним складом, особливостями фізіологічної дії та рівнем вмісту в харчових продуктах.

3. Вивченням поживних речовин та інших компонентів, що містяться у продовольчій сировині та продуктах харчування, їх дії та взаємодії, ролі у підтримці здоров'я або виникненні захворювань, процесів споживання продуктів харчування; дослідженням мотивів вибору їжі людиною і впливу цього вибору на її здоров'я займається наука – нутріціологія.

Нутріціологія – один з напрямків науки про харчування людини і тварин, яка вирішує питання дослідження харчових речовин і компонентів, що містяться в продуктах харчування, правила, закони їх взаємодії, вплив на організм.

По відношенню до людини основне завдання нутріціології – забезпечення раціонального харчування, здатного впливати на регуляцію обмінних процесів і нормалізувати функції окремих органів і систем. Об'єктом нутріціології є джерела надходження поживних речовин та біологічно-активних речовин (БАР): продовольча сировина для виробництва харчових продуктів з природним складом нутрієнтів, натуральні продукти зі зміненим хімічним складом, нутрицевтики, еубіотики і парафармацевтики, необхідні для корекції стану та функцій організму здорової, хворої людини або людини у стані передхвороби.

Дефіцит поживних речовин і біологічно активних компонентів у раціоні знижує резистентність організму до шкідливого впливу довкілля, спричиняє імунодефіцитні стани, порушує функції систем антиоксидантного захисту,

підвищує ризик розвитку поширених захворювань та перехід їх у хронічну форму (хвороби цивілізації), знижує якість життя та ефективність лікувальних заходів. До хвороб цивілізації, які виникають, лікуються або гальмуються за допомогою зміни харчування, належать метаболічний синдром, повнота, ожиріння, серцево-судинні та стресозумовлені захворювання, новоутворення, катаракта, діабет, карієс, жовчно- та сечокам'яна хвороба, остеопороз, алергія, артрит, недокрів'я, безпліддя, алкоголізм, дисбіоз тощо.

Одним із способів ліквідації дефіцитних станів і підвищення резистентності організму до несприятливих факторів довкілля є систематичне вживання продуктів харчування, збагачених комплексом біологічно активних добавок з широким спектром терапевтичної дії.

У здоровому харчуванні населення провідна роль відводиться створенню нових, збалансованих за складом продуктів, збагачених функціональними компонентами. Продукти харчування з такими компонентами, щоденне вживання яких сприяє збереженню і покращенню здоров'я, прийнято називати функціональними.

Серед добавок до функціональних продуктів розрізняють нутрицевтики і парафармацевтики.

Нутрицевтики – ідентичні природним хімічні речовини тваринного, рослинного, синтетичного або біотехнологічного походження одержані у промислових масштабах та призначені для вживання одночасно з їжею або введення у склад харчових продуктів, а також звичайні компоненти їжі (жирні олії з великим вмістом поліненасичених жирних кислот, інουλін, харчові волокна, фітоестрогени тощо). Мета вживання нутрицевтиків – ліквідація дефіциту есенціальних харчових речовин, підвищення імунітету та резистентності організму, спрямована зміна метаболізму речовин, зв'язування та виведення ксенобіотиків і, як наслідок, профілактика хвороб цивілізації. Для нутрицевтиків існують вищі добові норми вживання: вміст вітамінів А, D, В1, В6, В12, ніацину, фолієвої кислоти, пантотенової кислоти тощо.

Парафармацевтики (ПФ) – добавки до їжі, які застосовують з метою регуляції функціональної активності клітин, окремих органів і систем у фізіологічних межах, у т.ч. нервової системи та мікробіоценозу ШКТ; для одержання ефектів імуномодуляції та адаптації до змінених або екстремальних умов життя, покращання стану онкологічних хворих. До складу ПФ входять:

- 1) міnorні кількості органічних кислот (янтарної, гідроксилімонної та ін.);
- 2) біогенні аміни, олігопептиди (напр. пептиди, які забезпечують специфічні міжмолекулярні взаємодії з промоуторними ділянками генів, присутні як фрагменти в складі таких поліпептидів, як інтерлейкіни, цитостатин, тиреоглобулін та ін.), лектини;
- 3) олігосахариди;
- 4) фенольні сполуки із специфічним біологічним впливом на різноманітні функції окремих метаболічних систем та організму в цілому (гідрохінон, арбутин, гідроксикоричні кислоти, оксикумарини та ін.);
- 5) різні групи флавоноїдів (флавоноли та їх глікозиди – кемпферол, кверцетин, рутин та інші, флаволи – лютеолін, апігенін тощо, флавоноли – нарингенин, гесперидин та інші дигідрофлавоноли, проантоціанідини, катехіни тощо), фізіологічні функції яких різноманітні та важливі для зниження ризику розвитку багатьох поширених захворювань;
- 6) індол-3-карбіноли, найважливішою функцією яких є регуляція активності ферментів першої та другої фаз метаболізму ксенобіотиків і протекторна роль по відношенню до деяких форм онкологічної патології;
- 7) БАР харчових рослин, тварин, одноклітинних мікроорганізмів: бетаситостерини, ізофлаволи, ізотіоціанати, хлорофіл, гіперіцин, глюкозаміни, хітозан, хондріотинсульфат, а також усі властиві рослинам вторинні метаболіти: глікозиди, терпеноїди, стероїди, алкалоїди тощо. Переважна більшість з них була об'єктом дослідження лише у фармації і вважалася ЛП (вітаміни, адаптогени, імуностимулятори та ін.).

Біотиками називають хімічні речовини зовнішнього походження, які входять до біотичних структур і систем організму й не тільки беруть участь у

фізіологічних процесах, але й нормалізують їх, підвищують опірність організму до дії шкідливих агентів і, як правило, виступають у ролі біологічних каталізаторів. До біотиків можуть бути віднесені мікроелементи, вітаміни, а в певних випадках і деякі макроелементи (напр., Ферум, Кальцій, Сульфур).

Еубіотики – живі або висушені бактеріальні культури кишкових симбіонтів, таких як біфідо- та лактобактерії, пивні та пекарські дріжджі, а також їх комбінація з рослинними компонентами. Розрізняють пробіотики, пребіотики та синбіотики.

Пробіотики – засоби, що відновлюють мікробіоценози. За визначенням ВООЗ це живі мікроорганізми, застосовані в адекватних кількостях для оздоровлення людини. На Всесвітньому гастроентерологічному конгресі (Монреаль, 2005) пробіотики визначено як препарати, здатних здійснювати біологічний вплив на організм хазяїна завдяки регуляторним та тригерним (пусковим) властивостям. Пробіотики вживають з метою підтримки і регулювання фізіологічної рівноваги нормальної мікрофлори кишечника і усунення її дефіциту. Загальноновизнана провідна роль анаеробних мікроорганізмів (біфідо- і лактобактерій, архебактерій, еукаріотичних організмів) у підтримці здоров'я людини. В експериментах на тваринах продемонстровано вплив мікробіоти ШКТ практично на всі фізіологічні, метаболічні, молекулярно-генетичні та поведінкові процеси, функції та реакції. Цьому питанню присвячена велика кількість наукової літератури.

Пребіотики – вуглеводи, які не розщеплюються у верхніх відділах ШКТ, та інші продукти, що є джерелом харчування для нормальної мікрофлори кишечника. До пребіотиків належать фруктозо- і галактозоолігосахариди, інουλін, лактулоза, лак тіол, харчові волокна тощо. Пребіотики стимулюють відновлення симбіотичної мікрофлори травного тракту і займають певну нішу в терапії й профілактиці дисбіотичних порушень.

Синбіотики та метабіотики – лікувально-профілактичні препарати, які містять пробіотики разом з пребіотиками або мікробними метаболітами, тобто пробіотичні мікроорганізми разом з субстратом для їх розмноження. Сучасними

засобами, які використовуються для формування, збереження та корекції мікробіоти людини, є метаболіти симбіотичних мікроорганізмів, структурні компоненти клітин симбіотичних бактерій, мікроекологічна інженерія. Дозу еубіотиків визначає лікар в залежності від характеру захворювання і виду терапії. Неадекватне їх застосування може викликати серйозні порушення стану людини.

Для есенціальних поживних речовин, що не виробляються у самому організмі, установлюють мінімальну потребу так, щоб не виникали явища недостатності. Регламентується вміст фізіологічно активних речовин та БАР: для нутрієнтів (нутрицевтиків) він не повинен перевищувати рекомендовану добову потреб, а у складі ПФ – бути не більше за терапевтичну дозу.

4. Харчова цінність – поняття, що відбиває всю повноту корисних властивостей харчового продукту, включаючи ступінь забезпечення фізіологічних потреб людини в основних харчових речовинах, енергію і органолептичні властивості. Характеризується хімічним складом харчового продукту з урахуванням його споживання в загальноприйнятій кількості.

Усі речовини, що входять до складу харчових продуктів та їжі, поділяють на дві групи: органічні і мінеральні (вода, макро- і мікроелементи). Серед них є речовини, що визначають харчову, у тому числі енергетичну і біологічну, цінність, структури, що беруть участь у формуванні, смаку, аромату і кольору харчових продуктів.

Харчова цінність визначається не лише вмістом біологічно активних харчових речовин (нутрієнтів), але й їх співвідношенням, засвоюваністю і доброякісністю.

Терміни енергетична і біологічна цінність є вужчими поняттями харчової цінності.

Енергетична цінність характеризує ту частку енергії, яка може вивільнитися з харчових продуктів в процесі біологічного окиснення і використовуватися для забезпечення фізіологічних функцій організму. Їжа є єдиним джерелом енергії для людини.

Кількість енергії, що виділяється в процесі засвоєння організмом харчових продуктів, називається калорійністю. В результаті окиснення одного грама жиру організм отримує 37,7 кДж (9 ккал); одного грама білку 16,7 кДж (4 ккал); одного грама вуглеводів 15,7 кДж (3,75 ккал). Але харчові речовини засвоюються організмом не повністю. Так, білки засвоюються на 94,5%, жири – на 94,0%; вуглеводи – на 95,6%. Знаючи вміст в раціоні білків, жирів і вуглеводів і коефіцієнти їх засвоюваності, можна легко розрахувати фактичну енергетичну цінність.

Продукти, що входять в раціон харчування, повинні містити речовини, необхідні для отримання енергії, обміну речовин і побудови тканин.

Для організму важливо, які групи харчових речовин забезпечують калорійність живлення. Для нормальної життєдіяльності людини потрібне певне співвідношення білків, жирів і вуглеводів, а також наявність вітамінів і мінеральних речовин.

Білки повинні складати, в середньому, 12%, жири 30...35% від загальної калорійності раціону, решта – вуглеводи.

Біологічна цінність харчових продуктів визначається головним чином наявністю в них незамінних факторів харчування, що не синтезуються в організмі або синтезуються в обмеженій кількості і з малою швидкістю. До основних незамінних компонентів їжі відносяться 8...10 амінокислот, 3...5 поліненасичених жирних кислот, усі вітаміни і більшість мінеральних речовин, а також природні фізіологічні речовини високої біологічної активності: фосфоліпіди, білково-лецитинові і глікопротеїнові комплекси.

Біологічна цінність харчових продуктів – загальніше поняття і характеризується біологічною цінністю білків, жирів, вуглеводів, вітамінів і мінеральних речовин.

Біологічна цінність білку характеризується ступенем відповідності його амінокислотного складу потребам організму в амінокислотах для синтезу білку, а також здатністю до перетравлювання.

Незважаючи на різноманіття білкових речовин в природі, в побудові організму людини бере участь 22 амінокислоти, з яких вісім (лейцин, ізолейцин, триптофан, валін, треонін, лізин, метіонін, фенілаланін) є незамінними, оскільки вони не синтезуються в організмі і повинні поступати ззовні з продуктами харчування. Крім того, амінокислоти гістидин і цистин є незамінними для організму грудних дітей.

Деякі дослідники вважають, що біологічна цінність білків пов'язана також з особливостями будови білкових компонентів їжі, що впливають на розчинність продукту у воді, на драглеутворення, в'язкість, вологоутримуючу здатність й на інші молекулярні характеристики продукту. Одна з найважливіших характеристик харчової цінності – перетравлюваність їжі – істотно залежить від доступності білкових і інших біополімерних сполук до дії ферментів.

Біологічна цінність жирів визначається поліненасиченими жирними кислотами (ПНЖК), що входять до їх складу і які ще називаються вітаміном F. ПНЖК відносяться до незамінних факторів харчування, оскільки не утворюються в організмі і повинні надходити з їжею.

Разом з енергетичною функцією, ПНЖК сприяють прискоренню обміну холестерину в організмі, зниженню утворення ліпопротеїдів низької густини, відповідальних за атеросклероз, зменшенню синтезу тригліцеридів.

Для людини есенціальними жирними кислотами є лінолева та ліноленова. Лінолева кислота перетворюється в організмі в арахідонову, а ліноленова – в ейкозапентаєнову. Недостатнє надходження з їжею лінолевої кислоти викликає в організмі порушення біосинтезу арахідонової кислоти, що входить у великій кількості в його структурні ліпіди, а також простагландинів. Арахідонова кислота складає 20...25% від усіх жирних кислот фосфоліпідів клітинних і субклітинних біомембран. ПНЖК, що утворюються з ліноленової кислоти (ейкозапентаєнова і докозагексаєнова), також постійно є присутніми в ліпідах мембран, але в значно меншій кількості (2...5%), ніж арахідонова кислота.

Останні досягнення науки, що більш глибоко розкривають функції жирів в організмі людини, зумовили зміни норм їх споживання з їжею. Так, в порівнянні

з колишніми рекомендаціями простежується тенденція до збільшення споживання жирів за незмінного або навіть зниженого споживання вуглеводів. Важливе значення має кількісна і якісна характеристики жирів. Остання істотно залежить від технології їх виробництва і зберігання.

Біологічна цінність вуглеводів визначається кількісним складом засвоюваних і незасвоюваних вуглеводів. Важлива роль відводиться засвоюваним вуглеводам, що нормалізують обмінні процеси в організмі. Останніми роками велика увага приділяється харчовим волокнам – баластним речовинам, що відносяться до групи незасвоюваних вуглеводів (пектинові речовини, клітковина, геміцелюлоза).

Біологічна цінність вітамінів визначається їх участю в клітинному і тканинному обміні речовин, істотним впливом на функціональний стан багатьох фізіологічних систем, на реактивність організму і його захисні механізми.

Біологічна цінність мінеральних речовин визначається їх абсолютним вмістом і співвідношенням між собою в продуктах і специфічною дією на обмінні процеси.

Лекція 3. Вода та розчини в харчовій хімії.

План

1. Вода в сировині і харчових продуктах, її вміст.
2. Властивості води.
3. Форма зв'язування води в харчових продуктах: вільна і зв'язана.
4. Активність води в харчових продуктах: волога. Залежність збереження і стабільності харчових продуктів від активності води.
5. Роль льоду в забезпеченні стабільності харчових продуктів.

1. Вода є важливою складовою харчових продуктів. Вона є присутньою в різноманітних рослинних і тваринних продуктах як клітинний і позаклітинний компонент, розчинник, зумовлюючи їх консистенцію і структуру і впливаючи на зовнішній вигляд, смак і стійкість продукту під час зберігання. Завдяки фізичній

взаємодії з білками, полісахаридами, ліпідами і солями, вода вносить значний вклад в текстуру їжі.

Вода, хоча і не є поживною речовиною, але відіграє надзвичайно важливу роль в організмі як:

- стабілізатор температури тіла;
- переносник нутрієнтів (поживних речовин) і травних відходів;
- компонент реакцій і реакційне середовище;
- стабілізатор конформації біополімерів;
- речовина, що полегшує динамічну поведінку макромолекул, включаючи каталітичні властивості.

Вода як найважливіший компонент харчових продуктів має наступне значення:

- є клітинним і позаклітинним компонентом в рослинних і тваринних продуктах;
- є диспергуючим середовищем і розчинником у великій різноманітності продуктів;
- зумовлює консистенцію і структуру продукту;
- впливає на його зовнішній вигляд і смак;
- впливає на стійкість продукту під час зберігання.

Завдяки тому, що багато видів харчових продуктів містять велику кількість вологи, потрібні ефективні способи для тривалого їх зберігання. Видалення вологи, істотно змінює біологічні речовини і природні властивості продукту. Вміст вологи в харчових продуктах знаходиться в широких межах.

Вода підтримує хімічні реакції, є прямим учасником в гідролітичних реакціях. Тому видалення вологи з харчових продуктів або зв'язування її збільшенням вмісту солі або цукру, гальмує багато реакцій й інгібує ріст мікроорганізмів. Таким чином, збільшується тривалість зберігання багатьох харчових продуктів. Завдяки фізичній взаємодії з білками, полісахаридами, ліпідами і солями, вода вносить значний вклад в текстуру їжі.

Вміст води в харчових продуктах

Продукт	Вміст води	Продукт	Вміст води
М'ясо	65...75	Борошно	12...14
Молоко	87	Кава (зерна)	5
Фрукти, овочі	70...95	Сухе молоко	4
Хліб	35	Пиво, соки	87...90
Мед	20	Сир	37
Олія	16...18	Джем	28

2. Фізичні властивості води і льоду

Вода має молекулярну масу приблизно рівну 18,02 і може існувати в станах рідини, пари і льоду. Для води характерні висока температура кипіння і плавлення, високі значення теплоти фазових переходів (плавлення, пароутворення, сублімації) в порівнянні з гідридами деяких елементів, розташованих близько до Оксигену в періодичній системі (CH_4 , NH_3 , HF , H_2S , HCl).

Вода має незвичайну властивість розширюватися під час замерзання, внаслідок чого густина льоду нижча, ніж води за тієї ж температури, що нехарактерно для інших речовин під час переходу з рідкого стану в твердий. Серед інших аномалій води слід зазначити високе значення поверхневого натягу і діелектричної сталої та високу теплопровідність. Теплопровідність води вища, ніж інших рідин, а льоду – більше, ніж інших неметалічних твердих речовин. Слід також відмітити, що теплопровідність льоду за 0°C приблизно в чотири рази більше, ніж води за тієї ж температури, тобто лід проводить тепло значно швидше, ніж іммобілізована (нерухома) вода, що знаходиться в тканинах. Якщо врахувати, що теплопровідність льоду на порядок вище, ніж води, стає зрозумілим, чому тканини замерзають швидше, ніж відтають, якщо задається однакова різниця температур.

Будова молекули і властивості води. Взаємодія води з розчинними речовинами

Аномальні властивості води дають змогу зробити припущення про існування міцних сил між молекулами води.

Молекула води (sp^3 -гібридизація) має два частково негативних і два частково позитивних заряди в кутах тетраедра. Внаслідок цього, кожна молекула води, тетраедрично координована з чотирма іншими молекулами води завдяки водневим зв'язкам (рисунок 3.2):

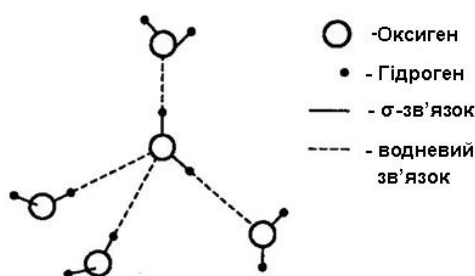


Рисунок Тетраедрична координація молекул води

Одночасна присутність в молекулі води двох донорів і двох акцепторів робить можливою асоціацію в тривимірну структуру, стабілізовану водневими зв'язками, що забезпечує велику силу взаємодії між молекулами. Ця структура пояснює особливі фізичні властивості води, незвичайні для малих молекул.

Здатність води утворювати тривимірні водневі зв'язки, для руйнування яких потрібна додаткова енергія, пояснює розглянуті вище незвичайні властивості води, наприклад високі значення теплоємності, точок плавлення і кипіння, поверхневого натягнення і теплот фазових переходів.

З хімічної точки зору вода є дуже реакційноздатною речовиною. Вона взаємодіє з багатьма оксидами металів і неметалів, взаємодіє з активними металами і вступає в різні інші реакції найрізноманітнішого характеру.

Перетворення білків, ліпідів, вуглеводів за участю води мають важливе значення в харчових технологіях.

Окрім хімічних реакцій, в які вступає вода, за розчинення в ній речовин мають також місце взаємодії фізико-хімічного характеру.

У випадку додавання різних речовин до води змінюються властивості як самої речовини, так і води. Гідрофільні речовини взаємодіють з водою шляхом іон-дипольного або диполь-дипольного механізму, викликаючи зміни в структурі води, її рухливості, а також в структурі і реакційній здатності гідрофільних речовин. Гідрофобні групи доданих до води речовин взаємодіють з нею слабо, віддаючи перевагу неводному оточенню. Молекули біля гідрофобних груп стають більше впорядкованими, що призводить до зменшення ентропії. Щоб зменшити контакт з водою, гідрофобні групи агрегуються.

Взаємодія води з іонами та іонними групами

Вода, що взаємодіє з іонами і іонними групами, є найбільш міцно зв'язаною в харчових продуктах. Нормальна структура чистої води (конфігурація тетраедра, що тримається на водневих зв'язках) порушується в результаті додавання дисоціюючих речовин. Для простих неорганічних іонів, які не мають донорних або акцепторних місць для утворення водневих зв'язків, зв'язок є просто полярним. Простий приклад – гідратовані іони хлориду натрію. Вода в мультишарі існує в структурно зруйнованому стані через конкуруючий вплив, з одного боку, моношару, з іншого – зовнішньої маси води.

Здатність іонів змінювати структуру води тісно пов'язана з силою електричного поля іона. Малі і (або) багатовалентні (головним чином, позитивні) іони, такі як Li^+ , Na^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , F^- , OH^- мають сильне електричне поле і є утворювачами сітчастої структури. Біля кожного з цих іонів розташовані від 4 до 6 молекул води. Зв'язана вода є менш лабільною і має щільнішу структуру в порівнянні з чистою водою (рисунок).

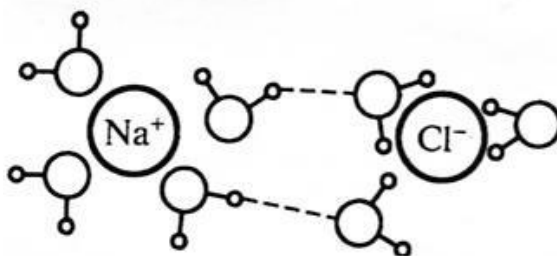


Рисунок Структура зв'язаної води

Великі і моновалентні іони (головним чином, негативно заряджені іони і великі позитивні іони), такі як K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- мають відносно слабе електричне поле і є руйнівниками сітчастої структури, хоча для K^+ цей ефект є дуже слабким.

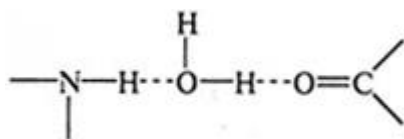
Завдяки різній здатності іонів до гідратації, змінювати водну структуру, впливати на діелектричну сталу водного середовища і товщину подвійного електричного шару біля колоїдів, вони сильно впливають на суспендовані і інші розчинені речовини в середовищі. Тому, наприклад, конформація білків і стабільність колоїдів сильно залежать від виду і кількості присутніх іонів.

Взаємодія води з нейтральними групами, що мають здатність утворювати водневі зв'язки

Водневі зв'язки вода-розчинена речовина є слабкішими, ніж у випадку вода-іон взаємодіях. Проте, вода, що зв'язана за допомогою водневих зв'язків з розчиненою речовиною, може бути класифікована як "органічно зв'язана" або "довколишня" і повинна проявляти знижену рухливість в порівнянні з водою в масі розчину (водної фази).

Можна чекати, що речовини, здатні до утворення водневих зв'язків, не підвищують або, принаймні, не руйнують нормальну структуру чистої води. Проте у ряді випадків відзначається орієнтація водневих зв'язків, відмінна від нормальної води.

Водневі зв'язки води утворюються з різними групами (гідроксил-, аміно-, карбоніл-, амід- або іміно-). Наприклад, вода утворює водневі зв'язки з двома видами функціональних груп білків. Ці зв'язки можуть бути як в одній макромолекулі між різними групами, так і між різними макромолекулами:



Взаємодія вода–неполярна речовина

У системі вода-неполярна речовина важливі два аспекти структурних утворень: утворення клатратних гідратів і гідрофобні взаємодії у білках.

Клатратні гідрати є сполуками включення, тобто це сполуки, що мають молекулу-"хазяїна", яка утворюється за рахунок водневих зв'язків, і молекулу - "гостя". Утворення такого типу мають місце у біологічних матеріалах.

"Гості" в клатратних гідратах є низькомолекулярними сполуками, а "хазяїн" – сітка з 20...74 водних молекул.

Типові "гості" – низькомолекулярні вуглеводні, галогенвуглеводні, діоксид вуглецю, етиленоксид, етиловий спирт, коротколанцюгові первинні, вторинні і третинні аміни, алкіл-амоній. Взаємодія між водою і "гостем" часто зумовлена слабкими Ван-дер-ваальсовими силами, але може мати місце і електростатична взаємодія.

Клатратні гідрати мають важливе значення, оскільки впливають на конформацію, реакційноздатність і стабільність таких молекул, як білки.

Гідрофобні взаємодії у водному оточенні є також важливими, оскільки приблизно 40% загальних амінокислот у більшості білків мають неполярні групи. Неполярні групи інших компонентів, таких як спирти, жирні кислоти, вільні амінокислоти, також можуть брати участь в гідрофобних взаємодіях. Ці взаємодії є слабкими, за силою вони приблизно такі ж, як сили Ван-дер-Ваальса. Гідрофобні взаємодії важливі для четвертинної структури багатьох білків, тому вода (і водна структура) відіграє важливу роль в конформації білку.

3. Загальна вологість продукту вказує на кількість вологи в ньому, але не характеризує її причетність до хімічних, біохімічних і мікробіологічних змін в продукті. У забезпеченні його стійкості під час зберігання важливу роль відіграє співвідношення вільної і зв'язаної вологи.

Зв'язана волога – це асоційована вода, міцно зв'язана з різними компонентами – білками, ліпідами і вуглеводами за рахунок хімічних і фізичних зв'язків. Така вода існує поблизу розчиненої речовини й інших неводних компонентів, має зменшену молекулярну рухливість та інші властивості, що відрізняються від усєї маси води в тій же системі, і не замерзає за температури -40°C .

Вільна волога – це волога, яка не зв'язана полімером і доступна для перебігу біохімічних, хімічних і мікробіологічних реакцій.

Наприклад, за вологості зерна 15...20% зв'язана вода складає 10...15%. За більшої вологості з'являється вільна волога, що сприяє посиленню біохімічних процесів (наприклад, проростанню зерна).

Плоди і овочі мають вологість 75...95%. В основному, це вільна вода, проте приблизно 5% вологи утримується клітинними колоїдами в міцно зв'язаному стані. Тому овочі і плоди легко висушити до 10...12%, але висушування до нижчої вологості вимагає застосування спеціальних методів.

Більша частина води в продукті може бути перетворена на лід за температури -5°C , а вся – за температури -50°C і нижче. Проте певна частка міцно зв'язаної вологи не замерзає навіть за температури -60°C .

Зрозуміло, що на видалення вільної і зв'язаної вологи затрати енергії будуть різні.

Вільна вода слабо зв'язана з сухими речовинами, легко видаляється з продукту під час висушування ($t = 100^{\circ}\text{C}$), віджимання, пресування, замерзає за 0°C . Різновидом вільної води є гігроскопічна, поглинена продуктами з повітря. Продукти, що мають здатність поглинати або віддавати вологу, називаються гігроскопічними (цукор, цукристі кондитерські вироби, крупа, борошно, крохмаль, сушені плоди й овочі).

Зв'язана вода міцно утримується сухими речовинами і погано видаляється навіть випаровуванням ($t > 300^{\circ}\text{C}$). Зв'язана вода знаходиться в мікрокапілярах, адсорбується внутрішньоклітинними системами і утримується колоїдами білків і вуглеводів. До зв'язаної води відноситься також кристалізаційна вода. Наприклад, вода, що входить до складу кристалів лимонної кислоти і глюкози ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Таку воду можна видалити з продукту в результаті термічного розкладання деяких речовин за підвищених температур. Зв'язана вода має інший показник заломлення, має нижчу температуру замерзання, густину, не засвоюється мікроорганізмами і позитивно впливає на збереження продукту.

Вода зв'язана може переходити у воду вільну і навпаки. Наприклад, під час розмерзання м'яса, риби, свіжих плодів і овочів частина зв'язаної води переходить у вільну, що призводить до псування продуктів під дією мікроорганізмів. Під час замішування тіста, варіння макаронних виробів вільна вода поглинається білками і перетворюється на зв'язану колоїдними системами воду.

Поділ на зв'язану і незв'язану воду є умовним, так як майже вся вода, що міститься в харчовому продукті знаходиться у зв'язаній формі, але утримується тканинами з різною силою. Так, за класифікацією в основу якої покладена природа та енергія хімічного зв'язку форми зв'язку вологи з сухими речовинами поділяються на три групи: хімічна, фізико-хімічна і фізико-механічна.

1. Хімічна форма зв'язку – молекули води входять до складу речовин в точному кількісному співвідношенні. Для видалення її потрібно інтенсивну обробку теплом, що призводить до руйнування структури матеріалу(зв'язана вода).

2. Фізико-хімічна форма зв'язку – адсорбційна й осмотична. Адсорбційно-зв'язана вода утримується силами Ван-дер-Ваальса поверхневих молекул колоїдних речовин (білків і вуглеводів) на межі поділу тверде тіло-вода. Наприклад, в зернових культурах за їх вологості менше 14% вода знаходиться в зв'язаному стані. З підвищенням вологості 14,5–15,5% з'являється вільна вода. Подальше поглинання води зумовлюється силами осмосу і дифузії. Така вода називається осмотично поглиненою або структурною. Вона не так міцно зв'язана, характеризує стадію набрякання (вільна вода).

3. Фізико-механічна форма зв'язку характерна для води, що заповнює капіляри, великі пори і порожнини в тілах. Капілярами вода утримується з більшою силою (зв'язана вода). Волога, що утримується силами зчеплення, зв'язана з матеріалом найслабкіше і може бути видалена механічним шляхом (вільна вода).

4. Стан води в харчових продуктах, її причетність до хімічних та біологічних змін характеризується таким показником як активність води.

Активність води a_w – це відношення тиску пари води над продуктом (P_w) до тиску пари води над чистою водою (P_0) за тієї ж температури:

$$a_w = \frac{P_w}{P_0} = \frac{\text{ВВП}}{100},$$

Де – ВВП відносна вологість продукту в стані рівноваги, коли продукт не сприймає вологу і не віддає її в атмосферу.

Показник активності води краще характеризує вплив вологи на псування продукту ніж просто значення вмісту вологи. За величиною a_w розрізняють:

- продукти з високою вологістю $a_w = 1,0...0,9$;
- продукти з проміжною активністю $a_w = 0,9...0,6$;
- продукти з низькою активністю $a_w = 0,6...0,0$.

Таблиця

Активність води (a_w) в харчових продуктах

Продукт	Вологість, %	a_w	Продукт	Вологість, %	a_w
Фрукти	90...95	0,97	Борошно	16...19	0,80
Яйця	70...80	0,97	Мед	10...15	0,75
М'ясо	60...70	0,97	Карамель	7...8	0,65
Сир	40	0,92-0,96	Печиво	6...9	0,60
Джем	30...35	0,82-0,94	Шоколад	5...7	0,40
Хліб	40...50	0,95	Цукор	0...0,15	0,10

Вода в продуктах харчування її вміст та активність є найважливішими чинниками, що впливають на стійкість продуктів під час зберігання. Так, в продуктах з низькою вологістю можуть відбуватися процеси окиснення жирів, неферментативне потемніння, втрата водорозчинних речовин, ферментативне псування; в продуктах з проміжною вологістю – ті ж процеси, а також процеси

за участі мікроорганізмів; в продуктах з високою вологістю – вирішальна роль належить процесам за участі мікроорганізмів.

Більшість бактерій розмножується за $a_w = 0,85...0,95$; плісняв – за $a_w = 0,6...0,8$; дріжджів – $a_w = 0,8...0,9$.

Активність води має велике значення і для текстури продуктів. Наприклад, в сухих продуктах (сухе молоко, крекери) максимальне значення a_w має бути $0,35...0,5$. Для продуктів з м'якою текстурою, що не повинні хрумтіти значення a_w мають бути більшими.

В країнах Євросоюзу показник активності води є обов'язковим під час проведення експертизи цілого ряду харчових продуктів.

5. Заморожування є найбільш поширеним способом консервації (збереження) багатьох харчових продуктів. Необхідний ефект від заморожування досягається в більшій мірі від дії низької температури, ніж від утворення льоду. Утворення льоду в клітинних структурах харчових продуктів і гелях має два важливі наслідки:

а) неводні компоненти концентруються в незамерзаючій фазі і (незамерзаюча фаза існує в харчових продуктах за усіх температур зберігання);

б) уся вода, що перетворюється на лід, збільшується на 9 % в об'ємі.

Під час заморожування вода переходить в кристали льоду різного, але досить високого ступеня чистоти. Усі неводні компоненти через це концентруються в зменшеній кількості незамерзлої води. Завдяки цьому ефекту, незамерзла фаза істотно змінює такі властивості, як рН, кислотність, іонна сила, в'язкість, точка замерзання, поверхневий натяг, окиснювально-відновний потенціал. Структура води і взаємодія "вода–розчинена речовина" також можуть сильно змінюватися.

Ці зміни можуть збільшити швидкості реакцій. Таким чином, заморожування має два протилежні впливи на швидкість реакцій: низька температура як така її зменшуватиме, а концентрація компонентів в незамерзлій воді – іноді збільшувати.

Чинник можливості збільшення швидкості різних реакцій в заморожених продуктах необхідно враховувати під час їх зберігання, оскільки цей чинник впливатиме на якість продукту.

Численними дослідженнями показано, що істотне зниження швидкості реакцій (більш ніж в 2 рази) має місце під час зберігання харчових продуктів в умовах досить низької температури (-18°C).

Лекція 4. Колоїдні розчини

План

1. Загальна характеристика дисперсних систем.
2. Колоїдний стан систем.
3. Правило Пескова-Фаянса. Будова міцели.
4. Правила електролітної коагуляції. Поріг коагуляції. Правило Шульце-Гарді.
5. Колоїдний та фізичний стан харчових продуктів.

1. Суміш рідини і твердої речовини може існувати в трьох формах:
 - 1) дійсний розчин, коли тверда речовина знаходиться у вигляді молекул або іонів у розчиннику;
 - 2) колоїдна суспензія або золь, коли тверда речовина у вигляді частинок розміром приблизно 1–100 нм;
 - 3) крупно-дисперсна суспензія.



Між цими формами немає чітких меж, зі збільшенням розміру частинок вони поступово переходять одна в одну.

Сукупність завислих частинок у колоїдній системі називають дисперсною фазою, а середовище, в якому розташовані завислі частинки, називається дисперсійним середовищем.



Дисперсні системи утворюються речовинами в різному агрегатному стані:

Дисперсне середовище	Дисперсна фаза	Умовне позначення	Дисперсна система	Продукт (в тому числі сировина, напівфабрикат)
Газ	Рідина	Г/Р	Рідкий аерозоль	Екстракт кави при розпилюючій сушці
	Тверде тіло	Г/Т	Твердий аерозоль	Борошно при пневмотранспортуванні
Рідина	Газ	Р/Г	Піна	Білкова піна
	Рідина	Р/Р	Емульсія	Молоко, майонез, вершки
	Тверде тіло	Р/Т	Золь, суспензія	Какао-маса, фруктовий сік
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Тверда піна, пористе тверде тіло	Морозиво, бізе, сухарі
	Рідина	Т/Р	Тверда емульсія, пористе тверде тіло, заповнене рідиною	Фрукти, овочі, нативна м'язова тканина
	Тверде тіло	Т/Т	Тверда суспензія	Макаронні вироби, шоколад, карамель

2. *Колоїдна хімія* вивчає поведінку, властивості і будову систем, які містять частинки відносно великих розмірів, що, як правило не взаємодіють з оточуючим середовищем.

Це так звані дійсні колоїдні ліофобні колоїди. Такі колоїди складаються з подрібнених частинок речовини – твердої, рідкої чи газоподібної, розташованих в певному середовищі – твердому, рідкому чи газоподібному. Крім того, колоїдна хімія вивчає розчини високомолекулярних сполук (колоїди), вони являють собою істинні розчини, але за властивостями більше подібні до колоїдів.

Колоїдна хімія відіграє велику роль практично у всіх процесах, пов'язаних із життєдіяльністю організмів і в багатьох природних процесах. Наприклад, дослідження колоїдів ґрунту – необхідна умова підвищення плодородності землі.

Дисперсні системи одержують двома методами:

1) *конденсацією* – створенням умов, коли атоми і молекули поєднуються в агрегати колоїдних розмірів. Метод конденсації здійснюється через перетворення молекулярних розчинів у колоїди;

2) *диспергування* – подрібнення речовини на малі частинки.

У колоїдній хімії вивчають системи, в яких речовина знаходиться в роздробленому стані. Кількісною мірою роздробленості дисперсної системи служить лінійний розмір частинок a (сферичний - діаметр), або зворотна йому величина $B = 1 / a$, дисперсність, або, питома поверхня S , тобто міжфазна поверхня, яка припадає на одиницю об'єму дисперсної фази.

До колоїдних об'єктів належать частки, величина a яких лежить в межах 10^{-7} – 10^{-9} м (1-100нм).

Більшість реальних систем існує в колоїдному стані. Багато мінералів являють собою дисперсії твердих, а іноді рідких і газоподібних частинок у твердому дисперсійному середовищі.

Річкова вода містить мінеральні та органічні речовини у вигляді частинок різної дисперсності.

Колоїдні розчини мають низку характерних властивостей:

-вони розсіюють світло, зокрема, спостерігається "ефект Тиндаля", який можна бачити в наступному досліді: яскраве світло від сильної лампи фокусують допомогою конденсорної лінзи на кювету з розчином. При спостереженні збоку чиста рідина або молекулярні розчини представляються оптично "порожніми", тоді як в разі колоїдного розчину видно яскраво освітлений конус, що вказує на присутність дисперсних частинок, що розсіюють світло;

-подібно істинним розчинів вони проходять без змін через звичайні фільтри, однак на ультрафільтри (мембранах з вибірковою проникністю) колоїдно розчинена речовина затримується;

-для них характерні досить низькі значення колігативних властивостей, що залежать від числа розчинених частинок в об'ємі розчину (зниження тиску пари розчинника над розчином, осмотичний тиск, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчину);

-дифузія колоїдних частинок протікає повільніше, ніж в істинних розчинах;

-при електролізі практично вся маса колоїдно розчиненої речовини накопичується біля одного з електродів;

-при тривалому стоянні колоїдні розчини зазвичай стійкі.

Коагуляцію можна викликати дією на колоїдну систему додаванням електролітів, додаванням неелектролітів, механічним впливом (розмішуванням або струшуванням), сильним охолодженням або нагріванням, пропусканням електричного струму, дією променевої енергії. Іноді коагуляція відбувається в результаті хімічних змін, що відбуваються в золі (старіння). У всіх випадках причиною коагуляції є зменшення зв'язку частинок з дисперсійним середовищем.

1) Коагуляція колоїдних розчинів електролітами.

Майже всі електроліти, взяті в достатній кількості, здатні коагулювати колоїдні розчини, так як додавання до колоїдного розчину електроліту веде до збільшення концентрації протиіонів у всіх шарах і в тому числі в адсорбційному шарі, що веде до зменшення дзета-потенціалу. Зв'язок мицел з навколишнім їх дисперсійним середовищем при цьому зменшується і настає коагуляція.

2) Коагуляція сумішшю електролітів.

При дії суміші електролітів певної концентрації в одних випадках, кожен електроліт діє згідно зі своєю коагулюючою здатністю, і їх дії підсумовуються. Така взаємодія називається адитивністю. Найчастіше спостерігається зниження коагулюючої активності одного електроліту іншим. Подібна взаємодія називається антагонізмом іонів. Встановлено, що антагоністична дію іонів-коагуляторів спостерігається, коли вони мають різний заряд. Якщо один іон-коагулятор підвищує чутливість (сенсibiliзує) дисперсної фази до коагулюючої дії іншого іона, це явище називають взаємним посиленням або синергізмом. Явища антагонізму і сенсibiliзації мають велике значення при біологічних процесах. Так, наприклад, зростання коренів пшениці пригнічується 0,12 М розчинами хлориду натрію і кальцію, але якщо змішати їх в певній пропорції, то шкідлива дія солей зникне.

3) Взаємна коагуляція колоїдних розчинів.

Коагуляція золю може відбуватися також і під впливом мицелл іншого золю, що мають протилежний за знаком заряд. В цьому випадку коагуляцію називають взаємною, так як коагулюють обидва золі. Найбільш повною взаємна коагуляція буде тоді, коли число різнойменних електричних зарядів на частинках обох колоїдів буде однаковою.

3. Колоїдні розчини або ліозолі складаються з міцел (твердої дисперсної фази, навколо якої існує ПЕШ) та безперервного дисперсійного середовища, у якому містяться міцели, що рухаються внаслідок теплового (броунівського) руху. Крім того, в дисперсійному середовищі розчинені електроліти, неелектроліти та ПАВ, які є стабілізаторами колоїдної системи. Міцели мають складну будову, яка залежить від умов одержання золю. Вони не розчинні у дисперсійному середовищі і можуть мати як кристалічну, так і аморфну будову.

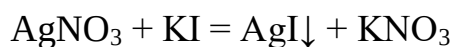
Розглянемо схематичну будову міцели.

У центрі міцели знаходиться скупчення великої кількості молекул або атомів речовини, що утворює золь. На поверхні цього скупчення з дисперсійного

середовища адсорбуються іони того чи іншого знака. Якщо поверхня має іонну будову, то, відповідно до правила Панета-Фаянсу, вона адсорбує той іон, який здатний добудовувати її кристалічну решітку. Адсорбційний і дифузійний шар протіоіонів складається також з іонів, які знаходяться в розчині в надлишку, але мають протилежний заряд. Різниця зарядів всіх потенціалвизначаючих іонів і протіоіонів в адсорбційному шарі веде до виникнення електрокінетичного потенціалу колоїдної частинки. Колоїдні частинки разом з дифузійним шаром складають міцелу.

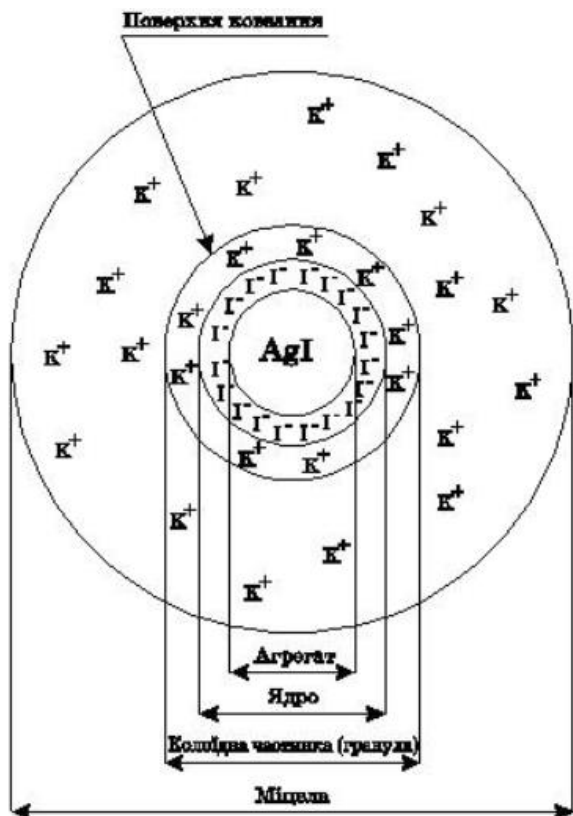
Наприклад, золь йодиду срібла.

У центрі заходиться агрегат, що складається з великого числа m молекул AgI , які утворюються за реакцією:

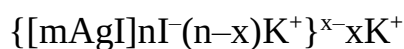


Якщо реагуючі компоненти взяти в еквівалентних кількостях, то колоїдний розчин не утвориться, тому що виростуть великі кристали AgI , які випадуть в осад. Для утворення тонкодисперсної твердої фази у системі повинен бути присутній стабілізатор (надлишок одного із реагуючих компонентів), що і утворить ПЕШ навколо твердої фази, який перешкоджатиме росту великих кристалів і злипанню частинок. Якщо стабілізатором буде йодид калію, то на твердій поверхні будуть адсорбуватися іони йоду (правило Панета-Фаянса).

Згідно правила Панета-Фаянса на поверхні кристалу адсорбується ті іони, що входять до структури кристалу. Отже на агрегаті буде адсорбуватись n іонів йоду (їх кількість залежить від наявності адсорбційних центрів, тобто іонів срібла, що знаходяться на поверхні кристалу). Іони йоду називаються потенціалвизначаючими (ПВІ), вони і надають негативний заряд твердій поверхні. Тверда поверхня разом з адсорбованими іонами йоду називається ядром.



Оскільки у системі існують іони протилежного знаку (у нашому випадку іони калію), вони нейтралізують заряд твердої поверхні, тобто утворюють шар протиіонів. Згідно з теорією Штерна шар протиіонів умовно поділяється на два шари: адсорбційний та дифузійний. Адсорбційний шар складається з $(n-x)$ іонів калію, він тонкий і міцно пов'язаний з твердою поверхнею за рахунок ван-дер-ваальсових сил ядра, а також сил електростатичного притягання. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів (виділені фігурними дужками) називається колоїдною частинкою або гранулою. Решта x протиіонів слабше пов'язані з ядром (лише за рахунок сил електростатичного притягання) і розташовуються у рідкій фазі на деякій відстані від ядра внаслідок теплового руху. Тому цей шар називається дифузійним, а утворена гранула разом з дифузійним шаром отримала назву міцели. Міцелу можна записати у вигляді структурної формули:



Міцела в цілому – електронеутральна. Величина чисел m , n і x залежить від умов одержання та очистки золю і може змінюватися у широких межах.

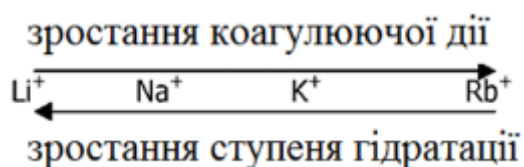
4. Експериментально встановлені закономірності при коагуляції електролітами:

-коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише при досягненні певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається порогом коагуляції;

-коагулюючою дією володіє лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки, причому його коагулююча здатність тим сильніше, чим вище валентність; коагулююча здатність двозарядних іонів зазвичай вище в $\approx 10-80$ разів, а тризарядних - в $\approx 350-1500$, ніж іонів однозарядних. Ця закономірність називається правилом Шульце-Гарді:

-в ряду органічних іонів коагулююча дія зростає з підвищенням адсорбційної здатності;

-в ряду неорганічних іонів з однаковим зарядом їх коагулююча активність зростає зі зменшенням гідратації; наприклад, в ряду однозарядних катіонів та аніонів коагулююча активність і гідратація змінюються таким чином:



Подібні ряди, в яких розташовуються іони однакового заряду по зменшенню ступеня гідратації, називаються ліотропними рядами або рядами Гофмейстера.

5. Колоїдний та фізичний стан харчових продуктів.

Порошкоподібні продукти.

Порошками називають тверду харчову форму, готову для вживання та напівфабрикати, які складаються із одного або суміші декількох харчових сипучих компонентів, які на перший погляд під час органолептичної оцінки є однорідною субстанцією. Подрібнення речовин, у тому числі і органічних, призводить до порушення кристалічної структури поверхневих шарів твердих

тіл. Але під час подрібнення і виготовлення порошкоподібних продуктів в результаті збільшення питомої поверхні вони легко втрачають кристалічну воду, тобто підсихають, або, навпаки швидко відсирівають, якщо вони гігроскопічні. Роль порошкоподібних продуктів у вигляді порошоків, або брикетованих у технології постійно підвищується.

Рідкі харчові продукти

Рідкі харчові продукти представляють собою вільнодисперсні системи, у яких харчові компоненти розподілені у рідкому дисперсійному середовищі перебуваючи у відомих агрегатних станах – твердому, рідкому. В залежності від ступеня подрібненості дисперсної фази харчових продуктів та характеру зв'язку з дисперсійним середовищем рідкі харчові продукти можуть представляти собою:

- молекулярні та іонні істинні розчини (цукру, солі, спирту, кислоти, чаю);
- розчини ВМС (білків, пектину, камедів);
- колоїдні розчини (білків, крохмалю);
- емульсій (сметана, молоко, майонез);
- суспензій (супи, соуси, рідке тісто, пюре);
- складні дисперсні системи (комбіновані – співіснування основних типів дисперсних систем)

Лекція 5. Мінеральні речовини

План

1. Роль мінеральних речовин в організмі людини
2. Макроелементи
3. Мікроелементи
4. Вплив технологічної обробки на мінеральний склад харчових продуктів

1. У раціональному харчуванні мінеральні речовини так само є незамінними, як і білки, ліпіди, вуглеводи і вітаміни. За нестачі або надлишку мінеральних речовин в організмі людини виникають специфічні порушення, що

призводять до захворювань. Мінеральні речовини виконують пластичну функцію в процесах життєдіяльності людини і в побудові кісткової тканини.

Мінеральні речовини складають відносно значну частину людського тіла (приблизно 3 кг золи). У кістках вони представлені у вигляді кристалів, в м'яких тканинах – у вигляді істинного або колоїдного розчину в сполученні головним чином з білками.

Мінеральні речовини потрапляють в організм людини з харчовими продуктами і водою. Концентрація мінеральних речовин в організмі є неоднаковою. Якщо вміст одних хімічних елементів в тканинах людини вимірюється грамами, то концентрація більшості інших елементів в тканинах організму складає 1:100000 і нижче. Хімічні елементи, вміст яких обчислюється в організмі людини грамами, прийнято називати макроелементами, а елементи, що зустрічаються в дуже малих концентраціях – мікроелементами.

– макроелементи – Натрій, Калій, Кальцій, Фосфор, Магній, Хлор, Сульфур;

– мікроелементи – Ферум, Купрум, Манган, Цинк, Йод, Хром, Кобальт, Флуор, Молібден, Нікель, Стронцій, Кремній, Селен і Ванадій.

2. З віком вміст мінеральних речовин в тканинах організму людини значно змінюється. В період інтенсивного росту і розвитку організму відбувається значне збільшення вмісту мікроелементів, яке поступово сповільнюється або припиняється до 17...20 років.

У мікрокількостях вони стимулюють біохімічні процеси, але у великих кількостях можуть чинити токсичну дію на організм, тому вміст деяких неорганічних сполук в харчових продуктах регламентується медико-біологічними вимогами і санітарними нормами якості. Звичайний вміст мінеральних речовин в харчових продуктах знаходиться на рівні 0,5...0,7% їстівної частини. В процесі складного перетворення в організмі людини продуктів, багатих на Ca, Mg, Na або K, можуть утворитися лужні сполуки. До джерел лужноутворюючих елементів відносяться плоди, овочі, бобові, молоко і

молочні продукти. Інші продукти, такі як м'ясо, риба, яйця, хліб, крупа, макарони, в процесі перетворень в організмі людини дають кислі сполуки.

Мікроелементи з урахуванням виконуваних ними функцій в організмі поділяють на есенціальні, умовно есенціальні, умовно токсичні і токсичні.

До есенціальних мікроелементів відносяться: Ферум, Кобальт, Купрум, Манган, Хром, Селен, Молібден, Йод, Цинк.

Умовно есенціальні мікроелементи: Бор, Бром, Флуор, Літій, Нікель, Кремній, Ванадій.

Умовно токсичні і токсичні: Алюміній, Кадмій, Плюмбум, Гідраргірум, Берилій, Арсен.

У організм людини мікроелементи надходять з водою, тваринною і рослинною їжею, рідше – з вдихуванням повітрям і через шкіру. У розвитку нестачі або надлишку вмісту мікроелементів в організмі людини важливу роль відіграють природні і промислові чинники, можливість засвоюваності мікроелементів організмом.

Тому мікроелементи поділяють на наступні групи:

- 1) природні – їх кількість зумовлена вмістом мікроелементів в довкіллі;
- 2) промислові – переважно бувають в надлишку, вміст зумовлений шкідливими умовами виробництва;
- 3) ятрогенні – виникають як наслідок помилок медичних працівників;
- 4) ендogenous – спадкові або вроджені порушення засвоюваності або підвищеної здатності до накопичення одного або декількох мікроелементів.

Нестача або надлишок в харчуванні будь-яких мінеральних речовин призводить до порушень обміну білків, жирів, вуглеводів, що в свою чергу, призводить до розвитку ряду захворювань. Так, наприклад, нестача:

3. До найбільш дефіцитних в харчуванні сучасної людини відносять Са, Fe, до надмірних – Na і F.

До причин порушення обміну мінеральних речовин, навіть за їх достатньої кількості в їжі, відносяться:

- незбалансоване харчування;
- застосування методів кулінарної обробки харчових продуктів, що зумовлюють втрати мінеральних речовин (наприклад, розморожування в гарячій воді м'яса, риби; видалення відвару овочів і фруктів);
- відсутність своєчасної корекції складу раціону у випадку зміни в потребі організму в мінеральних речовинах, зв'язаної з фізіологічними причинами (у людей, працюючих за підвищеної температури, збільшена потреба в К, Na, Cl та ін.);
- порушення процесу всмоктування мінеральних речовин в шлунково-кишковому тракті або підвищення втрат рідини (крововтрати).

Кальцій

Загальна кількість Кальцію в організмі складає приблизно 2,5% маси тіла, причому 99% Кальцію міститься в кістковій тканині, дентині і емалі зубів.

Кальцій виконує в організмі різноманітні функції:

- пластичні і структурні, входячи до складу основного мінерального компоненту кісткової тканини – оксиапатиту, мікрокристали якого утворюють жорстку структуру кісткової тканини;
- надає стабільності клітинним мембранам, утворюючи зв'язки між негативно зарядженими групами фосфоліпідів, структурних білків і глікопротеїдів;
- приймає участь в здійсненні міжклітинних зв'язків, що забезпечують злипання клітин під час тканиноутворення (процес адгезії);
- необхідний для нормальної збудливості нервової тканини і скоротливості м'язових волокон;
- є активатором ряду ферментів і гормонів, найважливішим компонентом системи згортання крові;
- приймає участь в регуляції проникності клітинних мембран, справляє дію, протилежну Натрію, сприяє виведенню з організму солей важких металів і радіонуклідів, проявляє антиоксидантний ефект, має антиалергічну дію.

Кальцій відноситься до важко засвоюваних елементів. У складі харчових продуктів Кальцій знаходиться у вигляді погано розчинних або абсолютно нерозчинних у воді сполук. Тільки дія на них жовчних кислот, що супроводжується утворенням комплексних сполук, дозволяє перевести Кальцій в засвоюваний стан. В результаті попадання в організм людини з їжею всмоктується приблизно 10...40% Кальцію. Всмоктування Кальцію в основному відбувається у верхньому відділі тонкого кишечника у вигляді одноосновних солей фосфорної кислоти.

Оптимальне співвідношення Кальцію і Магнію в продуктах 1:0,6, в хлібі, м'ясі і картоплі відношення Кальцію до Магнію в середньому 1:2, в молоці – 1:0,1, в сири – 1:0,15, трісці – 1:0,6, у багатьох овочах і фруктах – 1:4,5. Оптимальним для засвоєння Кальцію його співвідношення до Фосфору має бути 1:1,5 для дорослих (за деякими даними 1:1), для дітей – 1,25:1, для грудних дітей – 1,5:1. Всмоктування Кальцію зменшується за вмісту в раціоні великої кількості жирів, фітинових кислот (злакові культури), щавлевої кислоти (щавель, шпинат).

Недостатнє надходження Кальцію в організм і навіть незначне зниження його рівня в крові призводить до посилення виділення гормонів паращитовидних залоз (паратгормону). Це посилює виділення Кальцію з кісток в кров, викликаючи демінералізацію кісток, розрідження кісткової тканини (остеопороз). У дітей в такому випадку порушується формування кісткової тканини, що проявляється недорозвиненням скелету, рахітом. У літніх людей дефіцит Кальцію і пов'язаний з ним остеопороз зумовлений згасанням функцій залоз травного тракту, порушенням функцій залоз внутрішньої секреції і часто недостатнім його вмістом в раціоні харчування.

Рекомендована норма споживання Кальцію складає (мг/доба) для дорослих – 800, осіб передпохилого і похилого віку – 1000, вагітних жінок – 300 додатково до норми. Добова потреба для дітей і підлітків (мг): 1...3 роки – 800, 4...6 років – 900, 11...13 років і 14...17 років – 1200. Вміст Кальцію в деяких продуктах харчування наведений в таблиці 7.2.

Фосфор

Обмін його тісно пов'язаний з обміном Кальцію. У організмі людини масою 70 кг міститься 700 г Фосфору. Біологічна роль фосфатів надзвичайно велика: вони є структурними елементами кісткової тканини, забезпечують проходження обмінних процесів, приймаючи участь в перенесенні енергії (АТФ, АДФ, гуанінфосфати, креатинфосфати); за участю фосфорної кислоти в організмі здійснюється обмін вуглеводів. Фосфор приймає участь в синтезі білку, входячи до складу таких компонентів, як РНК і ДНК. У складі фосфоліпідів і фосфопротеїнів є присутніми в мембранах клітин. За участю Фосфору здійснюються найважливіші реакції – реакції фосфорилювання. Так, наприклад, фосфорилювання деяких вітамінів – тіаміну, піридоксину – призводить до утворення коферментів, активних форм, що забезпечують участь в подальших реакціях. Фосфат є компонентом буферної системи крові, інших біологічних рідин, забезпечує підтримку кислотно-лужної рівноваги, забезпечує регуляцію обмінних процесів (через цАМФ), проведення нервового імпульсу і м'язового скорочення. Неорганічний Фосфор виконує структурні функції: входить до складу кісткової тканини, мембранних структур клітини, емалі і дентину зубів.

У організм людини Фосфор надходить з рослинною і тваринною їжею у вигляді фосфоліпідів, фосфопротеїнів і фосфатів. Всмоктування елементу відбувається за участю ферменту лужної фосфатази, а її активність підвищує вітамін D. Відмічено, що з рослинних продуктів Фосфор всмоктується гірше, ніж з тваринних – відповідно до 40 і 70%.

Найбільша кількість елементу знаходиться в молочних продуктах, особливо в сирах, а також в яйцях і яєчних продуктах. М'ясо і риба є важливими джерелами елементу, великі кількості якого містять також ікра, шпроти і деякі інші рибні консерви. Високим вмістом елементу відрізняються бобові (квасоля, горох), але в них він є менш доступним. Найбільш багатими на солі Фосфору є хрін, капуста качанна, цибуля ріпчаста, морква, буряк.

Магній

В організмі дорослої людини міститься приблизно 25 г Магнію, головним чином в кістках у вигляді фосфатів і бікарбонату. Фізіологічні функції Магнію є різноманітними. Магній є структурним компонентом широкого кола ферментів (приблизно 300), у тому числі АТФ-залежних ферментів.

Магній входить до складу металопротеїдів – складних білків, що містять у своєму складі метали. Він належить до активаторів, що підвищують активність ферментів, що посилюють їх дію. Активує такі ферменти, як ацетилтрансфераза, гексокіназа, аміноацил-т-РНК-синтетаза, ацетил-КоА-синтетаза.

Біосинтез білків відбувається за безпосередньої участі іонів Магнію, який необхідний для реакції активування амінокислот.

Завершальний етап аеробного розпаду вуглеводів і ліпідів за посередництва циклу трикарбонових і дикарбонових кислот здійснюється за активної участі іонів Магнію, які активують частину ферментів циклу Кребса.

Магній має кардіопротекторну дію, сприятливо впливає на серце у разі порушення ритму, ішемічної хвороби серця (ІХС), у тому числі у випадку інфаркту міокарду, покращує кисневе забезпечення міокарду, обмежуючи зону ураження. Одночасно Магній проявляє судинорозширювальну дію і сприяє зниженню артеріального тиску. Активно приймає участь в процесах нервового збудження, водного, вуглеводного і фосфорного обміну, оберігає організм від захворювання ішемією, стенокардією і інфарктом, не допускаючи спазмів кровоносних судин і судом м'язів. Знижує вміст холестерину в крові і тканинах, попереджає утворення каменів в нирках.

Магній є антистресовим макроелементом, справляє нормалізуючу дію на стан нервової системи і її вищих відділів (особливо у поєднанні з вітаміном В6) за нервової напруги, депресій, неврозів.

За нестачі елементу можливий розвиток найрізноманітніших зовнішніх проявів: від раптових запаморочень, втрати рівноваги, мерехтливих цяток перед очима до сіпання повік, м'язових спазмів, поколювання і здерев'яніння м'язів, випадіння волосся і підвищеної ламкості нігтів. Спочатку відзначається швидка втомлюваність, часті головні болі, труднощі з концентрацією уваги, підвищення

чутливості до змін погоди, що часто викликає різні болі зубів, ясен, суглобів. Потім посилюється серцебиття, з'являються перебої в роботі серця, що часто супроводжуються сильним пронизливим болем в грудній клітці. Розвиваються безсоння, гострі спазматичні болі в шлунку, відчуття тяжкості в тілі. Можливі порушення нормальної роботи нервової та серцево-судинної системи, ниркова недостатність.

Надлишок Магнію в їжі не призводить до негативного впливу на здоровий організм. Проте за хвороб печінки можливі явища загальмованості, сонливості, артеріальної гіпотонії, уповільнення пульсу.

Добова потреба в Магнії складає (мг) для дорослої людини – 400, вагітних і жінок-годувальниць – 50 (додатково до норми); дітей і підлітків: 1...3 роки – 150; 4...6 років – 200; 7...10 років – 250; інші групи – 300.

Майже половина добової потреби в Магнії задовольняється за рахунок хліба, круп'яних виробів, какао, горіхів.

Калій

Калій – внутрішньоклітинний елемент, що регулює кислотно-лужну рівновагу крові. Вважають, що Калій має захисні властивості проти небажаної дії надлишку Натрію і нормалізує тиск крові. Елемент відіграє важливу роль у внутрішньоклітинному обміні, в регуляції водно-сольового обміну, осмотичного тиску, кислотно-лужного балансу в організмі. Він є необхідним для нормальної діяльності м'язів, зокрема серця, приймаючи участь в проведенні нервових імпульсів до м'язів. Однією з найважливіших його властивостей є виведення з організму води і Натрію. Він також активує ряд ферментів і приймає участь в найважливіших обмінних реакціях. Калій активує такі ферменти, як ацетилтрансфераза, гексокіназа, аміноацетилтрансфераза. У ферментативних системах, де Калій виступає як активатор, Натрій є інгібітором. Іони Калію відіграють істотну роль в регулюванні функцій організму. Серцевий м'яз реагує на підвищення вмісту Калію зменшенням збудливості і провідності.

Калій приймає участь в процесі проведення нервових імпульсів і передачі їх на іннервовані органи. Він є необхідним також для скорочення скелетних м'язів,

покращує скорочення м'язів за м'язової дистрофії, міастенії, приймає участь в процесах, що забезпечують проведення нервових імпульсів, корегує лужний баланс крові і тканинних рідин, приймає участь в реакціях обміну речовин, наприклад в перетворенні глюкози на глікоген, приймає участь в регуляції ритму серця, регулює концентрацію шлункового соку.

Добова потреба дорослої людини складає 2500...5000 мг, яка може задовольнятися звичайним раціоном. Особливо зростає його споживання за розумового і фізичного навантаження організму, підвищеному споживанні кухонної солі, а також за різних травм, розладах шлунку і блювоті. У організмі людини має бути адекватне співвідношення солей Калію і Натрію. Найбільше Калію в організм надходить з рослинними продуктами (таблиця 7.5).

У рослинних продуктах, на відміну від тваринних, Калію у багато разів більше, ніж Натрію. У картоплі співвідношення Натрію до Калію 1:20, в яблуках 1:10, а в яловичині 1:5, в молоці 1:3. Тому в "калієві" дієти за гіпертонічної хвороби, недостатності кровообігу і хворобах нирок з набряками включають в основному рослинні продукти. Калій добре всмоктується з кишечника, а його надлишок швидко виводиться з організму разом з сечею. Найбільш багатими на Калій є білокачанна капуста, квасоля, бульби картоплі, редька, редис, цибуля, морква, буряк, селера, зелень кропу і петрушки, плоди томатів і чорної смородини.

Натрій

Натрій – важливий міжклітинний і внутрішньоклітинний елемент, що приймає участь в створенні необхідної буферності крові (постійного значення рН крові), регуляції кров'яного тиску, водного обміну.

Добова потреба в іонах Натрію складає 4...6 г, що відповідає приблизно 10 г кухонної солі.

У випадку збільшення кількості кухонної солі в організмі збільшується об'єм тканинної рідини і плазми крові, в результаті чого підвищується артеріальний тиск. Основним регулятором сталої концентрації натрій хлориду в

крові і тканинній рідині є нирки. Виділення солі нирками регулюється альдостероном – гормоном кори надниркових залоз.

Надмірний прийом кухонної солі з їжею викликає перевантаження регуляторних механізмів, що і призводить до стійкого підвищення артеріального тиску. Встановлений прямий зв'язок між надмірним споживанням Натрію і гіпертонією. Отже, для профілактики гіпертонічної хвороби і попередження інфаркту міокарду потрібне свідоме обмеження споживання кухонної солі.

Основне надходження Натрію в організм відбувається за рахунок кухонної солі. Натуральні харчові продукти містять відносно мало Натрію (одиниці і десятки мг на 100 г).

Сульфур

Роль Сульфуру в обміні речовин визначається її участю в структурі сірковмісних амінокислот (метіоніну, цистину), деяких гормонів і вітамінів. Вона приймає участь в енергетичному метаболізмі і реакціях детоксикації. Необхідна концентрація Сульфуру забезпечує нормальну проходження синтезу інсуліну – важливого гормону, що регулює вуглеводний обмін, функцію і структуру сполучної тканини і що зберігає структуру суглобових поверхонь. Сульфур входить до складу гемоглобіну, міститься в усіх тканинах організму, потрібна для синтезу колаген-білку, що визначає структуру шкіри.

Сульфур має здатність захищати організм від небезпечної дії радіації, забруднень довкілля, уповільнює процеси старіння організму.

Добова потреба – 1 г, яка компенсується звичайним раціоном.

Найбільш багатими на Сульфур є цибуля ріпчаста, різні види капусти, бруква, хрін, гірчиця, горох, боби, женьшень.

Хлор

Фізіологічне значення і біологічна роль хлору полягає в його участі, як регулятора осмотичного тиску в клітинах і тканинах, в нормалізації водного обміну. Добова потреба – приблизно 2 г, яка з надлишком задовольняється звичайним раціоном, що містить 7...10 г хлору. Основна його кількість припадає

на кухонну сіль (до 90 %). Вважають, що нешкідливий рівень споживання хлору знаходиться на межі 5...7 г.

Ферум

Ферум – широко розповсюджений в природі елемент. В організмі людини міститься від 3 до 5 г Феруму. З цієї кількості 70...80% припадає на Ферум гемоглобіну. Ферум виявлений у складі більш ніж 70 різних за своїми функціями ферментів.

Ферумвмісні біомолекули виконують чотири основні функції:

- транспорт електронів (цитохроми, ферумсульфурпротеїди);
- транспорт і депонування кисню (міоглобін, гемоглобін, еритрокруорин, гімеритрин, хлорокруорин);
- участь у формуванні активних центрів окиснювально-відновних ферментів (оксидази, гідроксилази, супероксиддисмутази та ін.);
- транспорт і депонування Феруму (сидерофіліни, і серед них найбільш вивченим є трансферин, гемосидерин, феритин, сидерохроми).

Ферум входить до складу гемоглобіну і міоглобіну, ферменту каталази та ін., завдяки яким він приймає участь в кровотворенні, тканинному диханні і виконує інші функції. Ферум входить до складу гемопротеїд-цитохрому Р-450, що приймає участь в знешкодженні сторонніх речовин, що потрапляють в організм людини. Інший фермент, що містить Ферум, тиреопероксидаза – приймає участь в синтезі гормонів щитовидної залози. Ферум ферменту мієлопероксидази приймає участь в процесах фагоцитозу і лізису мікроорганізмів, тобто в підтримці імунітету.

Ферум засвоюється в шлунку і кишечнику, але переважно в дванадцятипалій кишці, причому двовалентний Ферум засвоюється набагато краще за тривалентний, що міститься в харчових продуктах. Відновники, такі як аскорбінова і лимонна кислоти, тваринний білок, деякі органічні кислоти, перетворюють тривалентний Ферум на двовалентне і тим самим підвищують його адсорбцію. Сприяють його всмоктуванню деякі прості вуглеводи – лактоза, фруктоза, сорбіт, а також амінокислоти – гістидин, цистеїн і лізин. У продуктах

є речовини, які пригноблюють всмоктування Феруму: фітин, клітковина висівків, соєвий білок, фосфати, деякі компоненти чаю і кави.

Ферум з тваринної їжі засвоюється у декілька разів краще (до 30%), ніж з рослинної (до 10%). Так, за даними ВООЗ, аліментарні ферумдефіцитні стани широко розповсюджені серед усіх верств населення країн, що розвиваються, де переважає рослинне харчування. У економічно ж розвинених країнах (Англія, Франція, Швеція та ін.) виявляється тільки прихований дефіцит Феруму.

Добова потреба дорослої людини в Ферумі складає в середньому 10...18 мг.

Нестача Феруму є найбільш частою причиною прояву анемії. За даними ВООЗ, 80% усіх аліментарних анемій складають ферумдефіцитні. Дефіцит Феруму, або гіпосидероз, досі залишається широко розповсюдженою патологією, на яку страждає кожен п'ятий житель нашої планети. В випадку гіпосидерозу знижується концентрація гемоглобіну, вміст еритроцитів в крові, активність ферумвмісних ферментів. Причиною захворювання є недостатньо збалансоване харчування. Нормалізація гемоглобіну настає зазвичай через 3...4 тижні з початку лікування.

Купрум

Купрум – один з найважливіших незамінних мікроелементів. Купрум приймає участь в процесах утворення крові, білковому і вуглеводному обміні, окиснювально-відновних реакціях організму. Вона входить до складу окиснювально-відновних ферментів (аскорбатоксидази, поліфенолоксидази), активізує дію вітамінів групи В. Добова потреба – 2 мг.

Джерела Купруму – печінка, особливо яловича, м'ясо, риба, бобові, горіхи, вівсяна і гречана крупи. Купрум, що потрапляє в організм, засвоюється лише на 30%, а решта його кількості виводиться через шлунково-кишковий тракт.

Цинк

Цинк виявлений в усіх органах і тканинах, де його кількість коливається в широких межах. Скелетні м'язи є найбільш багатими на Цинк.

Нині Цинк знайдений у більше, ніж в 200 металоферментах, що приймають участь в найрізноманітніших метаболічних процесах, включаючи синтез і розпад

вуглеводів, жирів, білків і нуклеїнових кислот. Алкогольдегідрогеназа, присутня в печінці й інших органах, окиснює етанол, інші первинні і вторинні спирти, стероїди, а також вітамін А.

Цинку належить важлива роль в синтезі білку і нуклеїнових кислот. Він є присутнім в усіх вивчених нині нуклеотидилтрансферазах, а його відкриття в зворотних транскриптазах уперше дозволило встановити тісний взаємозв'язок з процесами канцерогенезу. Цинк є необхідним для стабілізації структури ДНК, РНК і рибосом.

Цинк виконує різноманітні функції в організмі: приймає участь в процесах дихання, білкового і нуклеїнового обміну, формуванні імунітету. Він є необхідним для синтезу колагену, регулює смакову і нюхову чутливість, захищає печінку від хімічного ураження, необхідний для формування кісток, приймає участь в процесі запобігання формуванню вільних радикалів, сприяє регенерації еритроцитів і гемоглобіну, забезпечує реалізацію біологічної дії вітамінів А і фолієвої кислоти (кровотворення). Цинк відіграє важливу роль в реалізації гормональних функцій в організмі. Він безпосередньо впливає на продукування і функціонування інсуліну, й тим самим на увесь спектр інсулінозалежних процесів. У чоловіків приймає участь в синтезі тестостерону і функціонуванні статевих залоз, в силу чого простежується зв'язок між рівнем Цинку в організмі і потенцією. Як інгібітор 5- α -редуктази, Цинк регулює рівень метаболіту тестостерона-дигідротестостерона, надлишок якого зумовлює гіперплазію простати. Цинк є необхідним фактором і для жіночого організму, оскільки входить в структуру рецепторів для естрогену, регулюючи таким чином усі естрогенозалежні процеси. Він є важливим для функціонування тимусу і нормального стану імунної системи організму. Як компонент білку, що переносить ретинол, Цинк разом з вітаміном А і вітаміном С перешкоджає виникненню імунодефіцитів, стимулює синтез антитіл і має противірусну дію. Він підвищує стійкість до стресів і простудних захворювань, має антивірусні і антитоксичні властивості.

Добова потреба в Цинку складає 10...15 мг.

Надлишок Цинку викликає серйозні фізіологічні порушення в організмі.

Варто пам'ятати, що харчові продукти, особливо кислі і жирові, не можна обробляти в цинковому посуді, оскільки Цинк може переходити в продукти і, накопичуючись у великих кількостях, викликати отруєння людей. Виключення складає тільки холодна питна вода.

Основним джерелом Цинку для людей є продукти тваринного походження: печінка, яловичина, яйця.

Йод

Йод відноситься до найважливіших есенціальних мікроелементів, які постійно містяться в живих організмах і є незамінними. Цей мікроелемент є необхідним для синтезу гормонів щитовидної залози, без яких неможливе нормальне функціонування людського організму. У організмі дорослої людини міститься 20...50 мг Йоду і приблизно 1/3 його припадає на частку щитовидної залози, яка є найважливішим органом внутрішньої секреції, що виробляє тиреоїдні гормони, і саме вони примушують дихати тканини нашого тіла, регулюють усі види обміну речовин і діяльність кожного органу, включаючи головний мозок. Йод знаходиться і в інших органах, в крові він циркулює у формі йодиду і в зв'язаному з білками стані.

Нестача Йоду в їжі призводить перебудови функцій щитовидної залози і формується зоб. Встановлено, що йододефіцитні захворювання (ЙДЗ) – одні з найбільш поширених неінфекційних захворювань людини.

Дефіцит Йоду збільшує частоту вродженого гіпотиреозу, призводить до безповоротних порушень мозку плода і новонароджених, призводить до розумової відсталості (кретинізму, олігофренії).

На думку експертів ВООЗ, нестача Йоду є найпоширенішою формою розумової відсталості, яку можна попередити. Дослідженнями, виконаними останніми роками в розвинених країнах світу, встановлено, що середні показники розумового розвитку в регіонах з вираженим Йодним дефіцитом є на 15...20% нижчими, ніж за його відсутності.

Йододефіцитним захворювання можна запобігти шляхом проведення масової йодної профілактики за допомогою фармацевтичних таблетованих препаратів, біологічно-активних добавок (БАД) різних форм, а також харчових продуктів багатих Йодом або збагачених ним.

Добова потреба людини в Йоді – 0,10 – 0,15 мг.

Для регулювання вмісту Йоду в їжі в продукти харчування, у воду і в кухонну сіль вводять Йод. Найбільш ефективним способом попередження дефіцитних станів і оптимізації забезпеченості організму Йодом є використання для приготування і досолоювання їжі йодованої солі зі вмістом йодиду 25...55 мкг/г.

Слід зазначити, що кількість Йоду в одних і тих же продуктах значно коливається в залежності від концентрації мікроелементу в ґрунті і у воді. Високий вміст Йоду спостерігається в морських водоростях (ламінарії) – 160...800 мг/100 г сухої маси, морській рибі і морепродуктах – 300...3000 мкг/100 г. Йод міститься (в середньому, мкг/100 г) і в таких харчових продуктах, як: яйця (60), молоко (45), цибуля (44), щавель (39), капуста білокачанна (37), морква, печінка яловича (35), картопля (32), квасоля (24), хліб житній, баклажани (14), огірки (11), хліб пшеничний, горох(10), риба річкова (9).

Селен

В ході еволюції для підтримки нормальної життєдіяльності в організмі людини сформувалися і функціонують три основні системи – антиоксидантна, імунна і детоксикаційна. Одним з мікроелементів, який приймає участь в роботі усіх цих систем, є Селен.

Цей мікроелемент приймає активну участь в цілому ряді метаболічних реакцій. Селен є необхідним для нормальної роботи щитовидної залози, оскільки він – один з мікроелементів, що підтримують її життєдіяльність. Адже саме ця залоза приймає участь у більшості обмінних реакцій. Збої в роботі щитовидної залози призводять до порушення росту і розвитку організму, кретинізму і інших

захворювань. Тому нестача Селену в організмі призводить до таких серйозних хвороб, як анемія, діабет, інфаркт міокарду, рак.

Основна біологічно активна форма Селену в організмі – селеноцистеїн. Селеновмісні протеїни – це групи ферментів, що приймають участь в утворенні ферментативної ланки антиоксидантного захисту. До них відносять глутатіонпероксидази, що служать каталізаторами у відновленні пероксиду водню і органічних пероксидів, що запобігає процесу окиснювального руйнування біомембран в організмі. Ці ферменти відіграють важливу бар'єрну роль у випадку надходження агресивних пероксидних сполук разом з компонентами їжі. Активна робота глутатіонпероксидаз підтримується саме за рахунок Селену.

Окиснювальне руйнування біомембран – це процес, який призводить до порушення структурної і функціональної цілісності мембран клітин, сприяє підвищенню проникності і зниженню стійкості клітинних структур до ушкоджень. Особливо страждає за нестачі Селену серцево-судинна система, що проявляється прогресуючим атеросклерозом і слабкістю серцевого м'язу.

Селен в якості активного центру виступає і в таких селеноцистеїнових ферментах, як дейодинази. Вони приймають активну участь в нормалізації роботи щитовидної залози. Їх основне завдання полягає в трансформації тетраодтрионіну в активний тирео гормон трийодтрионін. Тут якраз і проявляється необхідність дотримання балансу спільної присутності в організмі Йоду і Селену. Тільки за таких умов стає можливою ефективна діяльність щитовидної залози.

ВООЗ рекомендує споживати 50 мкг Селену на добу. Згідно з міжнародними рекомендаціями, добова лікувально-профілактична доза селеновмісних препаратів для дорослої людини складає 100 мкг. Доза Селену 1 мг на добу для людського організму є токсичною.

Основними харчовими джерелами Селену для людини є продукти моря – риба (особливо оселедець), краби, омари, лангусти, креветки і кальмари; субпродукти – свинячі і яловичі нирки, печінка і серце; яйця.

З продуктів рослинного походження багаті Селеном пшеничні висівки, пророслі зерна пшениці, зерна кукурудзи, томати, дріжджі, гриби і часник. Дріжджі, особливо пивні, вважаються найкращим джерелом Селену не лише тому, що в них його багато, але і тому, що він знаходиться в легко засвоюваній і біологічно активній формі.

Флуор

Майже 99% усього Флуору в організмі знаходиться в твердих тканинах. Флуор має високу спорідненість до білкової матриці емалі і включається в емаль зубного зачатка ще до початку його мінералізації. Флуор виявляє виражену вибірковість до твердих тканин і приймає участь в їх мінералізації. Елемент відіграє істотну роль не лише в початкових стадіях мінералізації твердих тканин, але і здатний попереджати їх демінералізацію.

За нестачі надходження Флуору в організм у дітей і дорослих розвивається карієс зубів. Відмічена пряма кореляція між низьким вмістом Флуору в раціоні і частотою виникнення карієсу зубів.

За надлишку Флуору розвивається флюороз зубів і кісток скелета. Так, на зубах з'являються плями білого, жовтого або коричневого кольору. Зуби стають більш крихкими і більш ламкими, спостерігається їх підвищена стиранність.

Флуорид-іон, що надходить з їжею, всмоктується в шлунку і тонкій кишці, причому швидкість і ступінь цього процесу визначається величиною дози, типом сполук Флуору, якісним і кількісним складом їжі. Засвоєння відбувається за принципом простої дифузії. Потреба організму у Флуорі – 0,5...1,0 мг на добу.

Основним джерелом Флуору є такі харчові продукти, як риба (особливо тріска і сом), баранина, телятина, вівсяна каша, хліб грубого помелу, печінка, горіхи, чай. У місцевостях, в яких ґрунти і води збіднені Флуором, його додають у воду, воду флуорують.

Манган

Манган входить до складу багатьох ферментів, відіграє важливу роль в процесах росту, кровотворення, утворення кісткової тканини.

Добова потреба в Мангані – 5...10 мг. У рослинних харчових продуктах Мангану міститься більше, ніж в тваринах. Нестача Мангану часто фіксують у випадку різних форм анемії. Нестача Мангану в їжі може призвести до розвитку остеопорозу, причому прийом Кальцію посилює цей дефіцит, оскільки утруднює його засвоєння в організмі.

Кобальт

Кобальт є надзвичайно важливим в організмі для кровотворення, поліпшення обміну речовин.

До теперішнього часу учені сперечаються щодо ролі Кобальту в розвитку онкологічних захворювань. З одного боку в крові онкологічних хворих вміст Кобальту є підвищеним в 1,5...2,5 рази в порівнянні з нормою. З іншого – встановлена гальмівна дія Кобальту на ріст деяких різновидів пухлинних клітин. Цей аспект дії цього мікроелемента ще до кінця не вивчений і вимагає подальших досліджень. Добова потреба в Кобальті складає 0,1 – 0,2 мг.

Надлишок Кобальту в добовому харчовому раціоні призводить до кардіопатії з вираженою серцевою недостатністю. У робітників, що контактують з Кобальтом, спостерігаються кашель, диспептичні розлади, порушення нюху, хронічні риніти, ларингіт, фарингіти. За тривалого контакту можуть розвинути хронічний бронхіт, пневмонія, пневмосклероз.

Основними харчовими джерелами Кобальту для людини є: капуста, картопля, цибуля, часник, салат, морква, груші, абрикоси, виноград, смородина, суниця.

Хром

Хром посилює дію інсуліну в усіх метаболічних процесах, регульованих цим гормоном. Добова потреба в хромі коливається в межах 50...200 мкг.

За нестачі Хрому у людини відзначається зниження толерантності до глюкози, підвищення концентрації інсуліну в крові.

Найбільш значимими харчовими джерела Хрому є: чорний перець, теляча печінка, пророслі зерна пшениці, пивні дріжджі, хліб з борошна грубого помелу.

Особливо важливо, що Хром в цих продуктах міститься у біологічно активній і легко засвоюваній формі.

Молібден

Молібден входить до складу ряду ферментів (сульфітооксидаза, альдегідгидрогеназа, ксантинооксидаза, нітратредуктаза).

Ксантинооксидаза є важливим ферментом обміну пуринів, що каталізує реакцію, яка завершує утворення сечової кислоти в організмі.

Сульфітооксидаза перетворює сульфіт на сульфат і строго специфічна до свого субстрату.

Молібден відіграє важливу роль в організмі, оскільки приймає участь в процесі детоксикації, активує фермент, що запобігає утворенню канцерогенних нітрозамінів. Сприяє затриманню в організмі Флуору і таким чином перешкоджає розвитку карієсу. За надмірного надходження в організм може розвинути "молібденова подагра". Добова потреба в Молібдені складає 0,1–0,5 мг. Нестача Молібдену призводить до затримки росту, деформації кісток, анемії.

Основними харчовими джерелами Молібдену для людини є продукти рослинного походження (зернові і бобові культури), а також яловича печінка і нирки.

4. Під час переробки харчової сировини, як правило, відбувається зниження вмісту мінеральних речовин (окрім додавання харчової солі). У рослинних продуктах вони втрачаються з відходами. Так, вміст ряду макро- і особливо мікроелементів в процесі отримання крупи і борошна після обробки зерна знижується, оскільки в оболонках, що видаляються, і зародках цих компонентів знаходиться більше, ніж в цілому зерні.

Наприклад, в середньому, в зерні пшениці і жита зольних елементів міститься приблизно 1,7%, у борошні ж, в залежності від сорту від 0,5 (у вищому сорті) до 1,5% (в обойному). В результаті очищення овочів і картоплі втрачається від 10 до 30% мінеральних речовин. Якщо їх піддають тепловій кулінарній

обробці, то в залежності від технології (варіння, обсмажування, тушкування) втрачається ще від 5 до 30%.

М'ясні, рибні продукти і птиця в основному втрачають такі макроелементи, як Кальцій і Фосфор, під час відділення м'якоті від кісток.

За теплової кулінарної обробки (варіння, смаження, тушкування) м'ясо втрачає від 5 до 50% мінеральних речовин. Проте якщо обробку здійснювати у присутності кісток, що містять багато Кальцію, то можливе збільшення вмісту Кальцію в кулінарних оброблених м'ясних продуктах на 20%.

У технологічному процесі за рахунок недостатньо якісного устаткування може переходити в кінцевий продукт деяка кількість мікроелементів. Так, у виготовленні хліба під час приготування тіста в результаті його контакту з устаткуванням вміст Феруму може збільшуватися на 30%. Цей процес є небажаним, оскільки разом із Ферумом в продукт можуть переходити і токсичні елементи, що містяться у вигляді домішок в металі. Під час зберігання консервів у бляшаних збірних (тобто спаяних) банках з неякісно виконаним припоєм або у випадку порушення захисного лакового шару в продукт можуть переходити такі високотоксичні елементи як Плюмбум, Кадмій, а також Станум.

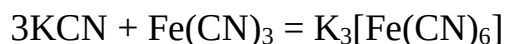
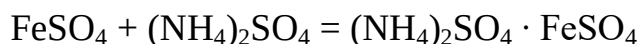
Слід врахувати, що ряд металів, таких як Ферум і Купрум, навіть в невеликих концентраціях можуть викликати небажане окиснення продуктів. Їх каталітична окислювальна здатність особливо яскраво проявляється відносно жирів і жирових продуктів. Так, наприклад, за концентрації Феруму вище 1,5 мг/кг і Купруму 0,4 мг/кг у випадку тривалого зберігання вершкового масла і маргарину ці метали призводять до згіркнення продуктів. У випадку зберігання напоїв у присутності Феруму вище 5 мг/л і Купруму 1 мг/л часто спостерігається помутніння напоїв.

Лекція 6. Комплексні (координаційні) сполуки

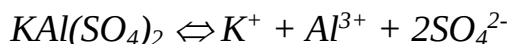
План

1. Загальна характеристика координаційних сполук.
2. Основні положення координаційної теорії А.Вернера.
3. Номенклатура координаційних сполук.
4. Класифікація координаційних сполук.
5. Природа хімічного зв'язку у комплексних сполуках. Ізомерія кс.
6. Дентатність, хелатні комплекси.
7. Стійкість комплексних сполук у водних розчинах.

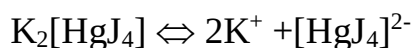
1. Основні класи неорганічних сполук (оксиди, основи, кислоти, солі) мають назву сполук першого порядку. Речовини, що утворені у результаті з'єднання нейтральних молекул, носять назву сполук вищого порядку:



Одні із них в водному розчині дисоціюють на прості іони, наприклад:



і називаються подвійними солями. Інші дисоціюють на складні (комплексні) іони, наприклад:



і називаються комплексними солями. Однак, таке визначення неповне, так як деякі комплексні солі нерозчинні і не дисоціюють. Тому, виходячи із механізму утворення комплексних сполук, їх характеризують як сполуки, що мають хоча б один ковалентний зв'язок, що виникає за донорно-акцепторним механізмом. КС – це молекулярні сполуки, які утворюють комплексний іон, здатний існувати як у кристалі, так і у розчині.

2. В хімії комплексних сполук важливу роль відіграла координаційна теорія, створена швейцарським хіміком А. Вернером в 1893 р. Суть цієї теорії зводиться до наступних положень:

1) центральне місце в молекулі кожної комплексної сполуки займає *комплексоутворювач* (як правило, d-елемент);

2) навколо комплексоутворювача розміщені або скоординовані *ліганди*, тобто іони протилежного заряду або нейтральні полярні молекули;

3) комплексоутворювач і ліганди складають *внутрішню сферу* комплексної сполуки. Кількість лігандів зв'язаних з комплексоутворювачами називається *координаційним числом*;

4) іони, що не входять у внутрішню сферу, складають *зовнішню сферу*. Ці іони легко відщеплюються при електролітичній дисоціації.

Наприклад, у солі $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ комплексоутворювачем є Cu^{2+} , лігандами – нейтральні молекули NH_3 , Координаційне число комплексоутворювача рівне 4. Все це внутрішня сфера, $2Cl^-$ складає зовнішню сферу;

5) заряд комплексного іона визначається алгебраїчною сумою зарядів комплексоутворювача і лігандів та чисельно рівний сумарному заряду іонів зовнішньої сфери, але протилежний йому по знаку.

У загальному вигляді:



3. Першу раціональну номенклатуру (назву комплексних сполук розробив А. Вернер. Із невеликими доповненнями та змінами вона застосовується і тепер в науковій і навчальній літературі. Суть цієї номенклатури зводиться до того, що незалежно від заряду комплексного іона, першим називають аніон у називному відмінку, а потім катіон у родовому відмінку. Однак, аніон може входити в зовнішню сферу, бути комплексним і, накінець, можуть бути нейтральні комплекси (неелектроліти), які не дисоціюють і не мають іонів.

1) Аніонний комплекс $K_3[Fe(CN)_6]$

- Назву комплексу починають із внутрішньої сфери: вказуємо кількість лігандів за допомогою грецьких числівників 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса тощо;

- називаємо ліганди:

заряджені із закінченням -о (хлоро, бромо, гідроксо, ціано);

нейтральні молекули мають наступні назви: H_2O – аква, NH_3 – амін,

CO – карбоніл, NO – нітрозил;

- називаємо комплексоутворювач латиною із закінченням -ат і ступенем окиснення в дужках;

- називаємо катіон зовнішньої сфери у родовому відмінку.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексаціаноферрат (II) калію, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -гексахлороплатинат (IV) калію.

2) Катіонний комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

- Називаємо аніон в зовнішньої сфери у називному відмінку;

- вказуємо кількість лігандів за допомогою грецьких числівників 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса тощо;

- називаємо ліганди:

заряджені із закінченням -о (хлоро, бромо, гідроксо, ціано);

нейтральні молекули мають наступні назви: H_2O – аква, NH_3 – амін,

CO – карбоніл, NO – нітрозил;

- називаємо комплексоутворювач у родовому відмінку і вказуємо його ступінь окиснення в дужках.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ хлорид тетраамінкупруму (II), $[\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{Br}$ бромід диціаноаргентуму (I)

3) Нейтральні комплекси називають аналогічно, але комплексоутворювач у називному відмінку. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ -діамінтетрахлороплатина (IV).

4. Велика різноманітність комплексних сполук робить недосконалою будь-яку їхню класифікацію. Найбільш важливі принципи, покладені в основу різних підходів до систематики комплексних сполук наступні:

1. За належністю до певного класу сполук розрізняють:

Комплексні кислоти $\text{H}[\text{AuCl}_4]$

Комплексні основи $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

Комплексні солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

2. За природою лігандів:

Аквакомплекси $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

Амінокомплекси $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

Ацидокомплекси $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

Гідроксокомплекси $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$

3. За зарядом внутрішньої сфери

Катіонні комплекси $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

Аніонні комплекси $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$

Нейтральні комплекси $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$

5. Існує декілька підходів для пояснення хімічного зв'язку у кс., але жоден із них не є універсальним. Сучасна хімія пояснює утворення хімічного зв'язку на основі методу валентних зв'язків МВЗ та методу молекулярних орбіталей. Згідно МВЗ:

- утворення кс відбувається за рахунок ковалентної взаємодії по донорно-акцепторному механізму між комплексоутворювачем та лігандами. Роль донора виконує ліганд, роль акцептора – іон-комплексоутворювач;

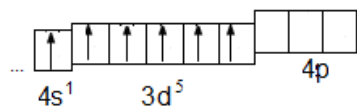
-орбіталі центрального атома, які беруть участь в утворенні зв'язку гібридизують, що визначає геометричну будову кс;

Залежно від заселення орбіталей виявляються магнітні властивості комплексу.

Наприклад, розглянемо утворення комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

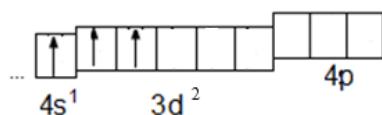
$24 \text{ Cr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^4}$

У атома хрому відбувається перехід електронів з 4s на 3d-підрівень, тому електронна формула атома:

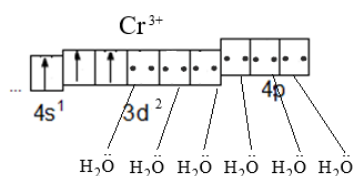


При утворенні іону $\text{Cr} - 3e \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

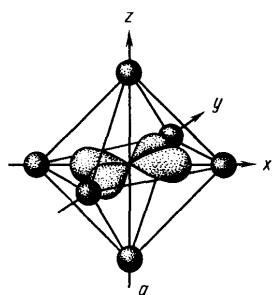
з'являються ще 3 вільні орбіталі (разом їх кількість = 6)



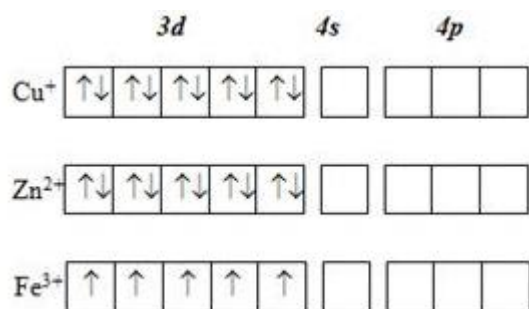
У молекулі води є неподілена пара електронів на атомі Оксигену, за рахунок якої утворюється зв'язок із іоном хрому за донорно-акцепторним механізмом.



тип гібридизації sp^3d^2 – в утворенні комплексу беруть участь одна s, три p та дві d-орбіталі. Форма молекули– октаедр.



Якщо розглядати комплексоутворення іонів Cu^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} тоді це виглядатиме наступним чином:



Комплекс	Забудова орбіталей комплексоутворювача	Тип гібридизації орбіталей	Геометрична структура комплексу
$[Cu(NH_3)_2]^+$		sp	Лінійна
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$		sp^3	Тетраедрична
$[Fe(CN)_6]^{3-}$		d^2sp^3	Октаедрична

В залежності від координаційного числа, розрізняють різні геометричні конфігурації: лінійна, плоска, квадратна, тетраедрична тощо.

Геометрична конфігурація комплексу залежно від КЧ комплексоутворювача

КЧ	Геометрична конфігурація	КЧ	Геометрична конфігурація
2	 лінійна	3	 трикутна
4	 плоска квадратна	5	 біпірамідальна
6	 октаедрична	8	 кубічна

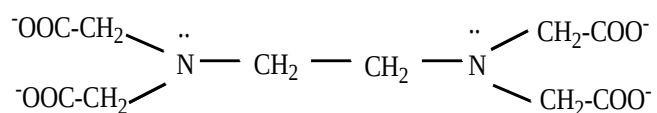
У комплексних сполуках особливо поширена ізомерія – явище, коли речовини мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову, а отже і різні властивості. Розрізняють геометричну, оптичну, гідратну, іонізаційну та інші види ізомерії. Геометрична (цис-транс) ізомерія обумовлена різним розміщенням лігандів один відносно другого, наприклад, просторова будова ізомерів комплексу $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ може бути зображена:



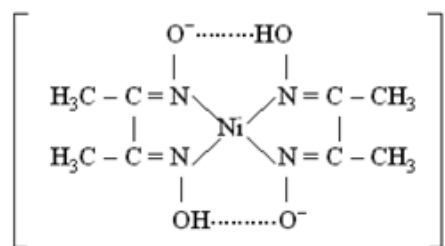
Гідратна ізомерія обумовлена неоднаковим розміщенням молекул води між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Іонізаційна ізомерія обумовлена неоднаковим розміщенням кислотних залишків між зовнішньою і внутрішньою сферою комплексної сполуки.

6. Лігандами можуть бути аніони (CN^- , NO_2^- , F^- , Cl^- , OH^- тощо), полярні молекули (H_2O , NH_3 , CO , NO) та низка органічних сполук.

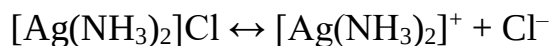
Ліганди характеризуються дентатністю – здатністю до утворення відразу декількох координаційних зв'язків з іоном-комплексоутворювачем. Розрізняють монодентатні і полідентатні ліганди. Прикладами монодентатних лігандів є молекули: NH_3 , H_2O , CO , NO , однозарядні іони OH^- , Cl^- та ін. *Монодентатні ліганди* сполучаються з комплексоутворювачем за допомогою одного зв'язку. До полідентатних відносяться поліамінополікарбонові кислоти, аніон ЕДТА етилендіамінтетраоцтової кислоти:



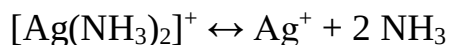
Полідентатні ліганди утворюють з іоном-комплексоутворювачем циклічні комплекси, які також називаються хелатними, або хелатами (грец. Chelate - клішня), оскільки структура цих сполук нагадує клішні рака, якими ліганди ніби захоплюють іони металів. При цьому може утворюватися замкнутий цикл. Як от внутрішньокмплесні, прикладом яких може слугувати диметилглюксимат нікелю (II):



7. Стійкість комплексної сполуки визначається константою нестійкості. Остання виражається константою дисоціації комплексного іона. Наприклад:



Ця дисоціація відбувається повністю. Але частково комплексний іон дисоціює на:



Константа рівноваги цього процесу якраз і є константою нестійкості K_n

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8}$$

Чим більше значення константою нестійкості K_n , тим ближче комплексні сполуки наближаються до подвійних солей.

Лекція 7. Методи дослідження якості харчових речовин. Якісний аналіз

План

1. Наука аналітична хімія і предмет.
2. Класифікація методів аналізу.
3. Техніка проведення аналізу.
4. Поняття якісного аналізу.
5. Принцип класифікації катіонів та аніонів.

1. Аналітична хімія – це наука про методи встановлення якісного та кількісного складу та структури речовини.

Аналітична хімія розвивається в єдиному комплексі з іншими природничими науками, активно використовує їх досягнення, розробляючи нові методи аналізу. Серед них: спектральний, хемілюмінесцентний, активаційний та ін. Аналітична хімія активно реагує на потреби інших галузей науки і промисловості, створює прості і експресні методи визначення і аналізу об'єктів навколишнього середовища.

2. В аналітичній хімії існують: методи розділення і методи визначення.

– **методи розділення** – відділення компонентів, які заважають аналізу, або виділення речовини, яку аналізують у вигляді, придатному для визначення;

– **методи визначення** ділять на: хімічний – гравіметричний (ваговий) і титриметричний (об'ємний); фізико-хімічні та фізичні – полярографія, потенціометрія, кондуктометрія, фотометрія, рентгенографія і т.д.

Методи, які поєднують розділення і визначення інгредієнта називають *гібридними*. Практичною задачею аналітичної хімії є встановлення хімічного

складу речовин. Спочатку встановлюють склад, тобто з яких елементів, іонів складається речовина, а потім визначають в яких кількісних співвідношеннях перебувають знайдені складові частини речовини, тобто проводять якісне і кількісне визначення. Отже, **якісний аналіз** – це визначення елементного складу речовини за допомогою хімічних, фізико-хімічних або фізичних методів.

Кількісний аналіз – це визначення концентрації (маси) інгредієнта.

Основні види аналізу:

- Ізотопний – визначення ізотопного складу об'єкту;
- Елементний – визначення якісного складу та кількісного вмісту окремих елементів;
- Структурно-груповий – визначення функціональних груп та структури речовини;
- Молекулярний – визначення якісного складу молекул та їх співвідношення у речовині;
- Фазовий – визначення числа фаз у об'єкті та кількісного співвідношення між ними.

За величиною маси речовини виділяють:

- Мікроаналіз – величина аналітичної проби $> 0,1\text{г}$
- Напівмікро – $10^{-10} - 10^{-2}\text{г}$
- Мікро – $10^{-2} - 10^{-3}\text{г}$
- Ультрамикро – $< 10^{-4}\text{г}$

Кожен з методів має свої особливості і відрізняється від інших своєю методикою та апаратурою. При мікроаналізі реакції проводять у звичайних пробірках, хімічних стаканах або колбах.

При мікроаналізі користуються високочутливими реакціями, якими можна виявити досліджувану речовину навіть при малому її вмісті в об'єкті. Тут користуються мікрокристалічним або крапельним методом.

Мікрокристалічні реакції проводять на предметному склі і досліджують під мікроскопом утворені кристали. В крапельному методі використовують

реакції, які супроводжуються утворенням забарвленої речовини або осаду. Проводять такі реакції на фільтрувальному папері або предметному склі.

3. Перший етап проведення аналізу – підготовка проби до аналізу. Сюди входять:

1. *відбір середньої проби*

а) якщо зразок є рідиною, то після перемішування відбирають певну частину рідини для аналізу;

б) якщо досліджуваний зразок є твердим, тоді для визначення його складу потрібно правильно відібрати середню пробу. Як правило, сировина неоднорідна, у різних місцях її склад різний, тому для середньої проби зразки відбирають з різних місць. Відібрана в такий спосіб первинна середня проба звичайно неоднорідна. Відібрані зразки подрібнюють так, щоб діаметр окремих частинок становив 10 - 15мм. Потім пробу насипають рівним шаром і надають йому форму квадрата. Ділять квадрат діагоналями на чотири трикутники. Вміст двох протилежних відкидають, вміст інших двох перемішують і знову подрібнюють. Цей процес називається квартуванням, його повторюють поки не залишиться 25г речовини, яку потрібно аналізувати. Одержаний зразок розтирають до дрібного стану (мука), насипають в банку з корком і зберігають до проведення аналізу.

2. наступний етап – *переведення проби в розчин*. Залежно від досліджуваного об'єкту застосовують різні методи.

3. *якісне або кількісне дослідження об'єкту*.

4. Якісний аналіз – це визначення наявності певних елементів, K^+ , Am^- , який використовують для ідентифікації в досліджуваному об'єкті певних компонентів. Якісний аналіз виконують в дві стадії. Спочатку проводять попередні випробування, а потім переходять до дробного або систематичного аналізу.

Попередні випробування дозволяють встановити наявність деяких елементів, виявити які важко при системному аналізі.

- забарвлення полум'я – виявляє леткі сполуки деяких елементів.

- нагрівання в фарфоровій чашці або тиглі до високих температур. Якщо речовина летка, то за її забарвленням можна робити висновок про наявність деяких елементів:

білий – NH_4^+ , HgCl_2 , HgBr_2 , Sb_2O_5 , As_2O_5

жовтий – HgS , HgI_2 , S

чорний – сполуки Hg , As , органічні сполуки, і т.і.

- дія розведеною і концентрованою H_2SO_4 – можна виявити виділені гази і пари за запахом, кольором

- розчинення у воді

- визначення рН

- визначення окисників і відновників

Дробний аналіз – визначення іонів за допомогою специфічних реакцій в окремих порціях досліджуваної речовини. При цьому не враховують наявність інших іонів. Визначення компонентів в окремих порціях аналізованого розчину, що виконується в будь-якій послідовності.

Систематичний аналіз – певна послідовність аналітичних реакцій, при якій кожний іон визначається після видалення і визначення іонів, що заважають. В хімічних методах для визначення використовують аналітичну реакцію.

Аналітична реакція – це реакція, яка супроводжується зовнішнім ефектом (вибух, зміна забарвлення, утворення осаду і т.і.). Аналітична реакція:

- загальна (реагент взаємодіє одночасно з декількома іонами і дає аналогічний ефект, наприклад: CO_3^{2-} з Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+})

- специфічна (реагент взаємодіє лише з однією речовиною, наприклад: крохмаль + I_2)

Основні характеристики аналітичних реакцій :

1) селективність – вибірковість, є тим вищою, чим з меншою кількістю речовин реагує аналітичний реагент;

2) чутливість – здатність визначати мінімальну кількість компоненту.

Кількісно чутливість реакції визначає межа виявлення – найменша кількість речовини, в якій можна виявити інгредієнт.

При систематичному аналізі іони виділяють із суміші не по одинці, а цілими групами, користуючись їх однаковим відношенням до деяких реагентів, які називають груповими реагентами.

Груповий реагент – реактив, що дозволяє виявити групу іонів із суміші.

Вимоги до нього:

1) він повинен кількісно осаджувати іони із розчину;

2) отриманий осад повинен легко розчинятись в кислотах;

3) надлишок реагенту не повинен заважати подальшому аналізу.

Існує декілька схем класифікації катіонів та іонів. Класифікація катіонів:

1) сульфідний метод – базується на розділенні катіонів на 5 груп за різною розчинністю карбонатів і сульфідів в залежності від рН середовища. Даний метод має ряд недоліків, один із яких – токсичність H_2S , апаратури, що потребує додаткової обережності під час проведення аналізу;

2) кислотно-основний метод – базується на розділенні катіонів на 6 груп на основі різної їх взаємодії з кислотами та основами;

3) аміачно-фосфатний метод – базується на розділенні катіонів на 5 груп на основі різних властивостей фосфатів, аміак атів, хлоридів катіонів металів.

За **кисотно-основним** методом класифікації катіони поділяють на шість аналітичних груп в залежності від відношення їх до дії хлоридної та сульфатної кислот, лугів, аміаку.

Таблиця

Кисотно-основна класифікація катіонів.

Номер групи	Груповий Реагент	Катіони	Продукти взаємодії та їх властивості
I	Відсутній	Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺	Відсутні
II	HCl	Ag⁺, Pb²⁺, [Hg₂]²⁺	AgCl(т), PbCl ₂ (т), Hg ₂ Cl ₂ (т). Осади не розчиняються в розведених кислотах.
III	H ₂ SO ₄	Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺	CaSO ₄ (т), SrSO ₄ (т), BaSO ₄ (т). Осади розчиняються в кислотах, не розчиняються в лугах, аміаку.
IV	NaOH (надлишок)	Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Sn(2), Sn(4), As(3), As(5)	ZnO ₂ ²⁻ , AlO ₂ ⁻ , CrO ₂ ⁻ , SnO ₂ ²⁻ , SnO ₃ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻
V	NaOH	Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺, Sb(3), Sb(5)	Mn(OH) ₂ (т), Mg(OH) ₂ (т), Fe(OH) ₂ (т), Fe(OH) ₃ (т), Bi(OH) ₃ (т), HSbO ₂ (т), HSbO ₃ (т). Осади не розчиняються в надлишку лугів, аміаку.
VI	25% р-н NH ₃	Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ , [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺

Одна з найбільш розповсюджених класифікацій аніонів заснована на різній розчинності солей барію та аргентуму деяких груп аніонів.

Таблиця

Розподіл аніонів на аналітичні групи

I група	II група	III група
SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ F ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻ та ін.	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , S ²⁻ , SCN ⁻ та ін.	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ та ін.
Солі барію нерозчинні у воді	Солі аргентуму нерозчинні у воді і в розведеній нітратній кислоті (Ag ₂ S розч. при нагріванні)	Солі барію та аргентуму розчинні у воді
Груповий реактив BaCl ₂ в нейтральному середовищі	Груповий реактив AgNO ₃ в присутності нітратної кислоти	Групового реактиву немає

Лекція 8. Кількісні методи аналізу

План

1. Титриметричний аналіз.
2. Гравіметричний аналіз.

1. Титриметричний аналіз заснований на точному вимірі обсягу розчину реагенту точно відомої концентрації, необхідного для взаємодії з визначальним компонентом у розчині. Зміст компонента, що визначається, знаходять за кількістю витраченого на реакцію з ним реагенту. Розчин з точно відомою концентрацією реагенту (титрант) поступово додають до розчину визначається речовини, контролюючи обсяг титранта, що вводиться. Титрування - процес поступового приливання розчину реагента - титранта - до аналізованого розчину до досягнення точки еквівалентності. Точка еквівалентності - момент титрування, коли кількість еквівалентів реагуючих речовин рівні.

За способом проведення титрування розрізняють методи:

- прямого титрування, коли аналізований розчин титрують стандартним розчином титранта;
- зворотного титрування (титрування залишку), заснованого на титруванні надлишку розчину реагенту після закінчення реакції його з визначальним речовиною;
- заміщення або титрування заступника, заснованого на титруванні розчину речовини, що утворився при реакції речовини, що визначається з реагентом.

При проведенні паралельних титрувань можливі два варіанти:

- титрування рівних порцій розчину - аліквот, що відбираються піпеткою з мірної колби певного об'єму, в якій розчинена навішування речовини, що аналізується - **метод піпетування**;
- титрування розчинів, отриманих при розчиненні наважок аналізованої речовини в невеликих обсягах розчинника **метод окремих наважок**.

Залежно від типу реакції розрізняють методи кислотно-основного, окислювально-відновного, осаджувального, комплексометричного титрування.

Розрахунок результатів аналізу

У точці еквівалентності (ТЕ) кількість еквівалентів певної речовини А дорівнює кількості еквівалентів титранта В

$$n(A) = n(B)$$

Нормальність розчину речовини А - $C_n(A)$ - показує кількість молей еквівалентів речовини А в одному літрі його розчину, тоді 1 мл цього розчину містить $C_n(A)/1000$ моль еквівалентів речовини А. Відмірений об'єм $V(A)$, мл, розчину речовини містить $C_n(A) \cdot V(A)$ ммоль еквівалентів речовини А, тобто

$$n(A) = C_n(A) \cdot V(A),$$

Якщо при титруванні витратили $V(B)$ мл робочого розчину (титранта) з нормальністю $C_n(B)$, то кількість витрачених ммоль еквівалентів титранта дорівнює:

$$C_n(B) \cdot V(B) = n(B)$$

У точці еквівалентності:

$$C_n(A) \cdot V(A) = C_n(B) \cdot V(B)$$

або

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)

Метод нейтралізації застосовується для визначення вмісту різних кислот, основ, кислих і гідролізуючих солей. В основі методу лежить реакція



У процесі титрування розчинів кислот або основ рН розчину, що титрується, безперервно змінюється.

$$pH = -\lg[H^+]$$

Момент еквівалентності або, вірніше, кінець титрування переважно визначають за допомогою індикаторів. Як індикатори часто використовують органічні речовини (слабкі електроліти), що мають кислотні або основні властивості. Забарвлення кожного з індикаторів змінюється в межах певного вузького інтервалу рН, причому цей інтервал залежить тільки від властивостей

даного індикатора і зовсім не залежить від природи кислот, що реагують між собою, і основ.

У межах інтервалу переходу найбільш різка зміна забарвлення індикатора спостерігається за певного значення рН, яке є показником титрування і позначається рТ. Величина рТ знаходиться приблизно в середині інтервалу переходу і становить приблизно середнє значення з двох паралельних значень рН, що характеризують інтервал переходу. Наприклад, для метилового червоного з рН інтервалу переходу 4,2-6,3

$$pT = \frac{4,2+6,3}{2} = 5,25;$$

для фенолфталеїну з рН інтервалу переходу 8,2-10

$$pT = \frac{8,2+10}{2} = 9,1.$$

Щоб кінець реакції було визначено найбільш точно, необхідно вибрати такий індикатор, рН інтервалу переходу якого (або рТ) найближче збігався б з рН розчину, що титрується, в момент еквівалентності.

Окисно-відновне титрування

В основі цього методу титриметричного аналізу лежить взаємодія речовин, що супроводжується зміною ступеня окислення елементів, що входять до їх складу. Процес титрування супроводжується зміною потенціалу системи, яке спочатку йде повільно, а біля точки еквівалентності різко - стрибком. У точці еквівалентності

$$E = \frac{aE_1^o + vE_2^o}{a + v},$$

де а, в – стехіометричні коефіцієнти.

Момент еквівалентності фіксується або за допомогою індикаторів, що окислюються при певному значенні потенціалу системи (з утворенням забарвлених продуктів), або за допомогою індикаторів, що дають специфічні

реакції з титруємим речовиною або з титрантом. Існує також безіндикаторне титрування, якщо титрант - забарвлена речовина.

Комплексометричне титрування (метод комплексометрії)

Метод комплексоутворення заснований на застосуванні реакцій, що супроводжуються зв'язуванням певних іонів у міцні комплексні сполуки. Найбільш широкого поширення набула комплексометрія - метод, заснований на миттєвому утворенні малодисоційованих комплексних сполук різних катіонів з трилоном Б (двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти). В даний час за допомогою комплексометрії здійснюється визначення цілого ряду катіонів, наприклад: Ni, Mo, Al, Ba, Ca, Co, Mg тощо.

2. Гравіметричний аналіз - метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси визначуваної речовини або її складових частин, що виділяються в хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук. Гравіметричний аналіз застосовують для визначення дуже багатьох металів, неметалів, складових частин сплавів, руд, силікатів, органічних речовин тощо. Переваги способу: висока точність (0,1-0,2%), відсутність стандартів. Недоліки: тривалість аналізу, невисока селективність (необхідність попереднього поділу).

При гравіметричному визначенні найчастіше використовують метод осадження. У ході аналізу проводять такі операції:

- відбір середньої проби речовини та підготовка її до аналізу;
- взяття навішування;
- розчинення навішування;
- осадження визначуваного елемента (з пробою повноту осадження);
- фільтрування;
- промивання осаду (з пробою на повноту промивання);
- висушування та прожарювання осаду;

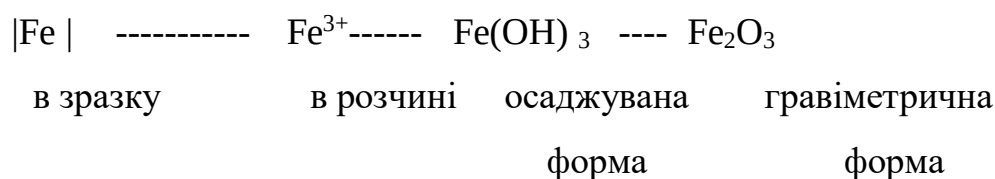
-зважування у вигляді з'єднання строго певного складу (гравіметрична форма);

- обчислення результатів аналізу.

Успішне виконання визначення вимагає володіння теоретичними основами методу та технікою окремих операцій.

Фактор перерахунку (аналітичний множник)

У практиці хімічних лабораторій зазвичай користуються методиками, у яких наведені готові формули до розрахунку результатів аналізу. У ці формули входить постійний множник, що називається фактором перерахунку F , який служить для обчислення змісту будь-якого компонента аналізованої пробі, якщо відома маса гравіметричної форми цього компонента. Гравіметричною (ваговою) формою називають сполуку, яке зважують для отримання остаточного результату аналізу. Наприклад, осад гідроксиду Феруму (3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у результаті прожарювання повністю перетворюється на оксид Феруму (3) Fe_2O_3 . Останній і називають гравіметричною формою і саме її зважують наприкінці аналізу.



У загальному випадку фактор перерахунку F обчислюють за формулою

$$F = \frac{x \cdot M(A)}{y \cdot M(B)}$$

де $M(A)$ і $M(B)$ - молярні маси компонента A та його гравіметричної форми; x і y - цілі числа, на які множать молярні маси, щоб число молей загального елемента в чисельнику та знаменнику було однаковим. Наприклад, при визначенні вмісту Феруму в масі осаду Fe_2O_3 фактор перерахунку визначається наступним чином:

$$F = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55.847}{159.6922} = 0,6995.$$

У цьому випадку $x=2$, $y=1$, оскільки одна молекула містить два атоми Феруму. Таким чином, число молей Феруму в чисельнику та знаменнику однаково (рівно 2).

Розрахунок наважки аналізованої речовини

Наважкою називають невелику кількість (зазвичай 0,1-1,0 г) зразка аналізованої речовини, яку зважують на аналітичних вагах з точністю 0,0001 г і далі кількісно піддають усім аналітичним операціям. Вибір величини навішування аналізованої речовини визначається масою осаду, найбільш зручною у роботі. Аналітичною практикою встановлено, що оптимальна маса кристалічних осадів становить приблизно 0,5 г, а об'ємних аморфних осадів – 0,1-0,3 г.

Обчислення результату гравіметричного аналізу Завдання гравіметричного аналізу зазвичай полягає у визначенні вмісту шуканого елемента (речовини), яке вираховують на основі мас наважки та гравіметричної (вагової) форми.

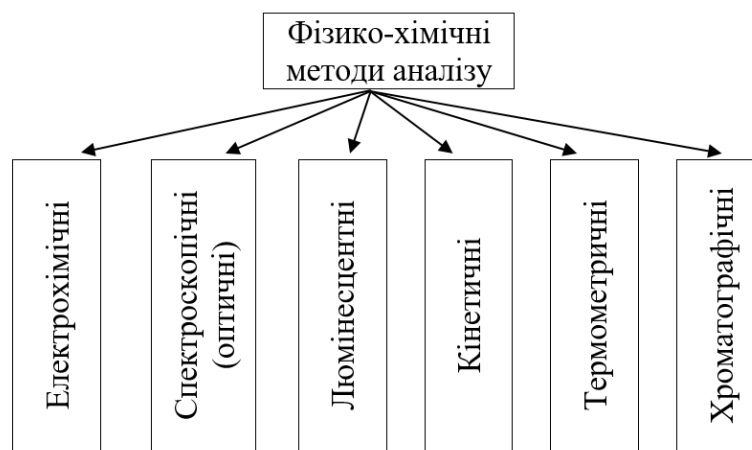
Лекція 9. Фізико-хімічні методи аналізу речовин

План

1. Оптичні методи аналізу.
2. Електрохімічні методи.
3. Методи розділення і концентрування.

1. ФХМА включають електрохімічні, спектроскопічні (оптичні), люмінесцентні, кінетичні, термометричні, хроматографічні методи.

В цих методах вимірюють аналітичний сигнал, який залежить від природи і концентрації речовини.



Фізико-хімічні або інструментальні методи мають свої особливості:

1) Необхідність калібрування шкали приладу за допомогою еталонів, тобто зразків, склад яких точно відомий.

2) Обов'язковий аналіз „холостої проби”, оскільки ці методи, як правило, використовують для визначення малого вмісту компонента ($< 1 \%$) і вплив домішок значний. Крім того, при використанні приладів слід знизити вплив шумів, пов'язаних з роботою вузлів апарата й електромережі, які будуть вносити додаткові похибки в результати аналізу.

Оптичні методи аналізу базуються на вимірюванні оптичних властивостей речовин (випромінювання, поглинання, розсіювання, відбиття, заломлення, поляризація світла), які є наслідком їхньої взаємодії з електромагнітним випромінюванням. За характером взаємодії розрізняють атомний та молекулярний аналіз.

До оптичних методів відносяться всі методи спектрального аналізу, в яких досліджуються спектри оптичного діапазону, розташовані в УФ, В, ІЧ ділянках електромагнітного випромінювання.

Розрізняють наступні основні методи:

- **Атомно-абсорбційний аналіз**, заснований на вимірюванні світлопоглинання незбуджених атомів речовин.

- **Молекулярно-абсорбційний аналіз** (фотоелектроколориметрія, спектрофотометрія), заснований на вимірюванні світлопоглинання молекул речовин.

- **Люмінесцентний аналіз** заснований на вимірюванні інтенсивності виділення енергії молекул під впливом різних видів збудження.

- **Атомно-емісійний спектральний аналіз.** В основі методу лежить вимірювання інтенсивності світла, що випромінюється атомами або іонами речовини, при їх збудженні в плазмі електричного розряду.

- **Полуменева фотометрія** заснована на використанні газового полум'я в якості джерела енергетичного збудження вилучення атомів речовин.

Метод молекулярної абсорбційної спектроскопії в УФ- та видимій областях спектра називають спектрофотометрією.

Об'єктом спектрофотометричних вимірювань, як правило, є розчини. Розчин розташовують в кюветі (посудина з плоскими паралельними прозорими гранями). Поглинання світла можливо вимірити шляхом порівняння інтенсивностей світла зовнішнього джерела, падаючого на зразок та пройденого через нього.

Зміна інтенсивності світла при проходженні через зразок може бути обумовлена світлопоглинанням не тільки визначуваної речовини, але і інших компонентів розчину або розчинника, а також розсіянням і відбиттям світла. Щоб виключити вплив світлорозсіювання, фотометруючий розчин повинен бути прозорим. Інші ефекти можна компенсувати, використовуючи розчин порівняння. Ним може бути чистий розчинник чи розчин, який містить всі компоненти крім визначуваного.

Розчин порівняння та фотометруючий розчин розміщують в кюветах однакової товщини. Світлопоглинання вимірюють за дво- чи однопроменевою схемою. При двопроменевої схемі світловий потік джерела ділять на два потоки однакової інтенсивності та пропускають один із них через досліджуваний розчин, а другий - через розчин порівняння. Величину світлопоглинання

знаходять порівнянням інтенсивностей потоків на виході з обох розчинів. При однопроменевій схемі розчин порівняння та досліджуємий розчин встановлюють на шляху потоку світла по чергово.

Спектри поглинання

Забарвлені розчини нерівномірно поглинають світло різної довжини хвилі, від чого й залежить їх колір. Для повної характеристики кольору розчину користуються спектрами поглинання, або інакше кажучи, кривими світлопоглинання (кривими абсорбції). Криві світлопоглинання характеризують розподіл поглинальної здатності розчину залежно від довжини хвилі. Для побудови таких кривих вимірюють оптичну густину розчину при різних довжинах хвиль і на осі абсцис відкладають довжину хвилі в нанометрах (нм), а на осі ординат - оптичну густину розчину, або молярний коефіцієнт поглинання.

Знаючи спектр поглинання можна вибрати максимально чутливу довжину хвилі для вимірювання оптичної густини розчину. Для колориметричного аналізу має велике значення також ширина половини максимумів спектра поглинання. Вузкий спектр поглинання розчину значно кращий для фотометричного визначення, тому що в такому випадку часто можна вимірювати оптичну густину розчину цієї речовини навіть в присутності інших забарвлених сполук. Крім ширини спектра поглинання, у колориметрії велике значення має молярний коефіцієнт поглинання. Чутливість колориметричного методу пропорційна величині молярного коефіцієнту поглинання.

Найважливіші закони світлопоглинання

В основі молекулярно-абсорбційних методів аналізу лежать наступні закони.

Перший - закон Бугера-Ламберта: рівні (однакові) шари речовини поглинають однакову частку променевої енергії. Математично ця залежність виражається наступним рівнянням:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kl},$$

де: I_0 - інтенсивність випромінювання, що падає на речовину;

I - інтенсивність випромінювання, яке пройшло крізь речовину;

l - товщина шару, крізь який проходить монохроматичне випромінювання;

k - коефіцієнт поглинання.

Другий закон - закон Бера: шари речовини з однаковою концентрацією поглинають однакову частку променевої енергії. Таким чином, закон Бера фактично виражає залежність коефіцієнта поглинання від концентрації поглинаючої речовини в однорідному розчині:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kC}$$

Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера: поглинання монохроматичного світла розчином прямо пропорційне концентрації речовини, що поглинає світло, і товщині шару розчину, крізь який воно проходить.

Закон Бугера-Ламберта-Бера є основним законом світлопоглинання і лежить в основі більшості фотометричних методів аналізу. Математично він виражається таким чином:

Відношення інтенсивності потоку монохромати

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l} \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Величину $\lg \frac{I_0}{I_t}$ називають **оптичною густиною** поглинаючої речовини і позначають буквою A .

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t}.$$

чного випромінювання, що пройшло крізь об'єкт, до інтенсивності первинного потоку випромінювання називають світлопропусканням розчину і позначають буквою T .

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Це співвідношення може бути виражене у відсотках. Величину T , що характеризує пропускання шару товщиною в 1 см, називають **коефіцієнтом світлопропускання**.

Оптична густина A і світлопропускання T пов'язані між собою співвідношенням:

$$A = -\lg T$$

A і T є основними величинами, що характеризують поглинання розчину даної речовини з певною концентрацією при певній довжині хвилі і товщині шару.

Закон адитивності: оптична густина суміші забарвлених речовин для даної довжини хвилі є сумою оптичних густин окремих компонентів.

$$A_{\text{суміші}} = l \cdot (\varepsilon_1 \cdot C_1 + \varepsilon_2 \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_n \cdot C_n).$$

Якщо концентрація виражена в моль/л, а товщина шару в сантиметрах, то ε – називається **молярним коефіцієнтом світлопоглинання**.

Він характеризує інтенсивність забарвлення розчину і дорівнює оптичній густині розчину з концентрацією 1 моль/л і товщиною шару 1 см.

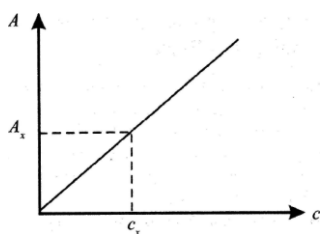
При цьому **закон Бугера- Ламберта-Бера** має вигляд:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Молярний коефіцієнт поглинання залежить від:

- природи розчиненої речовини;
- довжини хвилі монохроматичного світла;
- температури;
- природи розчинника.

Залежність оптичної густини від концентрації розчину має прямолінійний характер та суворо дотримується тільки для монохроматичних потоків випромінювань.



Закон виведений і справедливий тільки для монохроматичного світла, тому недостатня монохроматизація може викликати відхилення від закону, і тим більшою мірою, чим менша монохроматизація світла.

У розчинах можуть перебігати різні процеси, які змінюють концентрацію поглинаючої речовини або її природу: гідроліз, іонізація, гідратація, асоціація, полімеризація, комплексоутворення тощо.

Світлопоглинання розчинів істотно залежить від рН:

- при зміні рН розчину може змінюватися ступінь іонізації слабого електроліту;
- може змінюватися форма існування іонів, що призводить до зміни характеру світлопоглинання;

при зміні рН розчину може змінюватися склад забарвлених комплексних сполук, що утворюються.

Фотоколориметрія

Застосовується для вимірювання поглинання або пропускання світла забарвленими розчинами в певному інтервалі довжин хвиль (400-760 нм). При цьому використовують прилади, які називають фотоелектроколориметрами (ФЕК).

Фотоелектричні методи вимірювання інтенсивності забарвлення пов'язані з використанням фотоелементів, які перетворюють світлову енергію на електричну. Фотоелементи дозволяють проводити колориметричні визначення не тільки у видимій області, але й в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра. Вимірювання світлових потоків за допомогою фотоелектричної фотометрії точніше і не залежить від особливостей ока спостерігача.

Використання фотоелементів дозволяє автоматизувати визначення концентрації речовин при хімічному контролі технологічних процесів.

Внаслідок цього фотоелектрична колориметрія широко використовується у практиці.

Фотоколориметри, залежно від кількості фотоелементів, які використовують при вимірюваннях, поділяють на дві групи:

- фотоколориметри з одним фотоелементом (однопроменеві);
- фотоколориметри з двома фотоелементами (двопроменеві).

Промисловістю випускаються різні прилади абсорбційної спектроскопії: колориметри, фотометри, фотоелектроколориметри та спектрофотометри, в яких використовують різні комбінації освітлювачів, монохроматизаторів та приймачів світла.

Методи визначення концентрації у фотоелектроколориметрії

Для визначення концентрації речовин, які аналізують, у фотоелектроколориметрії використовують:

- метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів;
- метод визначення за середнім значенням молярного або питомого коефіцієнта поглинання;
- метод градуувального графіка;
- метод добавок;
- метод фотометричного титрування.

Метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів. Для визначення готують стандартний розчин речовини, яку визначають, відомої концентрації, яка наближається до концентрації досліджуваного розчину. Визначають оптичну густину $A_{ст}$ цього розчину при певній довжині хвилі. Потім визначають оптичну густину A_x розчину, який досліджують, при тій же довжині хвилі і при тій же товщині шару. Порівнюючи значення оптичної густини досліджуваного і стандартного розчинів, знаходять невідому концентрацію C_x речовини, яку визначають:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{cm}}{A_{cm}}$$

Метод порівняння застосовують при однократних аналізах. Він вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

Метод градувального графіка. Для визначення концентрації речовини готують серію з 5-7 стандартних розчинів різних концентрацій. При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:

- він повинен охоплювати область можливих вимірювань концентрації розчину, який досліджують;
- оптична густина розчину, який досліджують, повинна відповідати приблизно середині градувальної кривої;
- бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій дотримувався основний закон світлопоглинання;
- величина оптичної густини повинна бути в межах 0,14-1,3.

Вимірюють оптичну гуστину стандартних розчинів і будують графік залежності A від C (рис. 11). Визначивши A_x розчину, який досліджують, за градувальним графіком знаходять C_x .

Цей метод дозволяє визначити концентрацію речовини навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не виконується. В цьому випадку готують велике число стандартних розчинів, відмінних за концентрацією не більше ніж на 10%. Відтворюваність визначень у цьому випадку нижча, ніж у разі лінійної залежності A від C .

Метод добавок. Це різновид методу порівняння, який ґрунтується на порівнянні оптичної густини розчину, який досліджують, і того ж розчину з добавкою відомої кількості речовини, яку визначають.

Метод добавок застосовують для усунення впливу сторонніх домішок, визначення малих кількостей речовини у присутності великих кількостей сторонніх речовин. Метод вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{cm}}{A_{x+cm} - A_x}$$

2. Електрохімічні методи – (EXMA) базуються на використанні процесів, що протікають на поверхні електрода або в приелектродному просторі, і вимірюванні електричного параметра системи (різниці потенціалів, сили струму, кількості електрики, опору, електропровідності тощо), значення якого пропорційні кількості визначуваної речовини в аналізованому розчині.

У порівнянні з класичними хімічними методами аналізу вони мають ряд переваг.

1. Більш велика чутливість, можливе визначення речовин у розчинах з концентрацією до 10-8моль/л.

2. Більш велика вибірковість, що іноді наближається до селективності.

3. Відсутність суб'єктивної похибки експериментатора.

4. Можливість титрування забарвлених і каламутних розчинів.

5. Можливість послідовного титрування з одного розчину декількох елементів, якщо їх потенціали відрізняються один від одного на 0,2 - 0,3В.

6. Достатньо велика швидкість виконання аналізу.

7. Можливість автоматизації аналізу.

EXMA класифікують на:

- методи без накладання ззовні потенціалу (потенціометрія)
- методи з накладанням потенціалу ззовні, які базуються на вимірюванні різних електричних параметрів (всі інші методи)

Методи з накладанням потенціалу ззовні базуються на вимірюванні:

- електропровідності розчинів – **кондуктометрія**
- кількості електрики, яка пройшла через розчин – **кулонометрія**
- залежності величини струму від накладеного потенціалу – **вольтамперометрія**
- часу, необхідного для проходження електрохімічної реакції - **хроноелектрохімічні методи** (хроновольтамперометрія, хронокондуктометрія)

- маси речовини, яка виділилася внаслідок проходження певної сили струму через розчин – *електрогравіметрія*

Класифікація електрохімічних методів аналізу

Вимірюваний параметр	Умови вимірювання	Метод
Маса m , г	$I = const$ або $E = const$	Електрогравіметрія
Струм I , мкапер	$I = f(E)$	Вольтамперометрія
Кількість електрики Q , кулон	$I = const$ або $E = const$	Кулонометрія
Потенціал E , вольт	$I = 0$	Потенціометрія
Питома електропровідність χ , См/см ⁻¹	I (1000 Ω)	Кондуктометрія

Потенціометричний метод

Потенціометричний метод аналізу заснований на вимірюванні електродних потенціалів та електрорушійних сил (ЕРС) у розчинах електролітів.

Потенціометричні методи аналізу поділяють на:

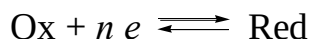
- пряму потенціометрію, або іонометрію;
- потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія використовується для безпосереднього визначення активності (a) іонів у розчині за умови оборотності електродного процесу (проходження процесу на поверхні електроду).

В основі потенціометричних вимірювань лежить залежність рівноважного потенціалу електрода від активності (концентрації) визначається іона практично у відсутності струму між індикаторним електродом і електродом порівняння (гальванічний елемент), зануреними в аналізований розчин, при замиканні гальванічного ланцюга. Вимірювана напруга, таким чином, дорівнює:

$$E = E_{\text{інд}} - E_{\text{пор}}$$

Виникнення електродного потенціалу пов'язане з електродним процесом на межі індикаторний електрод розчин, що містить окислювально-відновну пару:



При встановленні динамічної рівноваги електрод набуває рівноважного потенціалу. Реакції, що протікають на межі розділу електрод-розчин, називаються потенціаловизначаючими, а іони Ox, Red потенціаловизначаючими іонами. Потенціал індикаторного електрода залежить від активності потенціалвизначаючих іонів за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E^0 - стандартний електродний потенціал, В.

В потенціометричних методах аналізу використовуються електрохімічні кола, що складаються з двох електродів: **індикаторного та електрода порівняння**.

В аналізі використовують два типи електродів:

- електроди, на міжфазних межах яких відбуваються реакції за участю електронів. Такі електроди називають **електроно-обмінними**, або окисно-відновними. В аналітичній практиці найбільше застосування знайшов платиновий електрод;
- електроди, на міжфазних межах яких відбуваються реакції обміну іонів.

Такі електроди називають **іонообмінними**, мембранними або іонселективними.

Іони, від концентрації яких безпосередньо залежить потенціал електрода, називають потенціалвизначаючими для даного електроду.

За природою потенціалвизначаючих іонів електроди поділяють на:

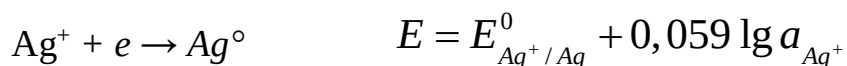
- *електроди I роду;*
- *електроди II роду;*
- *редокс-електроди (окисно-відновні);*
- *мембранні електроди.*

Якщо стрибок електродного потенціалу є функцією концентрації катіона в розчині, то такі електроди називаються електродами I роду (металічні, амальгамні та газові). Вони є оборотними відносно катіонів. Електроди I роду найчастіше використовують як індикаторні.

Індикаторним називають електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину у відповідності з рівнянням Нернста.

Металічні електроди. Виникнення потенціалу металічного електрода обумовлено електроннообмінними процесами на границі між фазами. Розрізняють активні та інертні металічні електроди.

Активні металічні електроди виготовляють з металів, що утворюють відновлену форму оборотної окислювально-відновної системи (Ag, Pb, Cu, Cd), це електроди першого роду. Електроди першого роду являють собою металічну пластинку або дріт, занурену в розчин добре розчинної солі цього металу (срібло в розчині нітрату срібла, мідь в розчині сульфату міді). Потенціал такого електрода залежить від активності власних іонів у розчині, що безпосередньо беруть участь в електродній реакції перенесення електронів, наприклад:

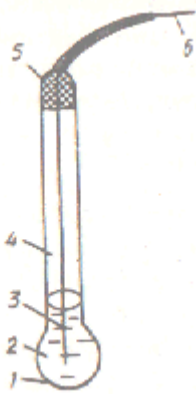


Інертні металічні електроди виготовляють із благородних металів (Pt, Au, Іг тощо). Вони слугують переносниками електронів від відновленої форми до окисленої, та їх потенціали є функцією співвідношення активностей окисленої та відновленої форм напівреакції. Ці електроди застосовують у потенціометричному окисно-відновному титруванні. До електроннообмінних електродів, крім металічних, відносять водневий та хінгідронний електроди.

Мембранні (іонселективні) електроди. Іонселективні електроди (ІСЕ) – це сенсори (чутливі елементи, датчики), потенціал яких лінійно залежить від логарифму активності визначуваного іона в розчині, вони дозволяють вибірково визначати активність одних іонів у присутності інших.

Важливим прикладом є скляний електрод, що слугує для вимірювання рН розчинів.

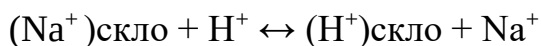
Він складається зі скляної кульки, яка є тонкою рН-чутливою мембраною, виготовленою зі скла особливого складу.



1 – скляна рН-чутлива мембрана; 2 – 0.1 М розчин HCl, насичений AgCl; 3 – срібна тяганина; 4 – скляна трубка; 5 – ізоляція; 6 – струмовідвід

Внутрішнім розчином служить розчин соляної кислоти з певним значенням рН (зазвичай 0,1 М HCl), насичений хлоридом срібла. Всередині міститься срібний провід, утворюючи хлоридсрібний електрод порівняння (рис.).

Скло за рахунок реакції іонного обміну:



набуває певного потенціалу.

Різниця ΔE хлорсрібного (внутрішнього) електрода не залежить від досліджуваної сполуки, тому стрибок потенціалу залежить тільки від концентрації атомів H^+ у розчині.

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \text{const} + 0,059 \lg [\text{H}^+] = \text{const} - 0,059 \text{pH}$$

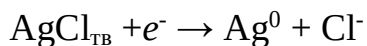
Тому за його допомогою можна визначати рН розчину.

У значення const входять потенціали зовнішнього і внутрішнього електродів порівняння і так званий потенціал асиметрії, що виникає в результаті різних механічних і хімічних впливів на зовнішню і внутрішню поверхню мембрани, величина його змінюється в процесі експлуатації електрода.

Змінюючи склад скла, можна отримати мембрани, що мають понижену селективність до іонів H^+ і високу селективність до інших іонів. Створено електроди для визначення іонів натрію, калію та інших іонів.

Електроди порівняння. Електрод порівняння повинен мати постійний потенціал, що не залежить від складу досліджуваного розчину. Як електроди порівняння частіше використовують хлоридсрібний і насичений каломельний електроди. Хлоридсрібний електрод складається із срібної дротинки,

електролітично покритої шаром хлориду срібла і зануреної в розчин хлориду калію. Для напівреакції



залежність потенціалу електрода від активності хлорид-іонів описується рівнянням

$$E = E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Кондуктометрія

Кондуктометрія — метод визначення концентрації електроліту безпосереднім вимірюванням електропровідності розчину, так як в певних межах існує прямолінійна залежність між концентрацією і електропровідністю.

- **Електропровідністю** називають здатність речовини проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля.

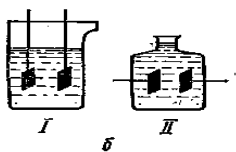
$$W = \frac{1}{R}, \quad R = \rho \frac{l}{S}$$

- **Одиницею електропровідності** є провідність провідника опором 1 Ом. В СІ ця одиниця отримала назву сіменс (См).

Питома електропровідність (χ) представляє собою величину, обернену до питомого опору

$$\chi = 1/\rho.$$

Питома електропровідність відповідає електропровідності 1 см³ розчину, який знаходиться між електродами площею 1 см², які розміщені на відстані 1 см один від другого



Еквівалентна електропровідність λ рівна електропровідності такого об'єму розчину, який поміщається між двома паралельними електродами, розміщеними на відстані 1 см, який містить 1 моль речовини.

$$\lambda = \chi \frac{1000}{C} \quad \frac{C_M \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}.$$

- Електропровідність пов'язана з рухливістю λ іонів:

$$\chi = \frac{\alpha C}{1000} (\lambda_+ + \lambda_-)$$

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-).$$

- При нескінченно великому розведенні $\alpha = 1$ і еквівалентна електропровідність прямує до найбільшого значення

$$\lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ.$$

- Гранична еквівалентна електропровідність λ° рівна сумі граничних еквівалентних електропровідностей іонів або сумі рухливостей іонів при нескінченному розведенні.

	λ°		λ°
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
NH ₄ ⁺	73,6	1/2SO ₄ ²⁻	80,0
Ag ⁺	61,9	I ⁻	78,8
Li ⁺	38,7	NO ₃ ⁻	71,5
		F ⁻	55,4
		C ₆ H ₅ COO ⁻	32,4

- Еквівалентна електропровідність розчину електроліту залежить від концентрації: чим вища концентрація, тим нижча електропровідність: через посилення міжіонних взаємодій завдяки катодфоретичному і релаксаційному ефектам
- Залежність еквівалентної електропровідності сильного електроліту, який дисоціює всього на два види іонів, від концентрації виражається *рівнянням Онзагера*:

$$\lambda = \lambda^\circ - B\sqrt{\mu}$$

де B – функція, що залежить від: заряду іонів, динамічної в'язкості розчинника, температури, діелектричної проникності розчинника.

Кондуктометрію застосовують:

- для визначення індивідуальних електролітів в розчині
 - для визначення електролітів в сумішах в тих випадках, коли концентрації домішок не змінюються
 - для здійснення неперервного контролю виробництва
 - для контролю процесу очистки води
 - оцінки забруднення стічних вод
 - для визначення загального вмісту солей в мінеральній, морській і річній воді
 - для здійснення контролю операції промивки осадів і регенерації іонітів
 - для визначення чистоти малорозчинних осадів або органічних препаратів
 - для визначення вологості органічних розчинників, газів, твердих солей, текстильних матеріалів, паперу
- для детектування при хроматографічному розділенні.

3. Хроматографія (грец. *chroma* – колір; *grapho* – пишу) – фізико-хімічний метод розділення та аналізу сумішей, в яких компоненти зразка розподіляються між двома фазами, одна з яких є нерухомою (стаціонарною), а інша – рухомою (елюент), що протікає через нерухому.

Принциповою відмінністю хроматографічних методів від інших фізико-хімічних методів аналізу є можливість розділення близьких за властивостями речовин, в результаті розділення аналізовані суміші можна ідентифікувати (встановити природу) і кількісно визначати (масу, концентрацію) будь-якими хімічними, фізичними та фізико-хімічними методами.

В основу класифікації численних хроматографічних методів покладено такі ознаки: 1) агрегатний стан фаз; 2) механізм взаємодії сорбент - сорбат; 3) способи проведення хроматографічного аналізу; 4) апаратурне оформлення (техніка виконання) процесу хроматографування; 5) мета хроматографування.

За агрегатним станом фаз хроматографію поділяють на газову та рідинну. За механізмом взаємодії сорбенту і сорбату можна виділити кілька видів хроматографії: адсорбційна заснована на відмінності в адсорбованості речовин твердим сорбентом; розподільна заснована на різній розчинності речовин, що розділяються в нерухомій фазі (газорідинна хроматографія) або на різній розчинності речовин в рухомий і нерухомій фазах (рідинна хроматографія); іонообмінна хроматографія – на різній здатності речовин до іонного обміну.

Газова хроматографія – це варіант методів хроматографічного аналізу, у якому рухомою фазою є газ. Залежно від агрегатного стану нерухомої фази газова хроматографія поділяється на газо – адсорбційну (нерухома фаза – твердий адсорбент) та газо – рідинну (нерухома фаза – рідина, нанесена на поверхню інертного твердого носія). Основними якісними характеристиками сорбованої речовини в газовій хроматографії є об'єм V_R , час утримування t_R , відстань утримування l_R . Якісний аналіз проводять порівнянням характеристик утримання невідомих речовин, що входять до складу аналізованої суміші з характеристиками утримання стандартних речовин. Методи кількісного аналізу в газовій хроматографії використовують залежність висоти (h) або площі (S) хроматографічного піку від вмісту відповідного компонента аналізованої суміші. Якість розділення газової суміші зумовлена селективністю сорбенту та ефективністю хроматографічної колонки.

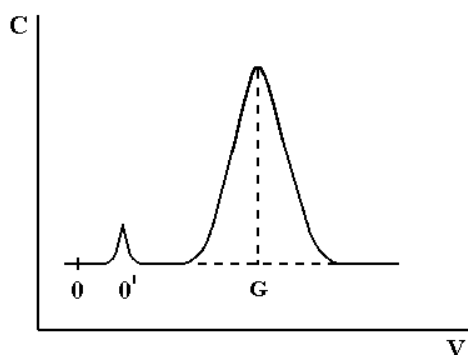


Рис. Хроматографічний пік

Площинна хроматографія. До площинних видів хроматографії відносять паперову (ПХ) та тонкошарову (ТШХ). Ці два види рідинної хроматографії прості за технікою виконання, експресні, не вимагають дорогого обладнання.

У методі ТШХ нерухома тверда фаза (силікагель, оксид алюмінію, порошок целюлози) тонким шаром наноситься на скляну, пластмасову або металічну пластинку. В якості рухомої фази використовують різні розчинники або їхні суміші, органічні та неорганічні кислоти. Вибір розчинника залежить від природи сорбенту і властивостей аналізованих сполук. Наприклад, при хроматографуванні амінокислот використовують суміш *n*-бутанолу з оцтовою кислотою та водою, при аналізі неорганічних іонів – водні буферні розчини, що створюють постійне значення рН. У ТШХ частіше використовують висхідний спосіб отримання хроматограми. Розчин зразка наносять мікропіпеткою на невеликій відстані від краю пластинки на стартову лінію, і край пластинки занурюють в розчинник, який діє як рухлива фаза рідкої адсорбційної хроматографії.

Під дією капілярних сил розчинник піднімається вгору по пластинці і з різною швидкістю переносить за собою компоненти суміші, що призводить до їхнього просторового поділу. Розділяемі компоненти на пластинці утворюють окремі зони (плями). Хроматографування продовжують доти, поки розчинник не пройде від лінії старту близько 10 см до так званої лінії фронту. Після цього пластинку виймають з хроматографічної камери, підсушують на повітрі і визначають положення плям.

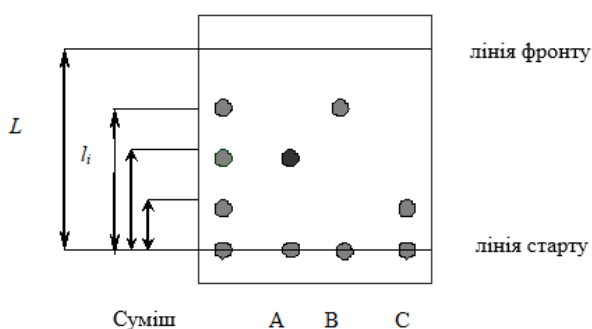


Рис. Схема розділення методом висхідної тонкошарової хроматографії.

Сорбційні властивості системи в ТСХ характеризуються рухомістю R_f - відносною швидкістю переміщення компонентів в тонкому шарі. Величини R_f розраховуються з експериментальних даних

$$R_f = l_i / L$$

де l_i - відстань від стартової лінії до центру плями, L - відстань, пройдена розчинником від стартової лінії до межі фронту розчинника. R_f характеризує положення плями на хроматограмі. Це константа для даної речовини на даному сорбенті в даній системі розчинників. На величину R_f впливають якість і активність сорбенту, його вологість, товщина шару, якість і природа розчинника, техніка експерименту (спосіб нанесення проби, спосіб детектування) та інші фактори.

Розділ 2. ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Лекція № 10 Хімія вуглеводнів

План

1. Алкани – загальна характеристика, гомологічний ряд, номенклатура, ізомерія, властивості.
2. Алкени.
3. Алкіни.
4. Арени.

1. У повсякденному житті нам постійно доводиться стикатись з органічними речовинами: нафтопродукти, пластмаси, миючі засоби, клеї, лікарські препарати.

Число відомих органічних сполук налічує декілька мільйонів найменувань.

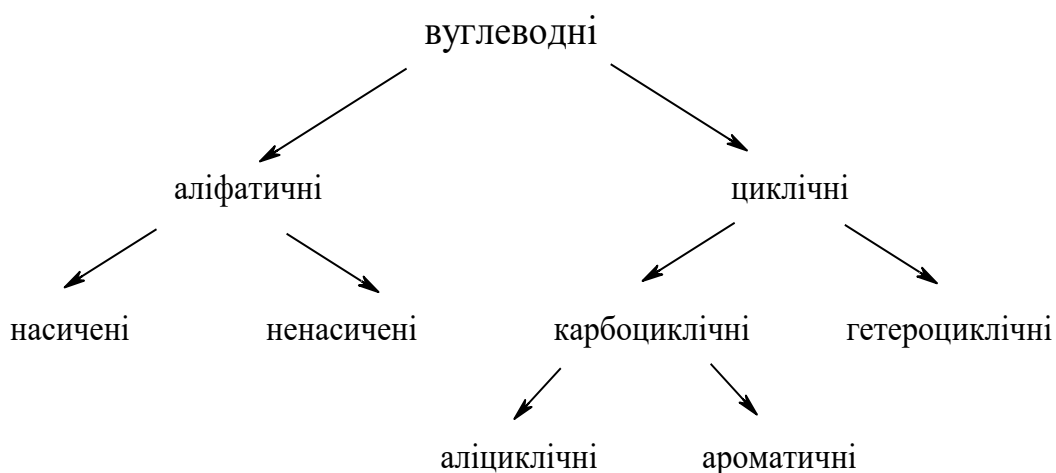
Предметом органічної хімії є вивчення складу, будови, властивостей і перетворень органічних речовин.

Органічна хімія вивчає більш високоорганізовану матерію, ніж органічна і тісно пов'язана з біологією.

Найбільш прості представники органічних сполук – вуглеводні C_xH_y .

Замінюючи атоми гідрогену на функціональні групи отримують інші класи неорганічних сполук.

Всі вуглеводні поділяють:



алкани	алкени	алкіни	алкадієни	арени
C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-6}
$-C-C-$	$-C=C-$	$-C\equiv C-$	$-C=C=C-$	
CH ₄ метан	—	—	—	—
C ₂ H ₆ етан	C ₂ H ₄ етен	C ₂ H ₂ етін	—	—
C ₃ H ₈ пропан	C ₃ H ₆ пропен	C ₃ H ₄ пропін	C ₃ H ₄ пропадієн	—
C ₄ H ₁₀ бутан	C ₄ H ₈ бутен	C ₄ H ₆ бутін	C ₄ H ₆ бутадієн	—
C ₅ H ₁₂ пентан	C ₅ H ₁₀ пентен	C ₅ H ₈ пентін	C ₅ H ₈ пентадієн	—
C ₆ H ₁₄ гексан	C ₆ H ₁₂ гексен	C ₆ H ₁₀ гексін	C ₆ H ₁₀ гексадієн	C ₆ H ₆ бензен
C ₇ H ₁₆ гептан				
C ₈ H ₁₈ октан				
C ₉ H ₂₀ нонан				
C ₁₀ H ₂₂ декан				

Алкани (насичені вуглеводні) – це сполуки карбону і гідрогену, в молекулах яких атоми Карбону сполучені одинарними (простими) зв’язками, а всі вільні валентності насичені атомами гідрогену.

Загальна формула алканів C_nH_{2n+2}

Починаючи від найпростішої сполуки CH₄ – метану, насичені вуглеводні утворюють **гомологічний ряд** – ряд речовин одного класу, які відрізняються між собою на певне число груп $-CH_2-$ (яка називається гомологічною різницею), мають подібну будову і властивості.

При відриві від молекули насиченого вуглеводня атома гідрогену утворюється радикал (R). Назва одновалентного радикала походить від назви відповідного вуглеводню, при цьому закінчення змінюється з -ан- на -ил- або -іл-:

CH₄ метан → $-CH_3$ метил

C₂H₆ етан → $-C_2H_5$ етил

C_3H_8 пропан $\rightarrow$ $-C_3H_7$ пропіл

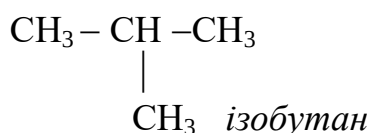
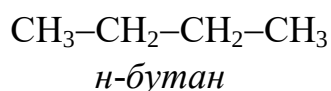
C_4H_{10} бутан $\rightarrow$ $-C_4H_9$ бутил

Починаючи з бутану члени гомологічного ряду можуть мати розгалужений характер будови карбонового ланцюга, що має назву **ізомерія**.

Ізомери – це сполуки одного і того ж самого класу, які мають однакову емпіричну або бруттоформулу, але різну просторову будову і властивості.

Для алканів характерна структурна ізомерія – ізомерія розгалуженого ланцюга.

Наприклад:

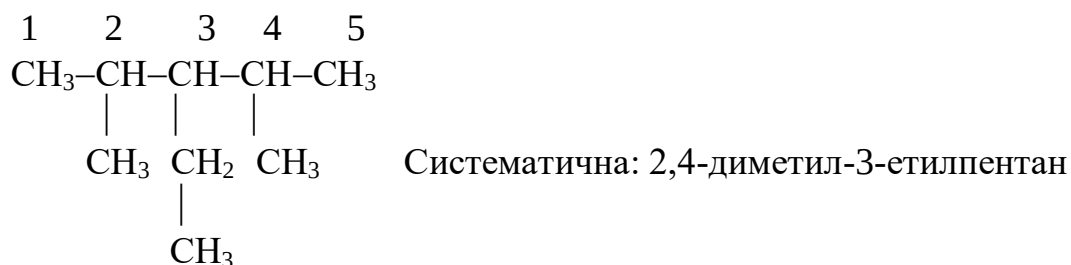


Атом Карбону, що з'єднаний тільки з одним атомом Карбону називають первинним, той що з'єднаний з двома – вторинний, з трьома – третинний і з чотирма – четвертинний.

Номенклатура

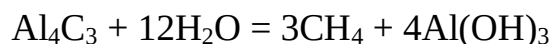
Систематична (Женевська, Міжнародна, ЮПАК) – принцип: нумеруємо найдовший ланцюг, вказуючи цифрами місце і назву замісника, називаємо основний ланцюг із закінченням -ан. Нумерація проводиться з того краю, де ближче розгалуження.

Наприклад:



Способи одержання

1. Гідратація карбіду алюмінію



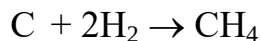
2. Прокалювання солей карбонових кислот з лугами



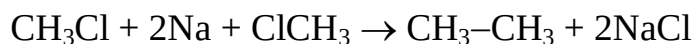
метан

3. Взаємодія вуглецю і водню

Ni



4. Взаємодія галогенпохідних з активними металами (реакція В'юрца)



етан

5. Із монооксиду Карбону і водню утворюється суміш насичених вуглеводнів

$$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$$

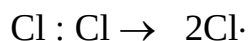
Хімічні властивості

Хімічні властивості насичених вуглеводнів представлені **реакціями заміщення** : *електрофільного* (атакуюча частинка з позитивним зарядом) і *радикального* (атакуюча частинка радикал) та **розщеплення**.

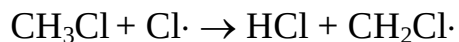
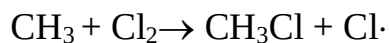
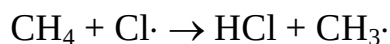
1) Реакція заміщення

а) на прикладі галогенування метану

Зародження ланцюга:



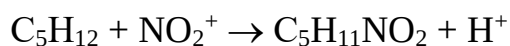
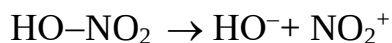
Розвиток ланцюга:



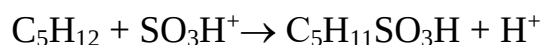
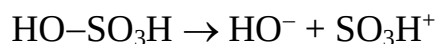
Реакція закінчується *обривом ланцюга*



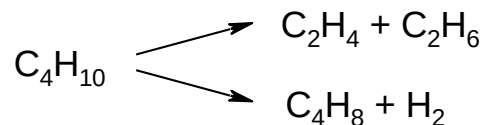
б) нітрування



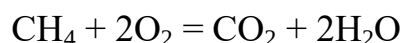
в) сульфування



2) Реакція розщеплення (крекінг)



3) Реакція окиснення

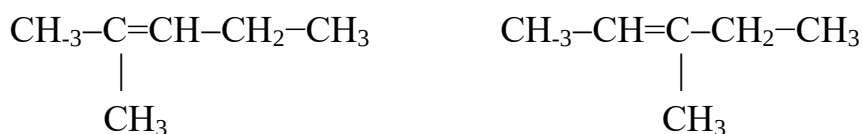


2. Етиленові вуглеводні (алкени) – це сполуки, що мають один подвійний зв'язок між атомами Карбону.

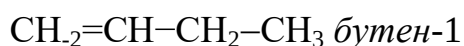
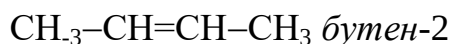
Загальна формула C_nH_{2n} . Найпростішим членом ряду є етилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, від його назви походить назва всього ряду.

Ізомерія ненасичених вуглеводнів є трьох типів:

1. Структурна або ланцюгова ізомерія ненасичених вуглеводнів залежить від ізомерії ланцюга атомів Карбону.

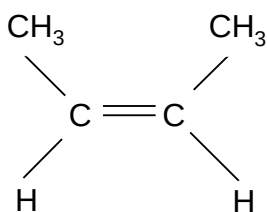


2. Ізомерія положення подвійного зв'язку в ланцюгу.

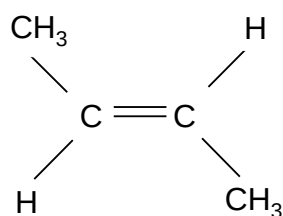


3. Геометрична або цис-транс ізомерія. Залежить від положення замісників по відношенню до подвійного зв'язку. Вона включає в себе дві різновидності ізомерів: цис-ізомер і транс-ізомер. У цис-ізомера замісники знаходяться по один бік від площини подвійного зв'язку, а у транс-ізомера вони розміщені по різні сторони.

Наприклад: ізомери бутену-2



цис-ізомер

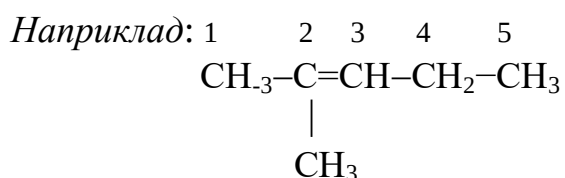


транс-ізомер

Номенклатура

Нумеруємо найдовший ланцюг, вказуємо місце і назву замісника, називаємо основний ланцюг із закінченням –ен, вказуючи положення подвійного зв'язку.

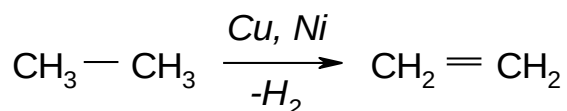
Нумерація проводиться з того краю, де ближче кратний зв'язок.



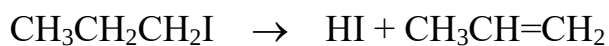
2-метилпентен-2

Способи одержання

1. Ненасичені вуглеводні отримують з насичених



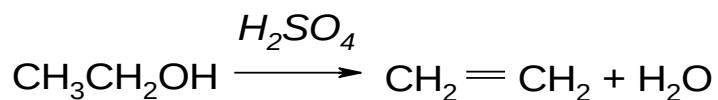
2. Відщеплення галоген гідрогену



йодистий пропіл

пропілен

3. Дегідратація спиртів



Правило Зайцева: При відщепленні галогенгідрогенів або води, Гідроген відщеплюється від менш гідрогенізованого атома Карбону.

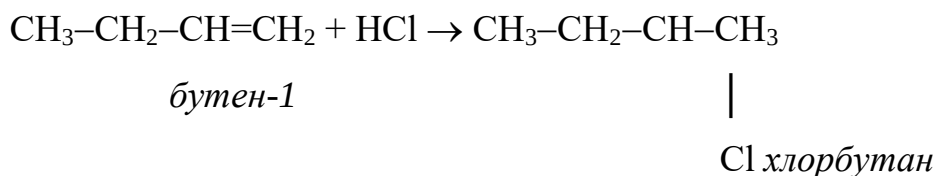
Хімічні властивості

Для етиленових вуглеводнів характерні багаточисельні реакції приєднання, що проходять з розривом подвійного зв'язку (π -зв'язок) і перетворення його в одинарний зв'язок. При цьому по місці розриву ненасичені вуглеводні легко приєднують різноманітні сполуки: галогени, воду, галогеногідрогени, водень.

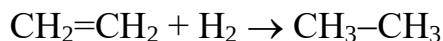
У випадку, якщо подвійний зв'язок поєднує атоми Карбону, які містять різне число атомів Гідрогену, реакції приєднання керуються **правилом В.В. Марковнікова**: При приєднанні галогенгідрогенів або води, Гідроген приєднується до більш гідрогенізованого атома Карбону.

Наприклад:

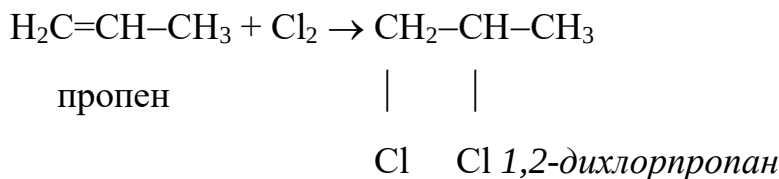
1. Приєднання галогенгідрогенів



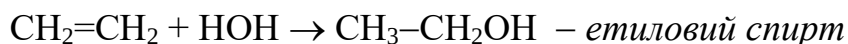
2. Приєднання водню



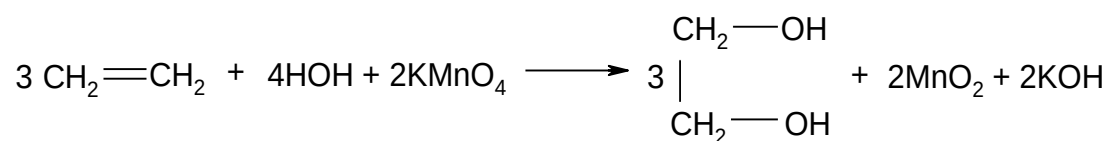
3. Приєднання галогенів



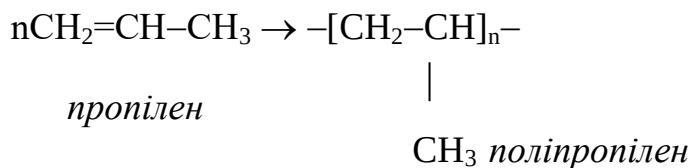
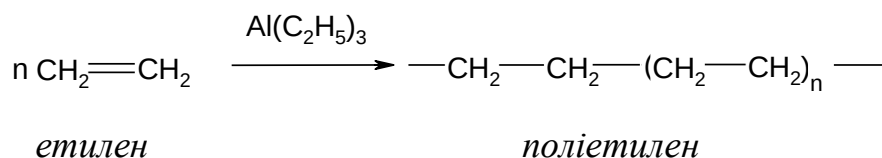
4. Приєднання води



5. М'яке окиснення (реакція Вагнера)



6. Реакції полімеризації – це процес утворення високомолекулярної сполуки (полімера) шляхом з'єднання між собою простих мономерів. Так, етилен та його аналог пропілен при полімеризації утворює цінні продукти.



3. Ацетиленові вуглеводні (алкіни) – сполуки, які мають потрійний зв’язок між атомами Карбону з загальною формулою **C_nH_{2n-2}**. Першим членом гомологічного ряду є ацетилен CH ≡ CH (етін). Для цього класу сполук характерна ізомерія карбонового ланцюга і ізомерія розміщення потрійного зв’язку в ланцюгу.

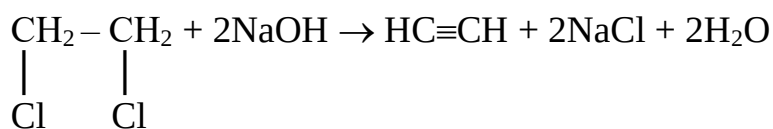
Номенклатура

Назва будується від назви насичених вуглеводнів із заміною закінчення „ан” на „ин”.

Наприклад: CH₃–CH₂–C≡C–CH₂–CH₃ *гексин-3*

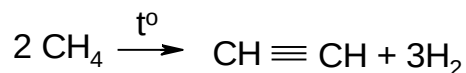
Способи одержання

1. Відщеплення галогенгیدрогену

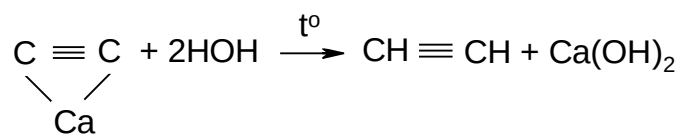


2. Піроліз насичених вуглеводнів

При нагріванні насичених вуглеводнів до високої температури (800-1000⁰C) відбувається ряд складних перетворень з утворенням ацетилену, наприклад:



3. Карбідний метод

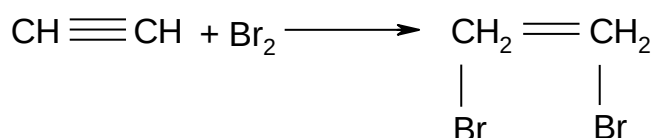


Хімічні властивості

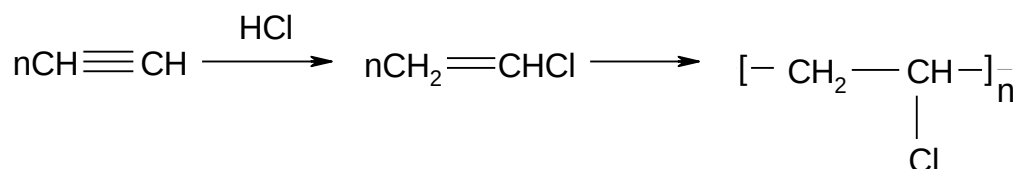
Хімічні властивості алкінів пов'язані з наявністю потрійного зв'язку. Тому молекули алкінів можуть вступати в хімічні реакції приєднання, заміщення, полімеризації.

1. Реакції приєднання

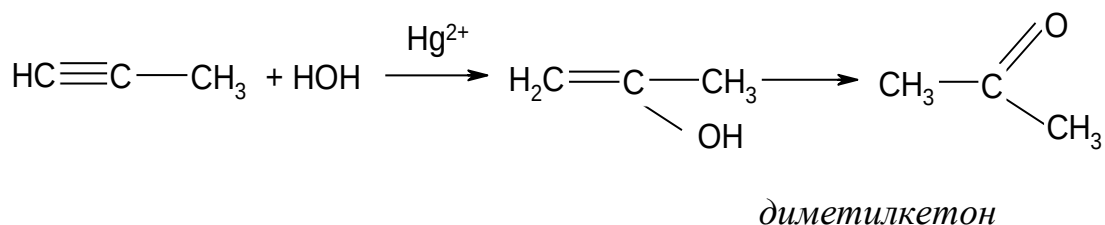
1.1. Якісна реакція – знебарвлення бромної води



1.2. Приєднання гідроген хлориду і полімеризація вінілхлориду

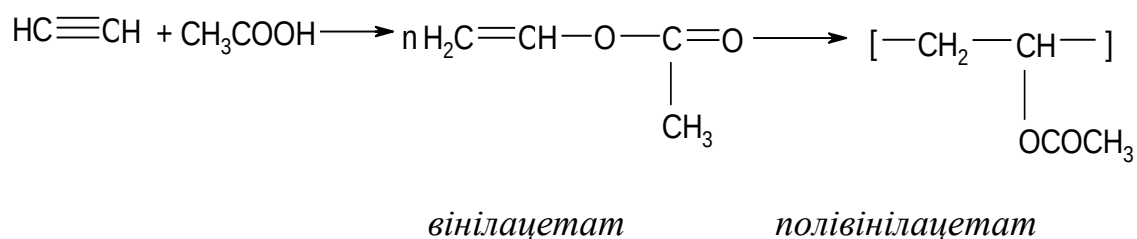


1.3. Приєднання води (реакція Кучерова М.Г.)



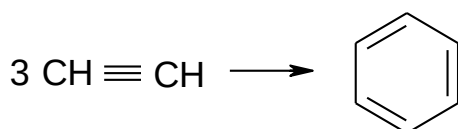
1.5. Приєднання карбонових кислот

При наявності каталізаторів ZnO ацетиленові вуглеводні приєднують карбонові кислоти, утворюючи вінілові естери. Утворений з оцтовою кислотою, естер полімеризується в полівінілацетат (клей ПВА).

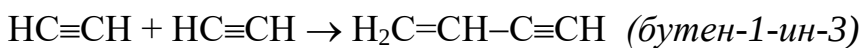


2. Реакції полімеризації

2.1. Ацетилен при температурі 500⁰С тримеризується в бензен

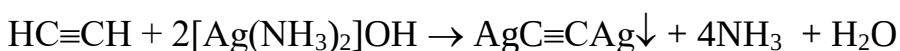


2.2. При пропусканні чистого ацетилену через кислий водний розчин Купрум (І) хлориду і хлориду амонію при 50-100⁰С і нормальному тиску проходить димеризація ацетилену і утворюється вінілацетилен:



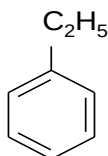
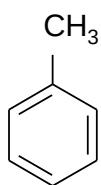
3. Реакції заміщення

Здатність атомів Гідрогену, які знаходяться біля атомів Карбону з потрійним зв'язком, заміщуватися металами.

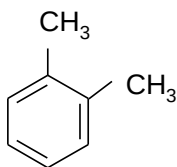


4. Арени – ароматичні вуглеводні – це сполуки складу C_nH_{2n-6}, що містять 1 або декілька ароматичних кілець.

Гомологічний ряд бензену можна розглядати як продукти заміщення атомів гідрогену в бензеновому ядрі на алкільні радикали. Гомологами бензену є:

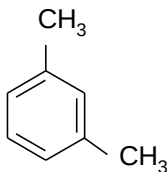


толуен (метилбензен) етилбензен, до якого ізомерними є диметилбензени (ксилени):



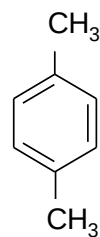
орто-ксилен

1,2-диметилбензен



мета-ксилен

1,3-диметилбензен



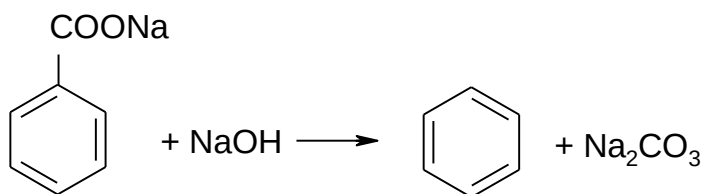
пара-ксилен

1,4-диметилбензен

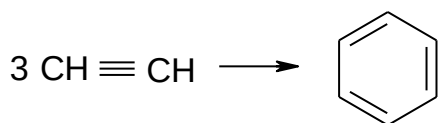
Способи одержання

1. З кам'яновугільної смоли – історично це найперший метод добування аренив. Кам'яне вугілля нагрівають при 900°-1000°С без доступу повітря. Отримують кокс, газу і кам'яновугільну смолу. В 1м³ газу міститься біля 30г бензену, 10г толуену.

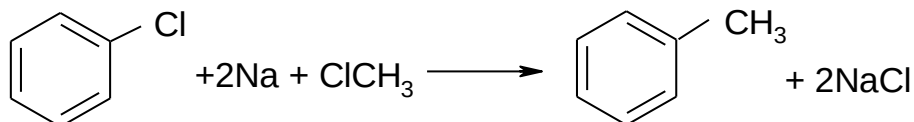
2. Перегонка солей бензойної кислоти з лугами



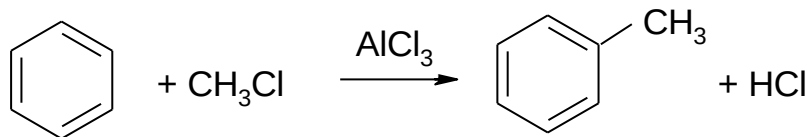
3. Тримеризація ацетилену



4. Реакція Вюрца – Фіттіга



5. Реакція Фріделя-Крафтса



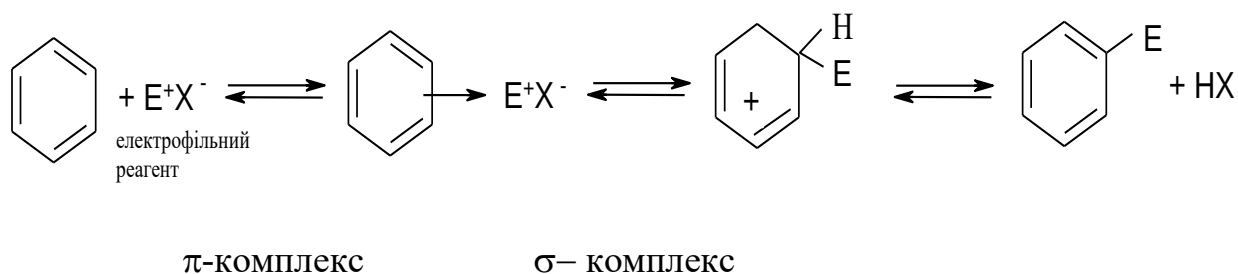
За фізичними властивостями бензен і його гомологи – рідини, нерозчинні у воді, сконденсовані – тверді речовини.

Хімічні властивості

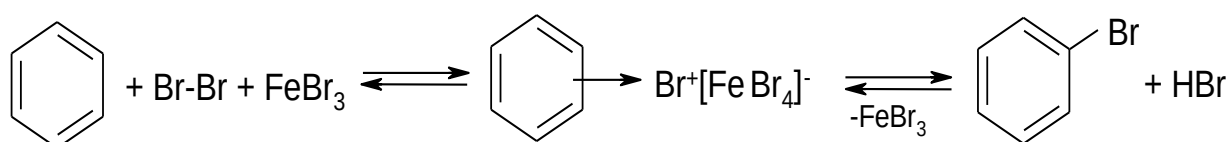
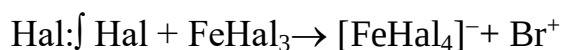
Характерними реакціями є:

Реакції заміщення:

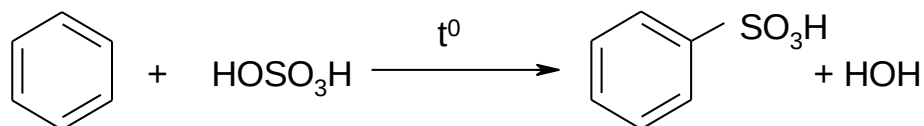
1) Найбільш поширене **електрофільне** заміщення. Позитивно заряджена частинка утворює з π -системою зв'язок (π -комплекс), який за рахунок розароматизації утворює σ -комплекс, а після відриву протону система знову набирає ароматичності:



а) При **галогенуванні** і наявності каталізатора $FeHal_3$ (Hal (галоген) – F , Cl , Br , I) відбувається утворення катіону галогену за рахунок гетеролітичного розпаду молекули галогену:

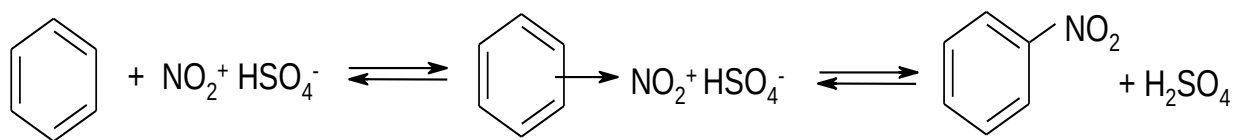


б) **Сульфування** проводиться олеумом або концентрованою сульфатною кислотою:

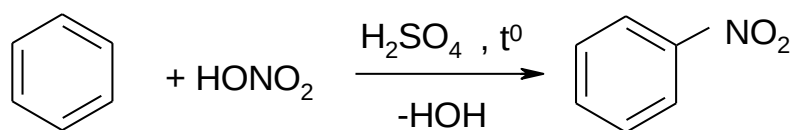


в) **Нітрування** проводиться нітроній-катіоном:



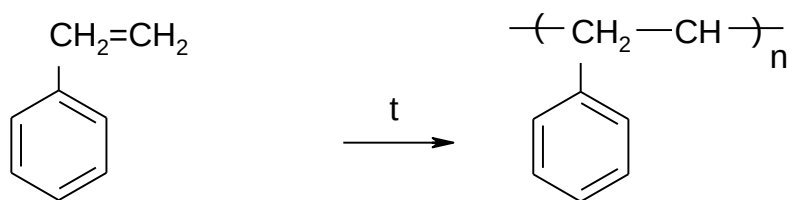


або

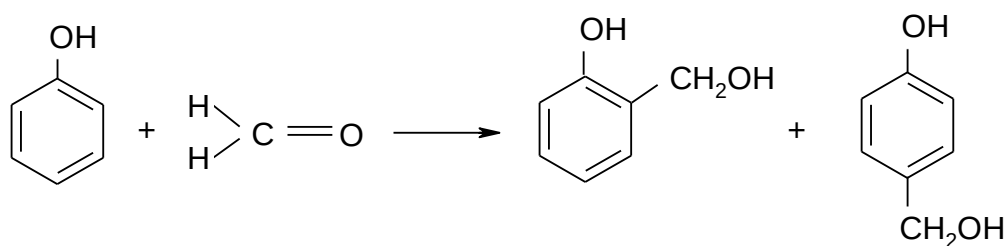


Серед полімерів на основі похідних бензену варто згадати про наступні:

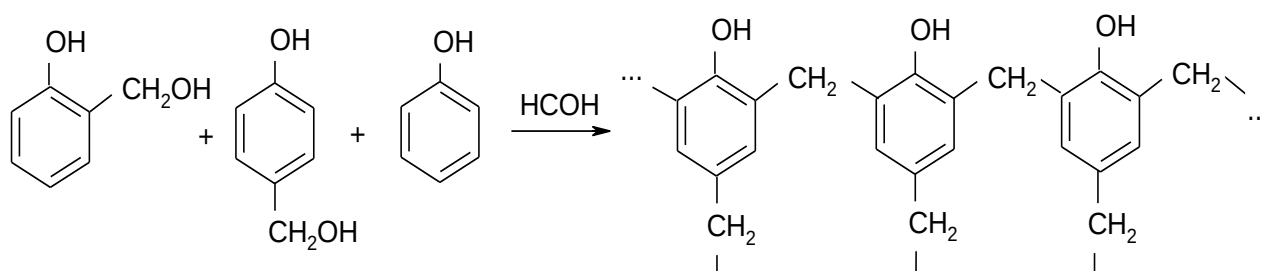
1. Полістирол – склоподібний крихкий полімер, який використовують як електроізоляційний матеріал



2. Фенол-формальдегідні смоли, які входять до складу клеїв, лаків, ін. Ізоляційних матеріалів



При подальшій дії формальдегіду проходить відщеплення води з утворенням сітчастої структури фенол-формальдегідної смоли:



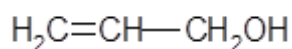
Лекція 11. Сполуки з функціональними групами

План

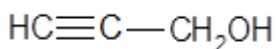
1. Спирти одноатомні і багатоатомні.
2. Альдегіди і кетони, їх властивості і методи одержання.
3. Карбонові кислоти. Харчові кислоти.

1. Спирти – гідроксильні похідні вуглеводнів, у яких один або кілька атомів Гідрогену заміщено гідроксильними групами. Загальна формула R–ОН.

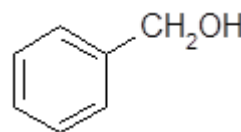
В залежності від радикалу, в якому відбувається заміщення на гідроксильну групу, розрізняють насичені і ненасичені спирти.



аліловий спирт

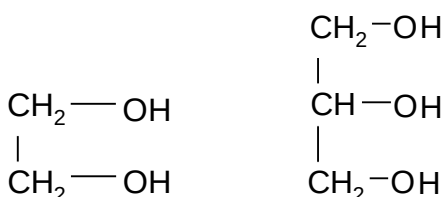


пропаргіловий спирт

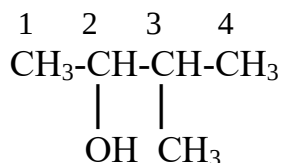


бензиловий спирт

За кількістю гідроксильних груп, що входять у молекулу спирту, розрізняють спирти одноатомні, двохатомні, трьохатомні і багатоатомні.



За міжнародною номенклатурою назви спиртів утворюють від назв вуглеводнів з додаванням закінчення -ол і цифри, що вказує, біля якого атома карбону стоїть гідроксильна група, наприклад:

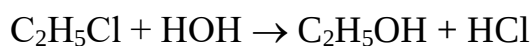


3-метилбутан-2-ол (3-метилбутанол-2)

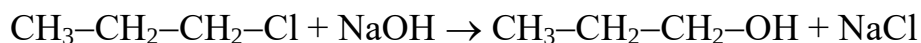
Способи добування

1. Гідроліз галогенпохідних

Спирти добувають замінюючи галоген в галогенпохідних гідроксильною групою дією води або водним розчином лугу:



хлористий етил етанол



хлористий пропіл

пропіловий спирт

2. Гідратація (приєднання води) до етиленових вуглеводнів



Реакція відбувається за правилом Марковнікова

3. Бродіння цукристих речовин

Бродіння являє собою процес глибокого розкладання органічних речовин, переважно цукрів, під впливом живих клітин, або ферментів, які розкладаються з виділенням етилового спирту і вуглекислого газу:



глюкоза

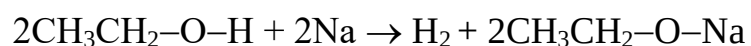
етанол

Хімічні властивості

Найбільш характерні є реакції заміщення Гідрогену або гідроксильної групи:

1. Реакції заміщення

а) заміщення Гідрогену гідроксильної групи



етанол

етилат натрію

б) заміщення гідроксильної групи спиртів на аміногрупу з утворенням амінів:



етанол

етиламін

в) дія галоїдних сполук фосфору



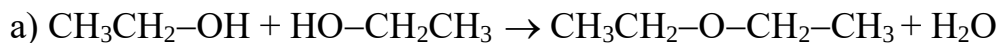
етанол

етилхлорид

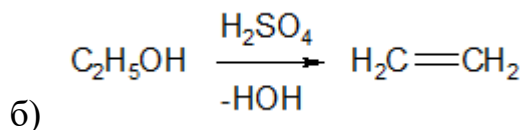
2. Реакції дегідратації

При дії на спирти водовідіймаючих речовин проходить внутрішньомолекулярне або міжмолекулярне відщеплення води з утворенням

етиленових вуглеводнів або етерів. Водовідіймаючими засобами є: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, H_3PO_4 , CuSO_4 , KHSO_4 , ZnCl_2 тощо.

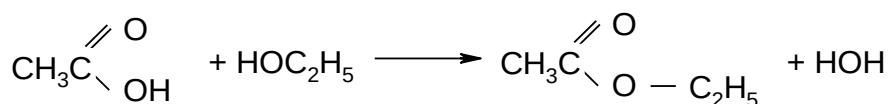


диетиловий етер



етилен

3. Утворення естерів (реакція естерифікації)



*оцтова
кислота*

*етиловий
спирт*

*оцтово-етиловий
естер*

Багатоатомні спирти (гліколі, або алкандіоли)

Багатоатомні насичені спирти – похідні алканів, в молекулах яких два і більше атоми Гідрогену біля атомів Карбону заміщені на гідроксогрупи.

Найбільше значення мають:

$\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{OH}$ етандіол (етиленгліколь)

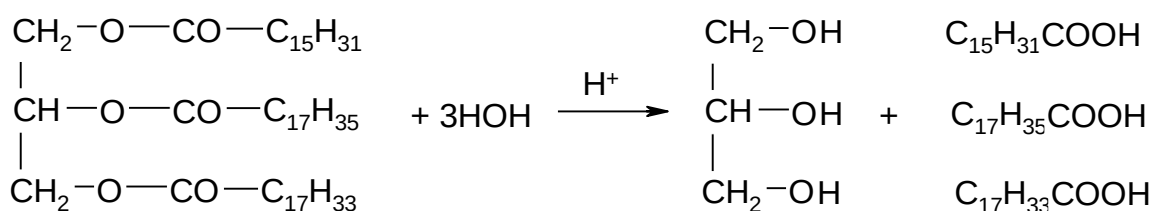
$\text{CH}_2\text{OH—CH(OH)—CH}_2\text{OH}$ пропантріол (гліцерол).

Етиленгліколь і гліцерин використовують для одержання охолоджуючих рідин (антифризів) – відомо, що розчин 60% етиленгліколю у воді замерзає при 49° .

Гліцерин є основною складовою тригліцеридів вищих карбонових кислот – жирів.

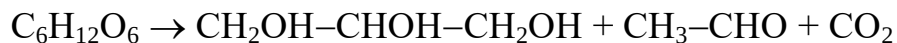
Способи одержання і властивості аналогічні до одноатомних спиртів.

1. Гідроліз жирів (одержання гліцерину):



гліцерин вищі жирні кислоти (ВЖК)

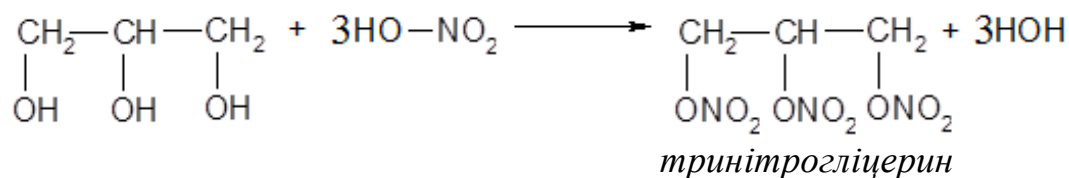
2. Гліциринове бродіння моносахаридів



Хімічні властивості

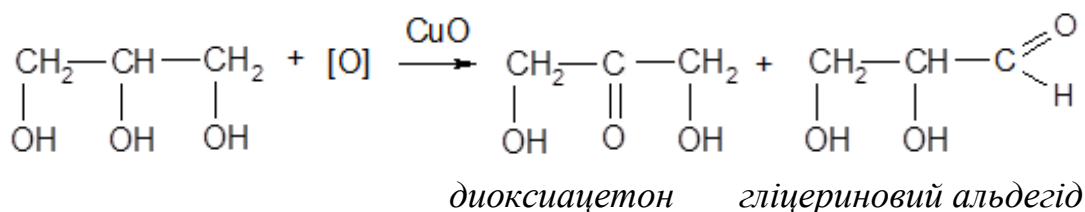
1. Утворення естерів

При взаємодії з жирними кислотами тріоли утворюють тригліцериди (жири, олії), а із мінеральними кислотами утворюють повні або неповні естери

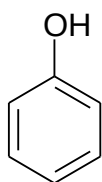


2. Окиснення

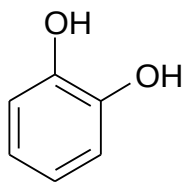
При дії окисників (хромової суміші, бертолетової солі, перманганату калію) тріоли піддаються окисненню



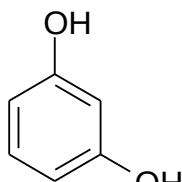
Феноли – сполуки, що містять гідроксил, безпосередньо зв'язаний з Карбоном ароматичної системи.



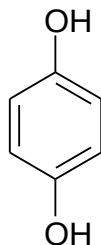
фенол



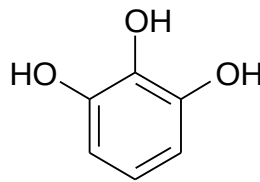
пірокатехін



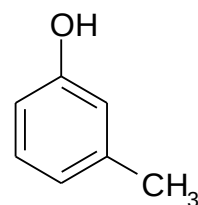
резорцин



гідрохінон



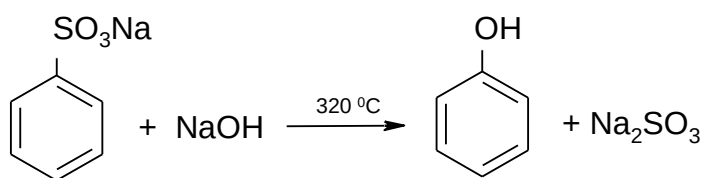
пірогалол



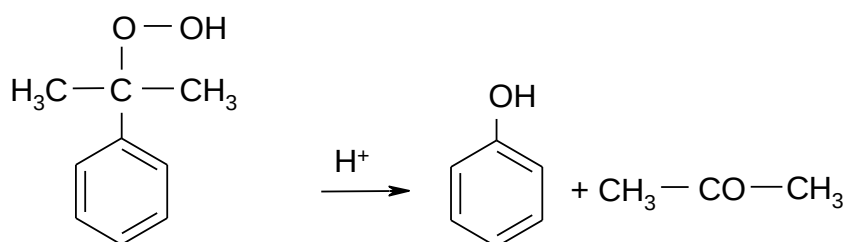
м-крезол

Методи одержання

1. Сплавлення натрієвої солі бензолсульфокислоти з натрій гідроксидом

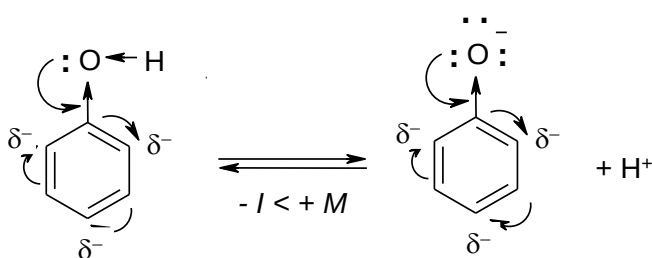


2. Розклад гідропероксиду кумолу

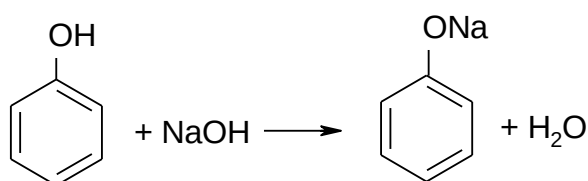


Хімічні властивості

1) Розчин фенолу у воді має кислі властивості і називається карболовою кислотою. Це пояснюється тим, що вільна електронна пара Оксигену відтягнута до ядра, за рахунок чого утворюється катіон Гідрогену.

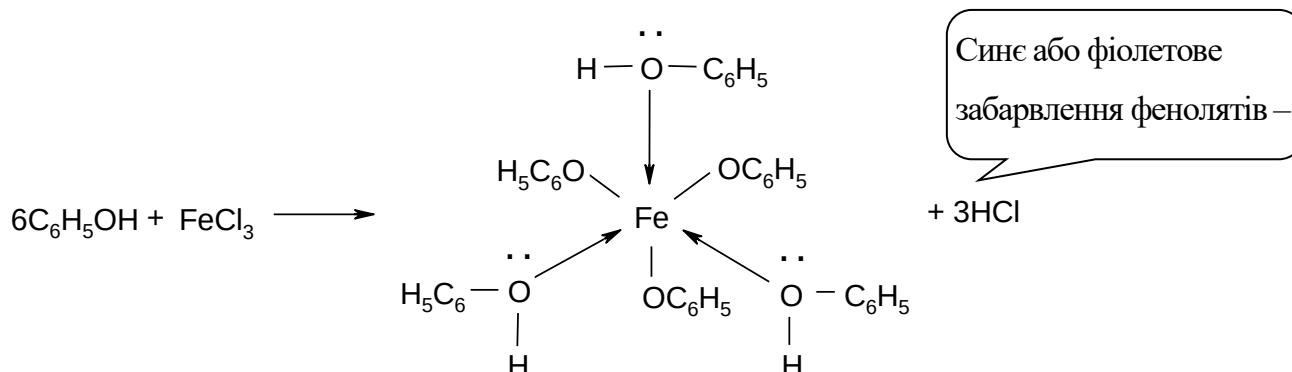


Тому фенол з лугами утворює солі – феноляти

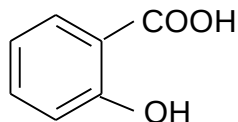


натрій фенолят

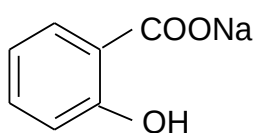
2) Якісною реакцією на феноли є утворення з FeCl_3 фенолятів:



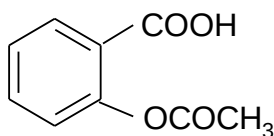
В природі зустрічаються фенолокислоти і їх етери. Найбільше значення має о-оксибензойна кислота (саліцилова кислота)



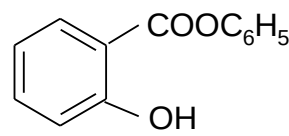
У медицині використовують натрієву сіль саліцилової кислоти (I), її ацетат (аспірин) (II) і феноловий естер (салол) (III):



(I)



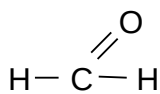
(II)



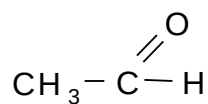
(III)

2. До **альдегідів і кетонів** належать органічні сполуки, які містять карбонільну групу >C=O . У альдегідів атом Карбону карбонільної групи зв'язаний з одним атомом Гідрогену, а у кетонах атом Карбону карбонільної групи зв'язаний з двома вуглеводневими радикалами.

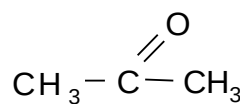
Найважливіші представники:



метаналь— газ із різким запахом. Розчин 40% — формалін.



етаналь

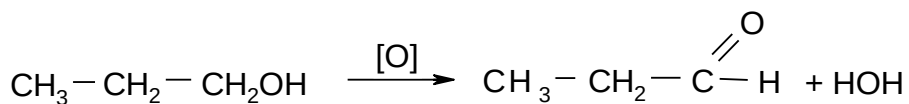


ацетон (диметилкетон або пропанон)

Способи одержання

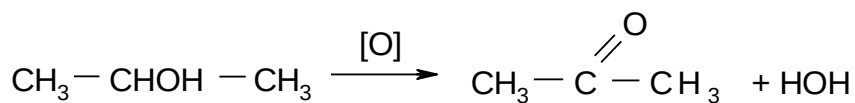
1. Реакція окиснення

При окисненні первинних спиртів утворюються альдегіди, вторинних — кетони. Окиснювачами можуть бути розчини перманганату калію, хромова суміш, кисень повітря, каталізаторами — Fe або Cu:



пропанол-1

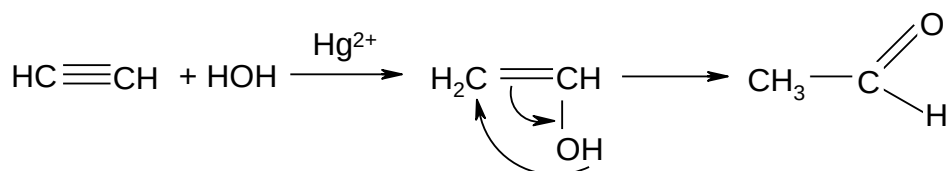
пропаналь



пропанол-2

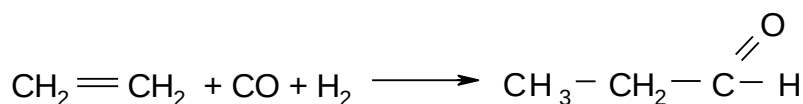
пропанон

2. Реакція Кучерова

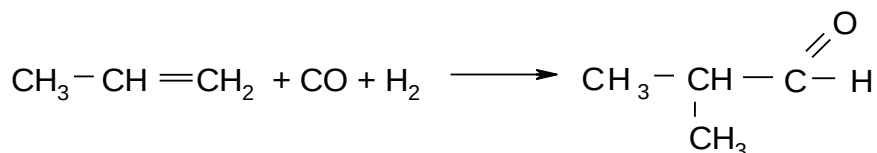


оцтовий альдегід

3. Оксосинтез (каталізатори Ni і Co, 100-200 °C, 10⁵ Па)

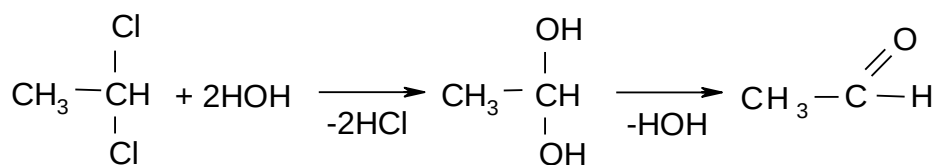


пропіоновий альдегід



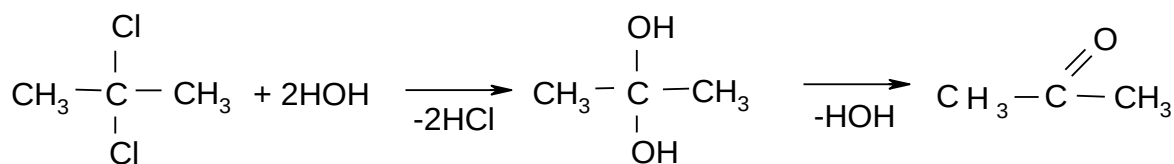
ізомасляний альдегід

2. Гідроліз дигалогенпохідних вуглеводнів



2,2-дихлоретан

етаналь



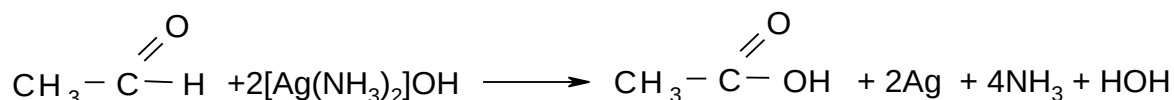
2,2-дихлорпропан

пропанон

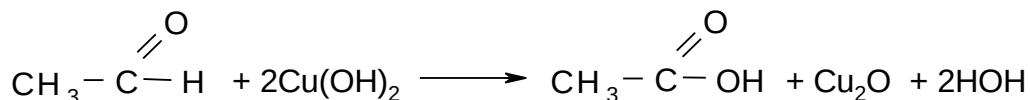
Хімічні властивості

1. Окиснення альдегідів і кетонів

а) Характерною реакцією для альдегідів є реакція „срібного дзеркала”

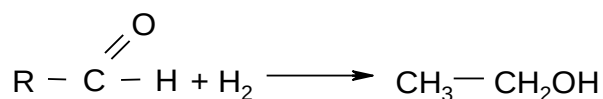


б) Якісна реакція на альдегіди з купрум (II) гідроксидом.



2. Реакції приєднання за місцем подвійного зв'язку карбонільної групи

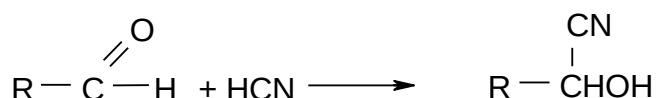
а) Приєднання водню



б) Приєднання галоген гідрогену



в) Взаємодія альдегідів та кетонів із ціанідною кислотою



Значення – карбонільна група є складовою багатьох природних речовин, таких, як глюкоза, ванілін, деякі гормони, вітаміни тощо.

3. Карбонові кислоти – це органічні сполуки, що мають у складі своїх

молекул одну або декілька **карбоксильних груп** $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$. Карбоксильна група ($-\text{COOH}$) одновалентна атомна група, яку можна розглядати, як поєднання карбонільної і гідроксильної групи.

Клас карбонових кислот об'єднує велику кількість органічних речовин, що містять у складі своїх молекул карбоксильні групи. Залежно від приналежності вуглеводневого радикала до тієї чи іншої групи, вуглеводнів

розрізняють ациклічні й циклічні, насичені й ненасичені, ароматичні й циклопарафінові карбонові кислоти.

Одноосновні насичені кислоти – похідні алканів, у молекулі яких атом Гідрогену заміщений на карбоксильну групу. Загальна формула $C_nH_{2n+1}-COOH$. Іноді їх називають кислотами жирного ряду, оскільки окремі з них виділені з продуктів гідролізу жирів.

Ізомерія і номенклатура

Для кислот існує ізомерія карбонового ланцюга, а, тому, розрізняють кислоти з нормальною будовою карбонового ланцюга та кислоти з розгалуженим карбоновим ланцюгом (ізобудовою).

Згідно з історичною номенклатурою карбонові кислоти, як правило, називають, виходячи з назви продуктів, з яких вони вперше були одержані. Наведемо назви карбонових кислот гомологічного ряду:

$H-COOH$ мурашина	$C_9H_{19}-COOH$	капринова
CH_3-COOH оцтова	$C_{10}H_{21}-COOH$	ундеканова
C_2H_5-COOH пропіонова	$C_{11}H_{23}-COOH$	лауринова
C_3H_7-COOH масляна	$C_{12}H_{25}-COOH$	додеканова
C_4H_9-COOH валеріанова	$C_{13}H_{27}-COOH$	міристинова
$C_5H_{11}-COOH$ капронова	$C_{14}H_{29}-COOH$	пентадецилова
$C_6H_{13}-COOH$ єнантова	$C_{15}H_{31}-COOH$	пальмітинова
$C_7H_{15}-COOH$ каприлова	$C_{16}H_{33}-COOH$	маргаринаова
$C_8H_{17}-COOH$ пеларгонова	$C_{17}H_{35}-COOH$	стеаринова

За номенклатурою ІЮПАК назви карбонових кислот походять від назв відповідних вуглеводнів, до яких додають суфікс -ова і слово кислота. Нумерацію ланцюга починають з атома Карбону карбоксильної групи. Наприклад, мурашина кислота називається метановою кислотою, оцтова – етановою тощо.

Способи одержання

Карбонові кислоти в природі знаходяться у вільному (наприклад, мурашина – у залозах червоної мурашки, у сечі та поті тварин, оцтова – в оцті) і зв'язаному (наприклад, вищі жирні кислоти (ВЖК) у вигляді тригліцеридів – жирів) станах. ВЖК одержують гідролізом нейтральних жирів та олій. Більшість карбонових кислот одержують методами органічного синтезу.

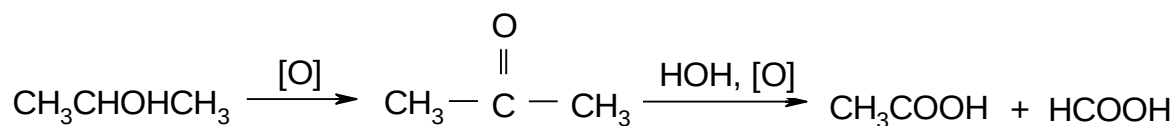
1. Окиснення первинних (утворюється одна кислота), **вторинних або третинних** (утворюються дві кислоти, іноді альдегіди і кетони, а також інші продукти) **спиртів**:

а)



етиловий спирт ацетальдегід оцтова кислота

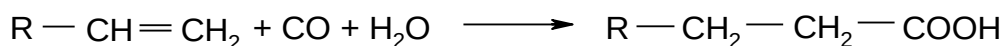
б)



вторинний пропіловий спирт ацетон оцтова к-та мурашина к-та

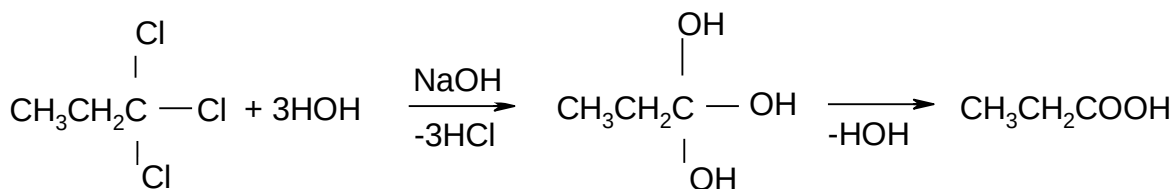
2. Оксосинтез кислот із ненасичених вуглеводнів

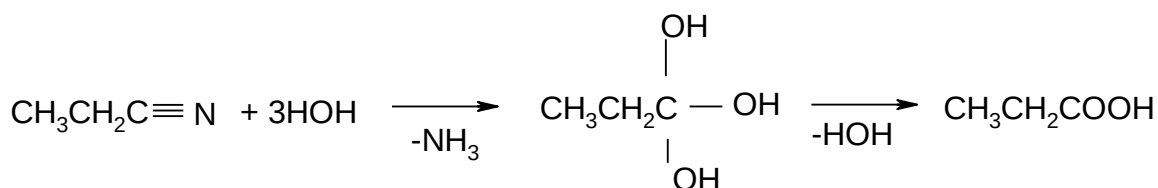
Алкени і алкіни утворюються при крекінгу нафти і є дешевою сировиною для одержання карбонових кислот:



Реакція відбувається за 50–100°C, тиску 10-10⁵ Па, каталізаторами є концентровані мінеральні кислоти (H₃PO₄ або H₂SO₄) або солі (Ni(CO)₄).

3. Гідроліз тригалогенпохідних алканів

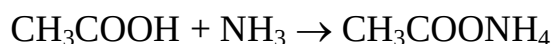
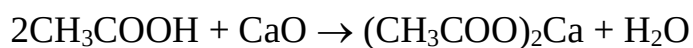
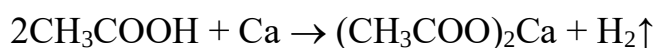
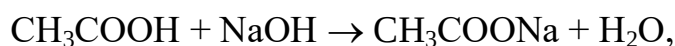


4. Гідроліз нітрилів**Хімічні властивості**

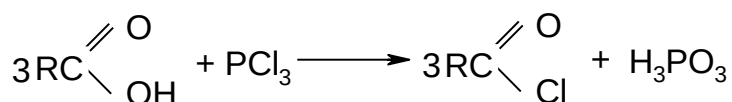
Основні хімічні реакції, у які вступають карбонові кислоти, пов'язані з їхніми кислотними властивостями, що базуються на рухливості атома Гідрогену карбоксильної групи; заміною групи –ОН карбоксильної групи на різні атоми й атомні групи з утворенням функціональних похідних кислот; реакціями декарбоксилювання і деякими іншими, зокрема реакціями карбонового радикала.

1. Реакції, що базуються на рухливості атома Гідрогену карбоксильної групи

Утворення солей відбувається при взаємодії карбонових кислот із лугами і лужноземельними металами, оксидами і гідроксидами, карбонатами й аміаком:

**2. Утворення галогенангідридів**

При взаємодії карбонових кислот з галогенідами фосфору відбувається заміна гідроксилу на галоген і утворюється галоген ангідриди кислот:



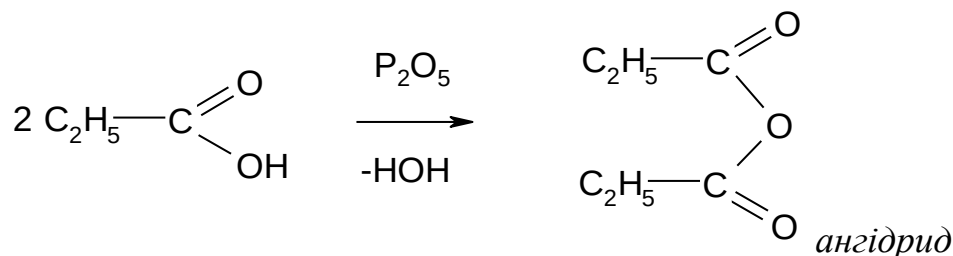
кислота

хлорангідрид кислоти

Галогенангідриди – реакційноактивні речовини, галоген яких легко заміщується на різні функціональні групи, що й дозволяє одержати різні класи

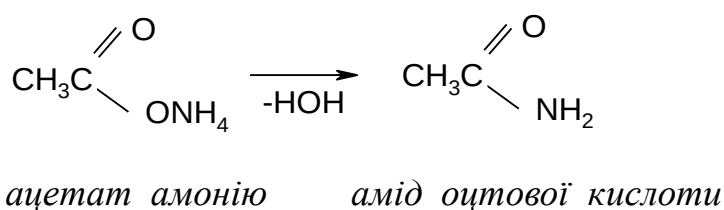
органічних сполук. Вони легко гідролізуються, перетворюючись на відповідні карбонові кислоти.

При взаємодії солей кислот з їхніми галогенангідритами або дії водовідіймаючих засобів на карбонові кислоти можуть утворюватись ангідриди кислот

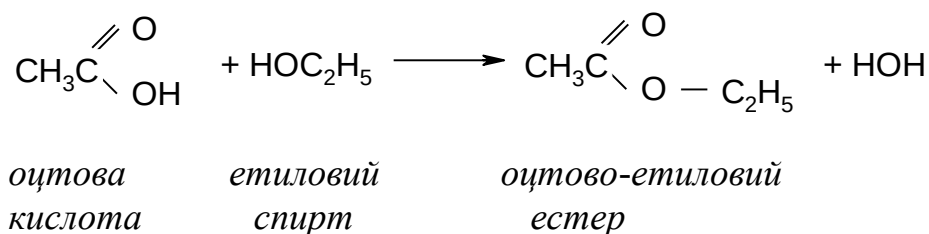


3. Утворення амідів

Аміди карбонових кислот – похідні карбонових кислот, що утворюються внаслідок заміщення гідроксилу в карбоксильній групі на одновалентний залишок аміаку (аміногрупу —NH₂), при нагріванні амонієвих солей карбонових кислот, або при взаємодії галоген ангідридів з аміаком.



4. Утворення естерів (реакція естерифікації)



Двохосновні насичені кислоти

Двохосновними або дикарбоновими кислотами називаються похідні вуглеводнів, у яких два атоми Гідрогену заміщені двома карбоксильними групами -COOH. Загальна формула C_nH_{2n}(COOH)₂.

Двохосновні карбонові кислоти частіше називають історичними назвами, наприклад, HOOC—COOH – щавлева кислота

За номенклатурою ІЮПАК до назви відповідного алкану додаються слова „диова кислота”. Наприклад,

HOOC–COOH – етандиова кислота.

Гомологічний ряд

HOOC–COOH щавлева кислота (етандиова)

HOOC–CH₂–COOH малонова кислота (пропандиова)

HOOC–CH₂–CH₂–COOH бурштинова кислота (бутандиова)

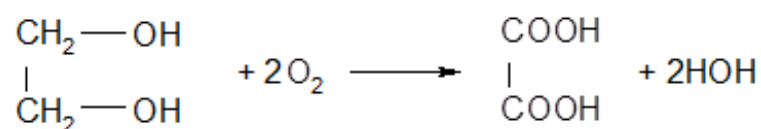
HOOC–CH₂–CH₂–CH₂–COOH глутарова кислота (пентандиова)

HOOC–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–COOH адипінова кислота (гександиова).

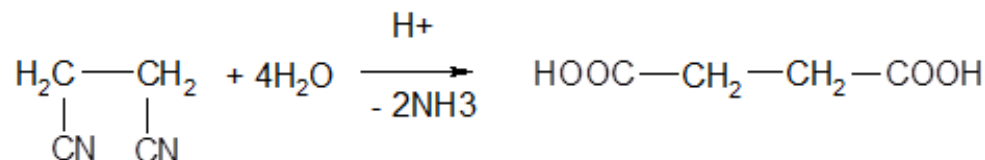
Способи одержання

1. Окиснення двохатомних первинних спиртів (гліколей)

Етиленгліколь при окисленні утворює щавлеву кислоту.



2. Омилення динітрилів



бурштинова кислота

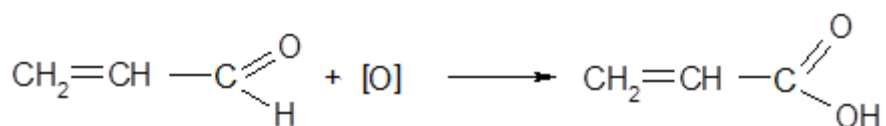
Хімічні властивості двохосновних карбонових кислот аналогічні до одноосновних кислот.

Ненасичені одноосновні карбонові кислоти

Ненасиченими одноосновними кислотами називають похідні ненасичених вуглеводнів у яких один атом Гідрогену заміщений карбоксильною групою. Кислоти з одним подвійним зв'язком мають загальну формулу $C_nH_{2n-1}COOH$, із двома подвійними зв'язками $C_nH_{2n-3}COOH$, із трьома $C_nH_{2n-5}COOH$.

Способи одержання

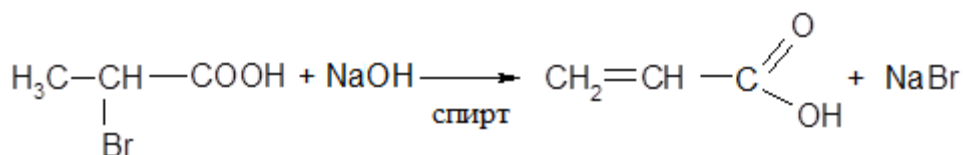
1) Окисненням акролеїну добувають акрилову кислоту



акриловий альдегід

акрилова кислота

2) Дія на галогенпохідні карбонових кислот спиртовим розчином лугу



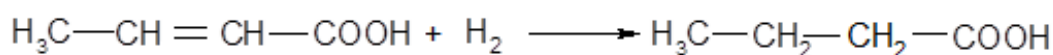
2-бромпропанова кислота

пропенова кислота

Хімічні властивості

1. Приєднання водню

Ненасичені кислоти при наявності каталізаторів (Ni, Pt, Pd) приєднують водень, утворюючи насичені кислоти.



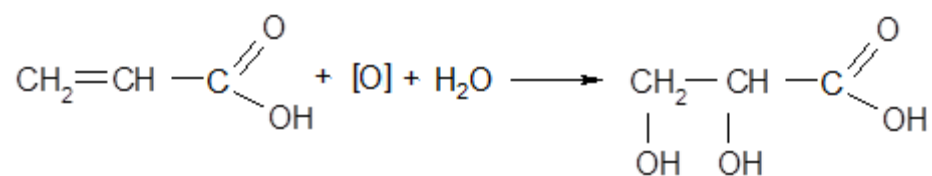
кротонова кислота

масляна кислота

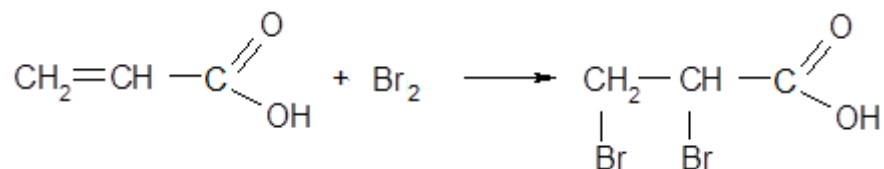
2. Окиснення

При обережному окисненні відбувається розрив

подвійного зв'язку



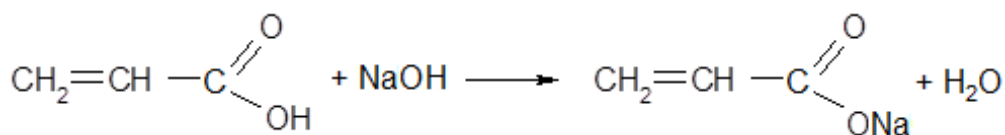
3. Приєднання галогенів, галогенгідрогенів або води



акрилова кислота

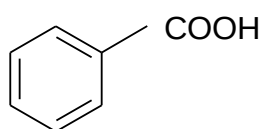
α,β -дибромпропіонова кислота

4. Утворення солей



Ароматичні кислоти – похідні бензену і його гомологів, у молекулі яких Гідроген бензенового ядра заміщений на групу $-\text{COOH}$.

При найменуванні кислот частіше застосовують історичну номенклатуру, зрідка – раціональну і ІЮПАК.



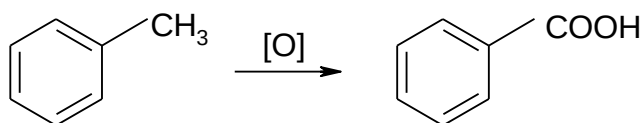
бензойна кислота (бензенкарбонова)

Способи одержання

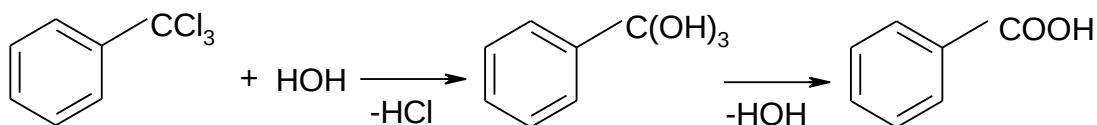
В природі кислоти даної групи зустрічаються у вільному стані та в складі естерів (бензойна смола, перуанський і толуанський бальзами). Найчастіше їх одержують із сумішей сублімацією, з естерів – гідролізом із подальшою сублімацією або іншими методами виділення.

Серед хімічних методів одержання найпоширенішими є наступні

1. Окиснення бокових ланцюгів гомологів бензену

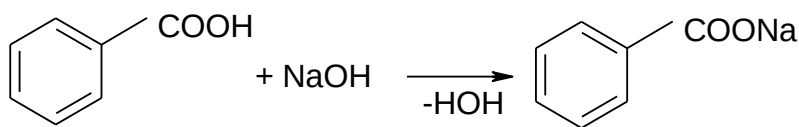


2. Гідроліз тригалогенпохідних гомологів бензену

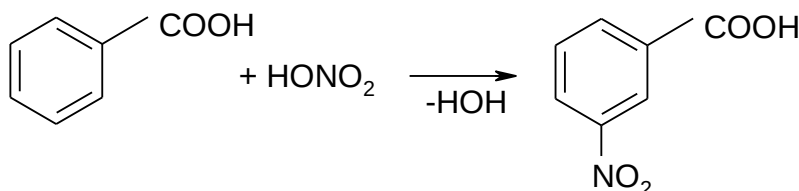


Хімічні властивості

1. Утворення солей ароматичних кислот

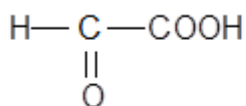


2.Заміщення атому Гідрогену в бензеновому ядрі. При цьому карбоксильна група виступає орієнтантом II роду

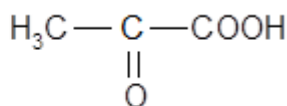


мета-нітробензойна кислота

Оксокислоти – це похідні карбонових кислот, радикал яких має альдегідну або кетонну групи. Найпростішими представниками оксокислот є дві кислоти:



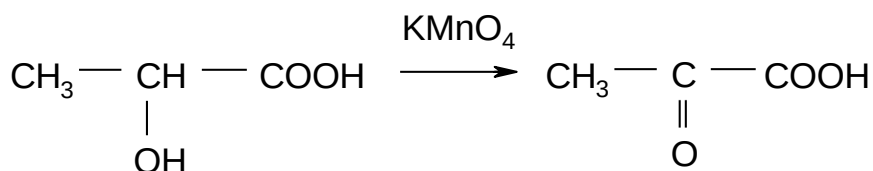
гліоксалева кислота



піровиноградна кислота

Способи одержання

Оксокислоти входять до складу тканин і клітин, а також до біологічних рідин живих організмів. Більшість оксокислот одержують синтетично окисненням гідроксикислот

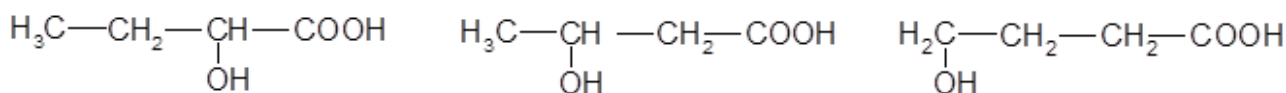


молочна кислота

піровиноградна кислота

Оксокислоти мають типові хімічні властивості сполук, що зумовлені двома функціональними групами – карбоксильною й карбонільною (альдегідною і кетонною).

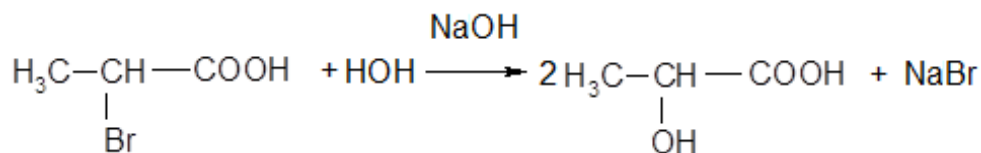
Оксикислоти – це похідні карбонових кислот, радикал яких має карбоксильну та гідроксильну групи.



α-оксимасляна кислота β-оксимасляна кислота γ-оксимасляна кислота

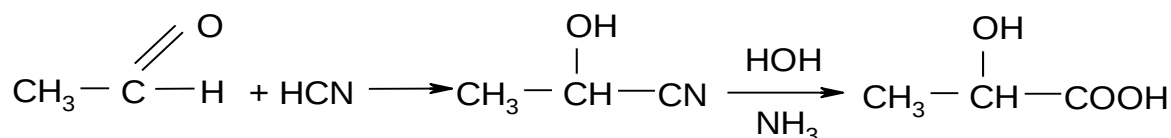
Способи одержання

1. Гідроліз галогенозаміщених кислот



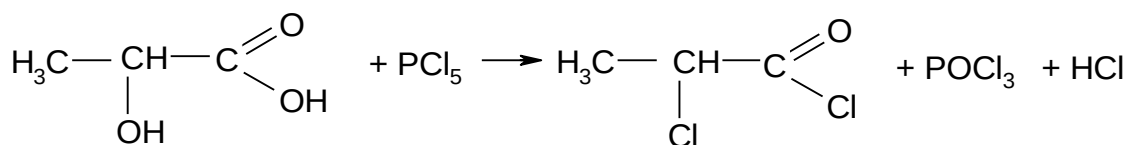
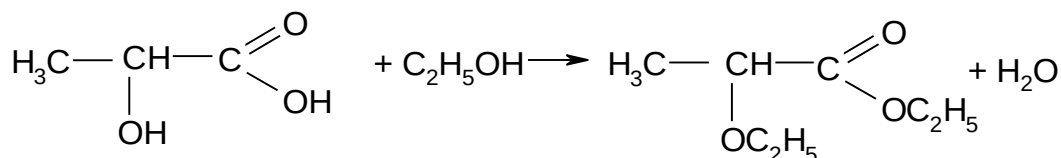
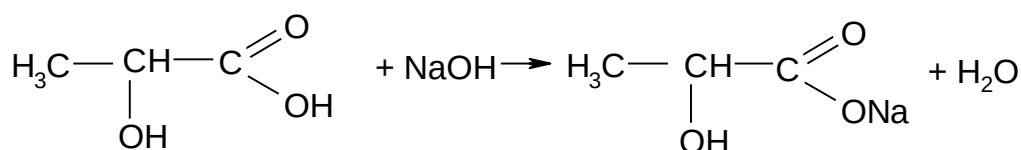
α-оксипропанова кислота

2. Ціангідринний метод



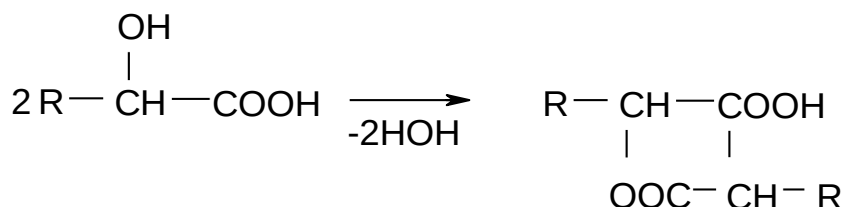
Хімічні властивості

Оксикислоти, молекули яких містять карбоксильні і гідроксильні групи, мають властивості кислот і спиртів. Як кислоти вони можуть давати солі та естери, як спирти – утворювати етери і естери, а також окиснюватися до альдегідокислот і кетокислот.

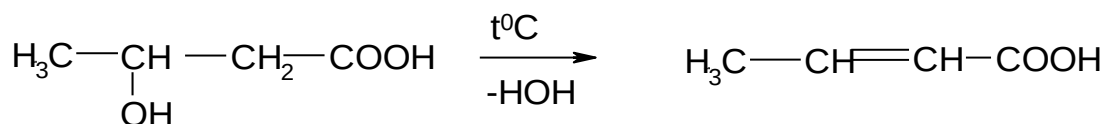


Крім загальних властивостей спиртів і кислот, властивим оксикислотам, вони мають специфічні властивості.

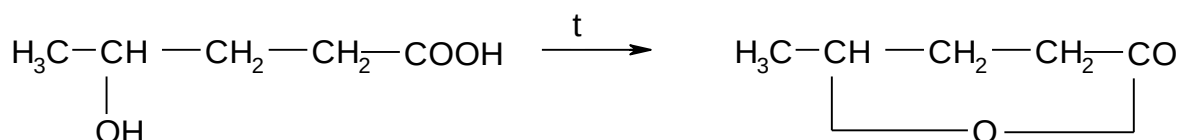
1. Під час нагрівання з α-оксикислоти утворюють лактиди



2. При відщепленні води від β -оксикислот утворюються ненасичені кислоти



3. γ - та інші кислоти утворюють лактони



Харчові кислоти

Харчові кислоти у складі продовольчої сировини і продуктів виконують різні функції, пов'язані з якістю харчових об'єктів.

У складі комплексу смакоароматичних речовин вони беруть участь у формуванні смаку і аромату – основних показників якості харчового продукту.

Головне смакове відчуття, від присутності кислот у складі продукту – кислий смак, який є пропорційним концентрації іонів гідрогену H^+ . Природно, що наявність у складі продукту декількох органічних кислот у поєднанні із смаковими органічними речовинами інших класів зумовлюють формування оригінальних смакових відчуттів, часто властивих виключно одному, конкретному виду харчових продуктів.

Формування якості продукту здійснюється на усіх етапах технологічного процесу його отримання. Багато технологічних показників, що забезпечують створення високоякісного продукту, залежить від активної кислотності (pH) харчової системи.

Можна виділити три основних мети додавання кислот в харчову систему:

- надання певних органолептичних властивостей (смаку, кольору, аромату), характерних для конкретного продукту;
- вплив на колоїдні властивості, що зумовлюють формування консистенції, властивой конкретному продукту;
- підвищення стабільності, що забезпечує збереження якості продукту впродовж певного часу.

Бензойна кислота є природною сполукою. Міститься в журавлині, чорниці, брусниці, малині, корі вишневого дерева. У зв'язаному вигляді зустрічається в меді. Цікаво, що бензойна кислота утворюється в процесі мікробного розкладання N – бензоїлгліцину в молочних ферментованих продуктах (кефірі, ряжанці, йогурті, кисляку). Бензойна кислота проявляє протимікробну, протигрибкову дії. Завдяки антисептичним властивостям вона використовується в харчовій промисловості як природний консервант (E210) при виготовленні продуктів харчування, напоїв. Сьогодні дозволяється використовувати до п'яти міліграмів речовини на кілограм готової продукції, перевищення допустимого показника переслідується законом і накладає заборону на продаж таких виробів.

Оцтова кислота E 460 є найбільш відомою харчовою кислотою і випускається у вигляді есенції, що містить 70...80% кислоти. Використовують розбавлену водою оцтову есенцію, що дістала назву столовий оцет. Використання оцту для консервації харчових продуктів – один з найбільш старих способів консервації. В залежності від сировини, з якої отримують оцтову кислоту, розрізняють винний, фруктовий, яблучний, спиртовий оцет і синтетичну оцтову кислоту. Оцтову кислоту отримують шляхом оцтовокислого бродіння. Солі і етери цієї кислоти мають назву ацетати. Як харчові добавки використовуються ацетати калію і натрію (E461 і E462). Основна галузь використання оцтової кислоти – овочеві консерви і мариновані продукти. Застосовується в майонезі, соусах, під час маринування рибної продукції і овочів, ягід і фруктів.

Молочна кислота випускається в двох формах, що відрізняються концентрацією: 40%-ний розчин і концентрат, що містить не менше 70% кислоти. Отримують молочнокислим бродінням цукрів. Її солі і етери називаються лактатами. У вигляді харчової добавки E270 використовується у виробництві безалкогольних напоїв, карамелевих мас, кисломолочних продуктів. Молочна кислота має обмеження до застосування в продуктах дитячого харчування.

Лимонна кислота – продукт лимоннокислого бродіння цукрів. Має найбільш м'який смак в порівнянні з іншими харчовими кислотами. Солі і етери лимонної кислоти – цитрати. Застосовується в кондитерській промисловості, у виробництві безалкогольних напоїв і деяких видів рибних консервів (харчова добавка E330).

Яблучна кислота має менш кислий смак, ніж лимонна і винна. Для промислового використання цю кислоту отримують синтетичним шляхом з малеїнової кислоти, у зв'язку з чим критерії чистоти включають обмеження за вмістом в ній домішок токсичної малеїнової кислоти. Солі і етери яблучної кислоти називаються малатами. Яблучна кислота має хімічні властивості оксикислот. Під час нагрівання до 100°C перетворюється на ангідрид. Застосовується в кондитерському виробництві і в отриманні безалкогольних напоїв (харчова добавка E296).

Винна кислота є продуктом переробки відходів виноробства (винних дріжджів і винного каменю). Не чинить істотної подразливої дії на слизові оболонки шлунково-кишкового тракту і не піддається обмінним перетворенням в організмі людини. Основна частина (приблизно 80%) руйнується в кишечнику під дією бактерій. Солі і етери винної кислоти називаються тартратами. Застосовується в кондитерських виробках і у безалкогольних напоях (харчова добавка E334).

Янтарна (буриштинова) кислота є побічним продуктом виробництва адіпінової кислоти. Відомий також спосіб її виділення з відходів бурштину. Має хімічні властивості, характерні для дикарбонових кислот, утворює солі і етери,

які мають назву сукцинати. Використовується в харчовій промисловості для регулювання рН харчових систем (харчова добавка E363).

Фумарова кислота міститься у багатьох рослинах і грибах, утворюється під час бродіння вуглеводів. У харчовій промисловості фумарову кислоту використовують як замінник лимонної і винної кислот (харчова добавка E297). Має токсичність, у зв'язку з чим добове споживання з продуктами харчування лімітоване.

Фосфорна кислота і її солі – фосфати (калію, натрію і кальцію) широко використовуються в харчовій сировині. У високих концентраціях фосфати містяться в молочних, м'ясних і рибних продуктах, в деяких видах злаків і горіхів. Фосфати (харчові добавки E 339...341) вводяться у безалкогольні напої і кондитерські вироби. Допустима добова доза, в перерахунку на фосфорну кислоту, відповідає 5...15 мг на 1 кг маси тіла (оскільки надмірна кількість її в організмі може стати причиною дисбалансу кальцію і фосфору).

Лекція 12. Ліпіди

План

1. Загальна характеристика.
2. Методи добування та властивості.
3. Значення ліпідів у живому організмі.

Усі жири і жироподібні продукти мають загальну назву ліпіди.

Ліпіди класифікують на:

1) прості жири; 2) складні жири; 3) воски.

Прості жири – це естери гліцерину та вищих карбонових кислот. Вищі жирні кислоти, які входять до складу жирів, є кислоти із парним числом атомів Карбону більшим за шість. Це такі кислоти:

$C_5H_{11}COOH$ – капронова

$C_7H_{15}COOH$ – каприлова

$C_9H_{19}COOH$ – капринова

$C_{11}H_{23}COOH$ – лауринова

$C_{13}H_{27}COOH$ – міристинова

$C_{15}H_{31}COOH$ – пальмітинова

$C_{17}H_{35}COOH$ – стеаринова

Якщо такі насичені кислоти є в жирах, то жири будуть твердими.

Рідкі жири містять ненасичені кислоти. Серед них особливе значення мають

$C_{17}H_{29}COOH$ – ліноленова кислота

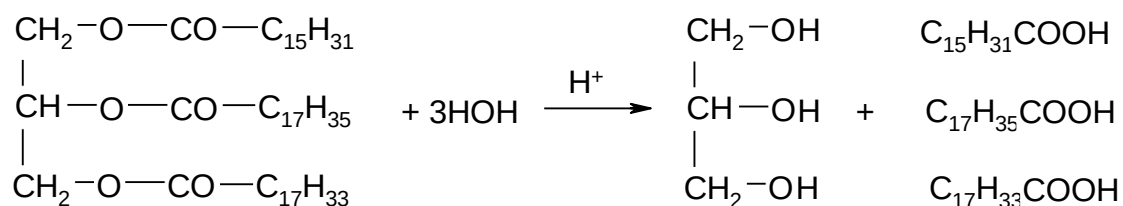
$C_{17}H_{31}COOH$ – ліолева кислота

$C_{17}H_{33}COOH$ – олеїнова кислота

Оскільки всі жири слід називати гліцеридами, то в назві це слово пропускають, а їх називають за тими кислотами, з яких вони побудовані: триолеїнат, дипальмітиностеарат тощо.

Жири здатні гідролізувати при кип'ятінні у сильноокислих або сильнолужних середовищах.

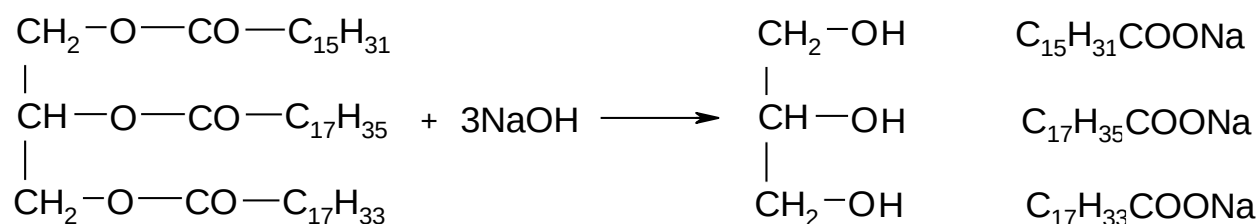
У кислому середовищі утворюється гліцерин і вищі карбонові кислоти



олеїнопальмітиностеарат

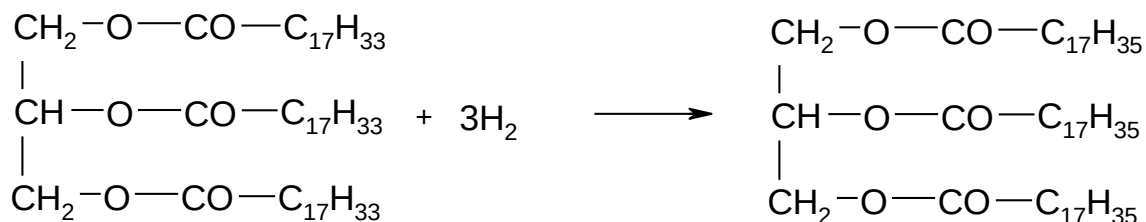
Як бачимо, гідроліз є одним із способів одержання гліцерину.

Коли гідроліз проводять у лужному середовищі, тоді утворюється гліцерин і солі вищих жирних кислот



Солі вищих карбонових кислот – це мила (звідси термін омилення).

Гідрування проходить при пропусканні водню через нагрітий жир



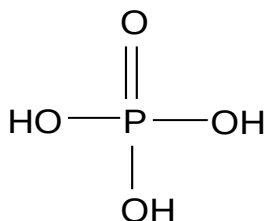
триолеїнат

тристеарат

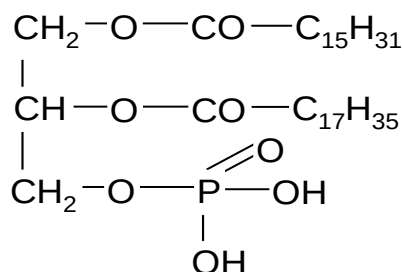
Таким чином, із рідких одержують тверді жири, які краще зберігаються.

Складні жири містять в своєму складі спирти, вищі жирні кислоти, залишки сульфатної кислоти, фосфатної кислоти, вуглеводи. Представниками складних ліпідів є фосфоліпіди, сульфоліпіди, гліколіпіди.

Наприклад, один із залишків гліцерину з'єднуються з фосфатною кислотою і утворюється так званий фосфатид

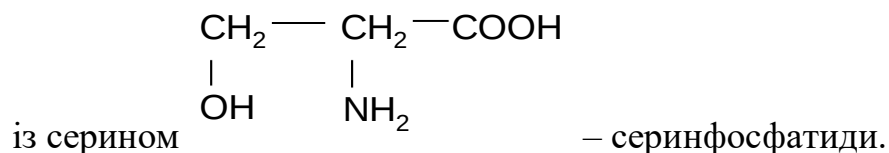
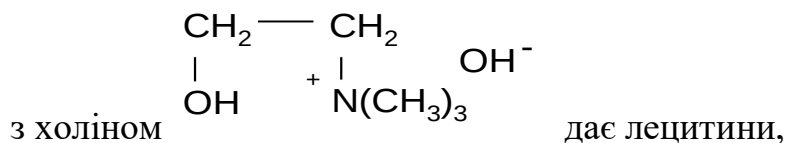
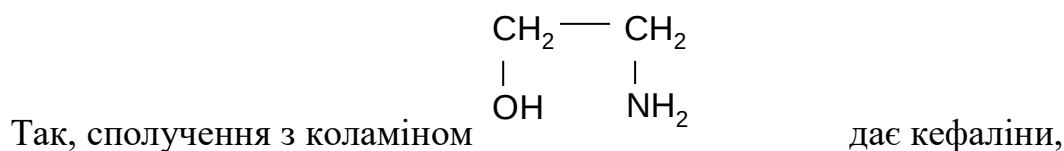


фосфатна кислота



фосфатид

За залишком фосфатної кислоти можливе приєднання інших сполук з гідроксильними групами.



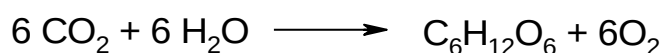
Лекція 13. Вуглеводи

План

1. Загальна характеристика.
2. Моносахариди.
3. Олігосахариди.
4. Полісахариди.

1. Вуглеводи є одними із найбільш поширених і найбільш важливих природних органічних сполук. Вони є основною складовою частиною (до 80%) рослин і енергетичними речовинами для тварин і людини.

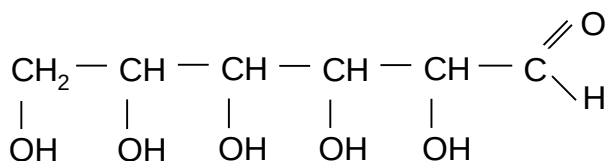
Синтез цукрів відбувається на листку рослин із карбон (4) оксиду і води за реакцією фотосинтезу, акумулюючи сонячну енергію під впливом хлорофілу:



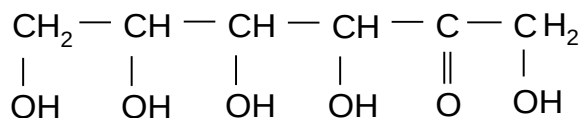
Найпростішими цукрами є **моносахариди** (моно (*грец*) – один), які з'єднуються між собою, утворюючи більш складні і стійкі вуглеводи – **олігосахариди** (олігос (*грец*) – небагаточисленний), що містять від 2-х до 11-ти залишків моносахаридів. За числом цих залишків їх називають ди–, три–, тетра– і т.і.– сахариди. Найбільш поширені – дисахариди.

При з'єднанні сотень і тисяч молекул моносахаридів утворюються **полісахариди**.

В залежності від вмісту альдегідної чи кетонної групи моносахариди поділяють на альдози та кетози:



альдоза



кетоза

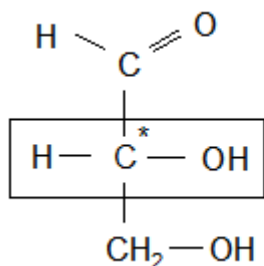
Залежно від кількості атомів Карбону розрізняють: тріози ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), тетрози ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$), пентози ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), гексози ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), гептози ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$), октози

(C₈H₁₆O₈), нанози (C₉H₁₈O₉) і декози (C₁₀H₂₀O₁₀). Часто ці поняття об'єднують, наприклад, альдогексоза означає, що сполуки містять альдегідну групу і шість атомів карбону.

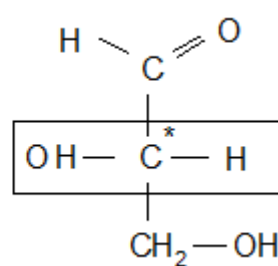
2. Моносахариди – найпростіші вуглеводи, які є багатоатомними альдегідо- або кетоспиртами. Молекули моносахаридів не здатні розщеплюватися при гідролізі на простіші речовини.

Найпростішим із моносахаридів є гліцериновий альдегід. Він містить один асиметричний атом Карбону (атом, що з'єднаний з чотирма різними радикалами), за рахунок чого володіє поворотною, або стереоізомерією, яка призводить до повороту поляризованого світла вправо або вліво при проходженні крізь його розчин.

Виходячи із розміщення в нижньому фрагменті гліцеринового альдегіду гідроксильної групи зліва чи справа всі інші моносахариди ділять на D, L- ряд:



D (+) -гліцериновий альдегід



L (-) -гліцериновий альдегід

*оптичні
антиподи , або*

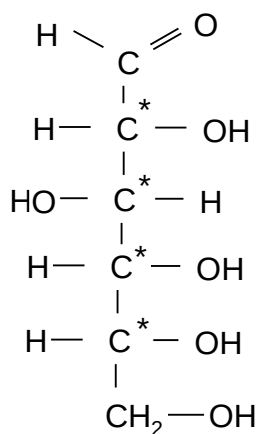
Значок «+» означає поворот світла вправо, значок «-» – поворот світла вліво.

Такі різновиди сполук називають оптичними антиподами, або херальними молекулами (херос (лат) – рука).

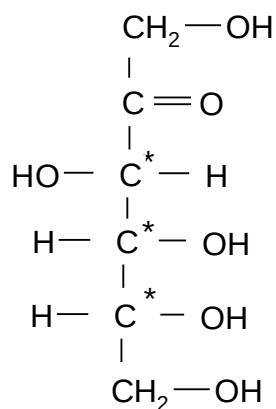
Із збільшенням числа асиметричних атомів карбону зростає і число стереоізомерів N, яке визначається за **формулою Фішера**:

$N=2^n$ де n– число асиметричних атомів Карбону.

Так, для гексоз, із яких найбільш поширеними є глюкоза і фруктоза, число стереоізомерів виходить з того, що у глюкози є чотири асиметричних атоми Карбону і $N=2^4=16$, а у фруктози три асиметричних атоми Карбону: $N=2^3=8$



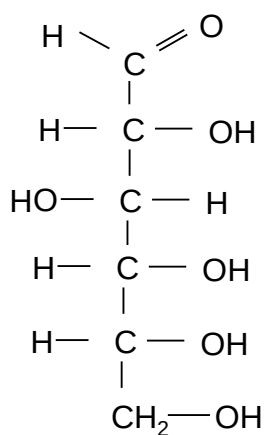
D (+)– глюкоза



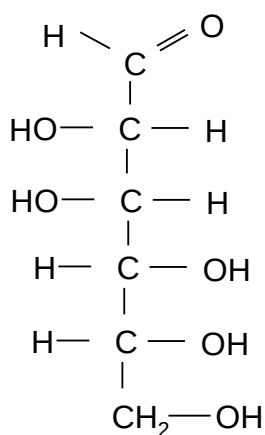
D (+)– фруктоза

проекційні
формули
Фішера

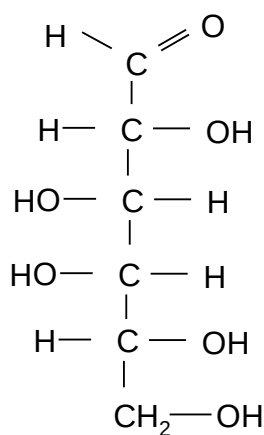
Сполуки, що відрізняються конфігурацією біля першого після карбонільної групи асиметричного атома Карбону називають **епімерами**. Такими є D-глюкоза, D-маноза і D-галактоза, що найбільше зустрічаються у природі.



D–глюкоза



D–маноза

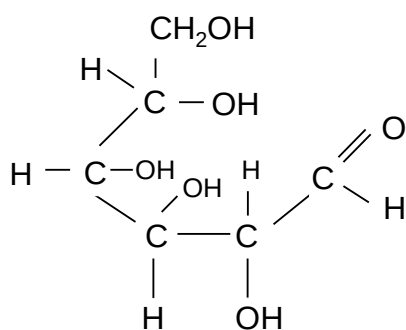


D–галактоза

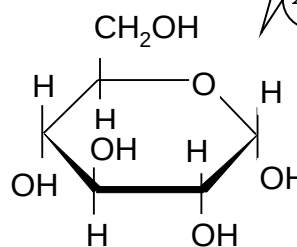
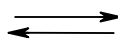
епімери

Зображені карбонільні формули називають **проекційними формулами Фішера**. Однак, було помічено, що в кристалічному стані карбонільна група не проявляється, натомість особливо активною є одна гідроксильна група. Це привело до зображення циклічних або напівацетальних формул Коллі-Толленса, які Хеурс (1929) перевів в перспективну, або горизонтальну площину. Їх називають **циклічними або перспективними формулами Хеурса**.

Для зображення у вигляді циклічних формул слід представляти, що карбонільна група сильно поляризована, а молекула вуглеводу скручена, виходячи з величини кута в насичених вуглеводнях ($109^{\circ}28'$). Тому Гідроген оксигрупи біля п'ятого або четвертого Карбону може переходити до карбонільної групи, розриваючи подвійний зв'язок, за рахунок чого Оксиген замикає цикл. Покажемо на прикладі глюкози:



D(+) глюкоза

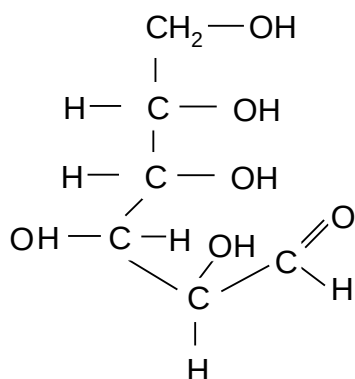


α-D(+) глюкопіраноза

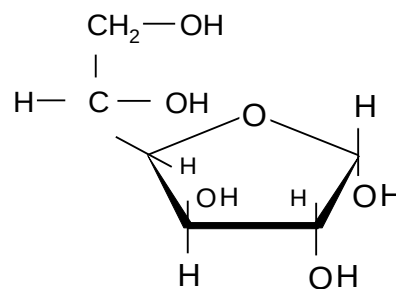
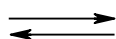
циклічна або
перспективна
формула
Хеуорса

Гідроген відійде від того атома карбону, який підійде ближче до карбонільної групи. Найчастіше в глюкозі цим користується п'ятий атом Карбону, що спричиняє утворення шестичленного цикла з Оксигеном. Такий цикл за назвою шестичленного гетероциклу пірану називають піранозою. Тобто зображений вище цикл глюкози називають *глюкопіранозою*.

Іноді цикл може замикатися між четвертим і першим атомом Карбону. Утворений п'ятичленний цикл називають фуранозою, виходячи із назви п'ятичленного гетероциклу з Оксигеном – фурану:

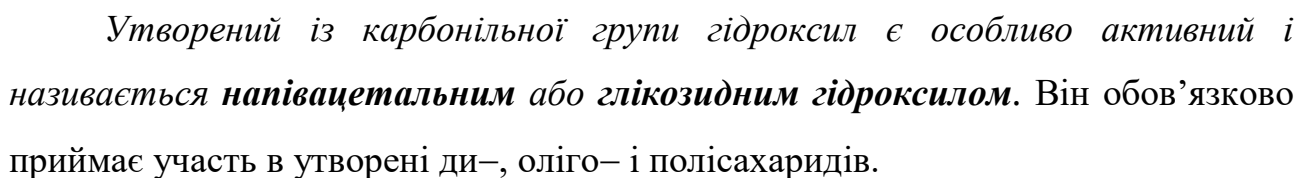


*D(+)*глюкоза



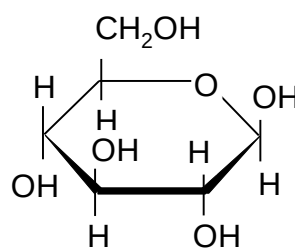
α-D(+) глюкофураноза

Найчастіше фуранозний цикл утворюють фруктоза та рибоза.



З іншого боку, перехід із відкритої (нециклічної) форми в циклічну проходить за рахунок зникнення карбонільної і появи нової гідроксильної групи і ще одного асиметричного атома Карбону. Тому в усіх циклічних формах число стереоізомерів подвоюється.

При цьому утворений напівацетальний гідроксил може знаходитися праворуч – записується внизу, і має назву ***α -форми***, або ліворуч – записується вверху і називається ***β -формою***.



α - і β -форми є аномерами

***α -D(+)* глюкопіраноза**

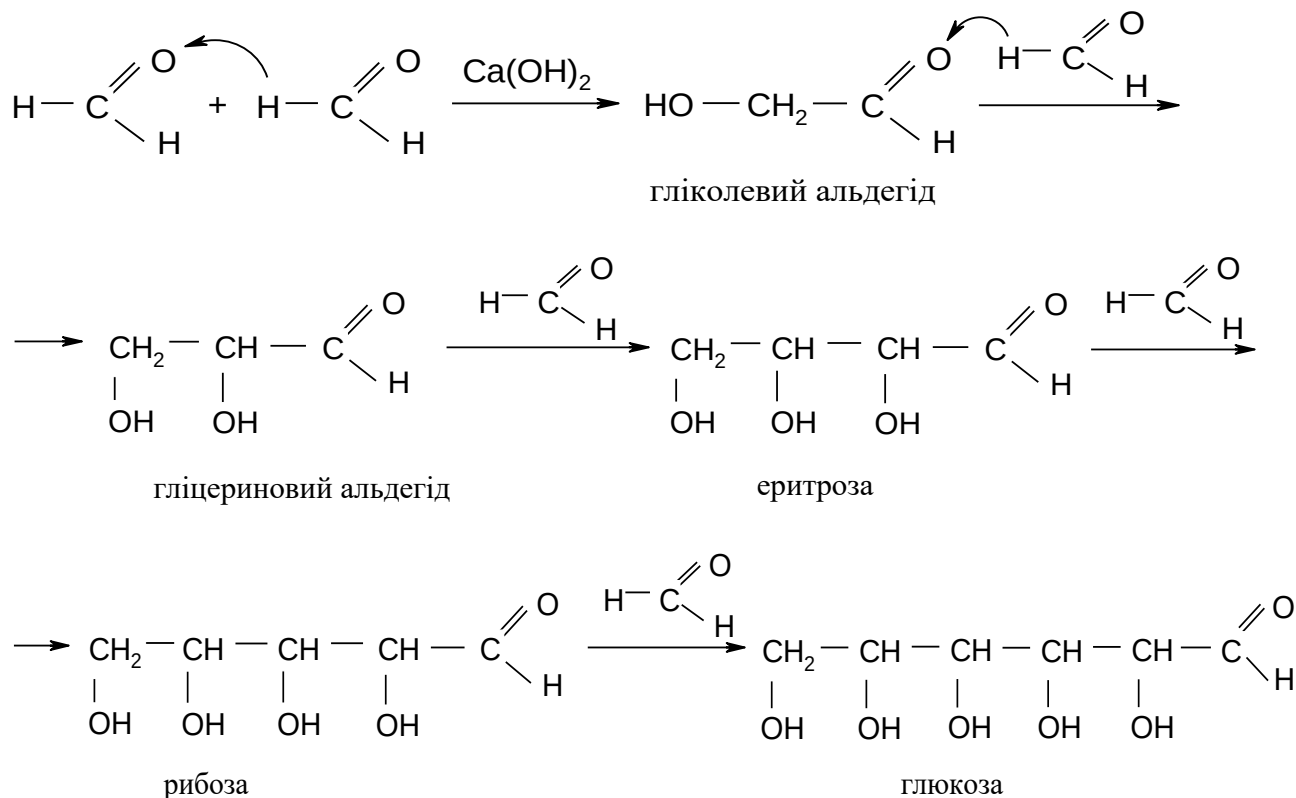
 β -D(+) глюкопіраноза

Обидві речовини є *аномерами* і характерні практично для всіх моносахаридів.

Мутаротація – взаємне перетворення аномерних форм моносахаридів:



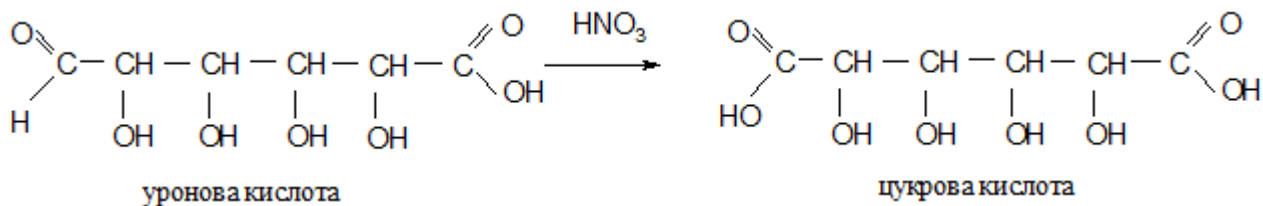
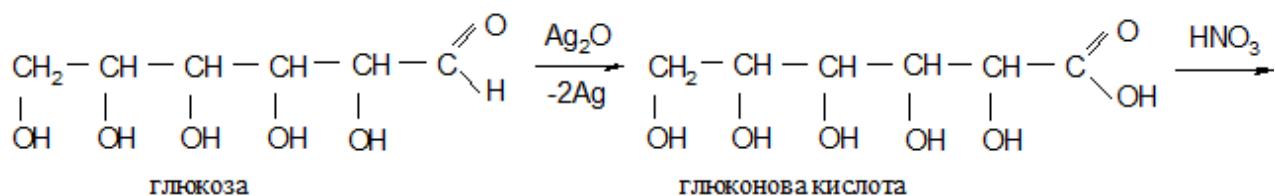
Найбільш вдалим **методом синтезу** альдоз є метод альдольної конденсації формальдегіду за Бутлеровим. При цьому формальдегід пропускають через вапняну воду і одержують різні моносахариди:



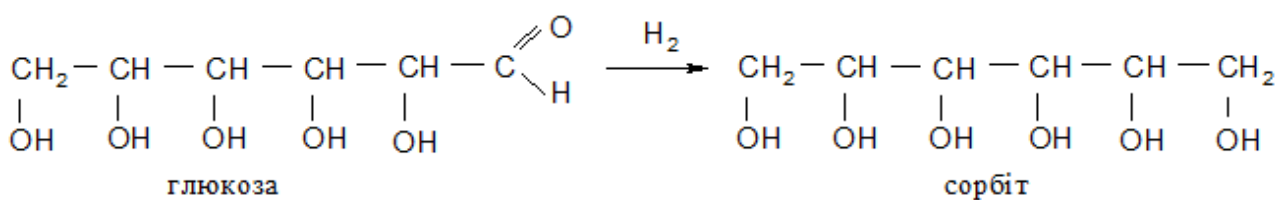
Хімічні властивості моносахаридів зумовлені наявністю в їх молекулах карбонільної і гідроксильної груп.

Реакції карбонільної групи

Реакції окиснення на першому етапі можуть відбуватись з допомогою простих окиснювачів, в якості яких можуть виступати навіть оксиди металів, а в наступних потрібно застосовувати сильні окисники, наприклад нітратну кислоту:

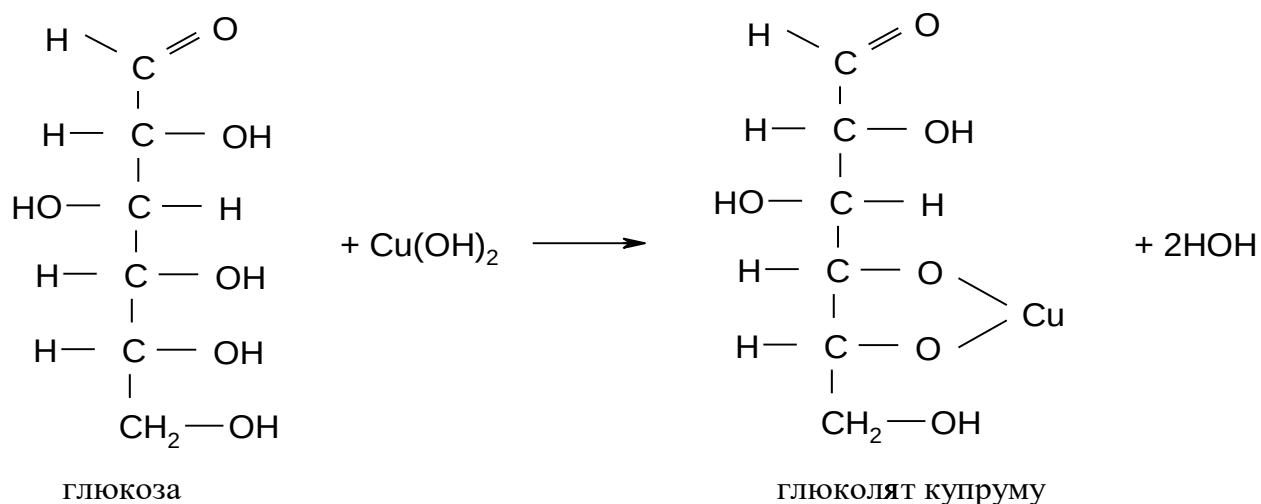


При дії водню відбувається відновлення моносахаридів із утворенням сорбіту:

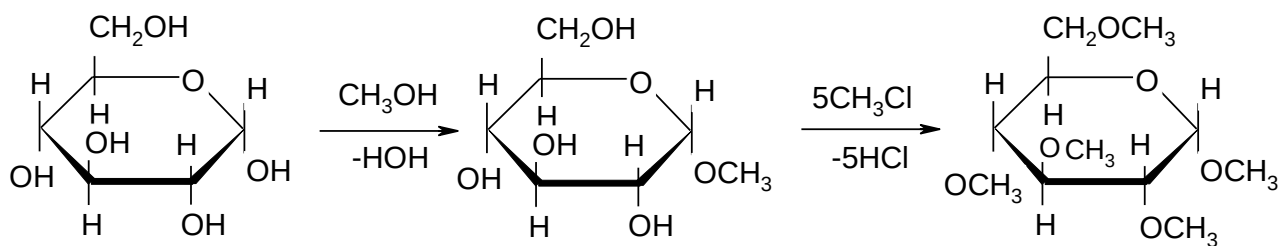


Реакції гідроксильних груп

При взаємодії з гідроксидом Купруму (II) проходить розчинення блакитного осаду з утворенням глюконату Купруму.



При взаємодії з спиртами або галогеналкілами проходить алкілювання і утворення часткових або повних етерів

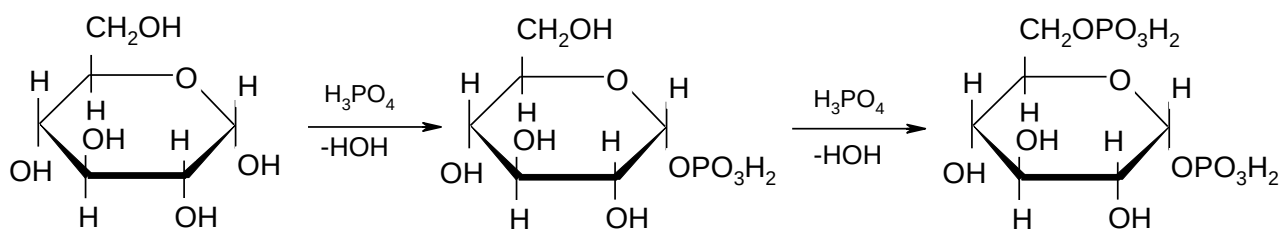


α-D-глюкоза

метил-α-D-глюкопіранозид

пентаметил-α-D-глюкопіранозид

Із фосфатною кислотою аналогічно проходить фосфорилування з утворенням моно- і дифосфорних естерів (фосфатів), що мають особливе значення в реакціях обміну в живих клітинах організмів:



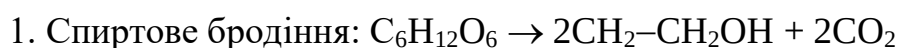
α-D-глюкопіраноза

глюкозо-1-фосфат

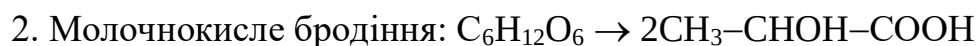
глюкозо-1,6-дифосфат

Бродіння моносахаридів

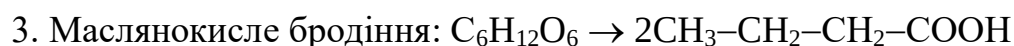
Для моносахаридів розрізняють чотири типи бродіння, що відбувається під впливом певних ферментів



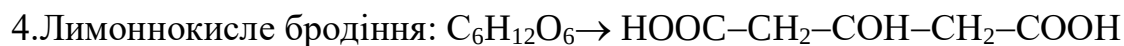
етанол



молочна кислота



масляна кислота

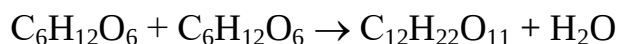


|

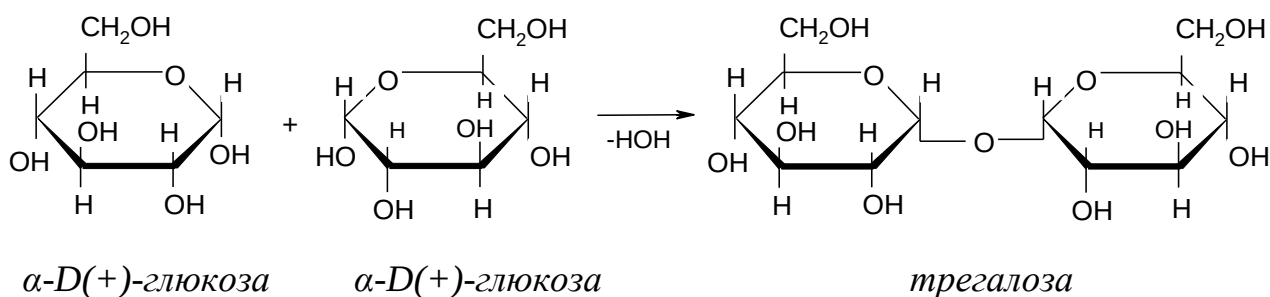
COON

лимонна кислота

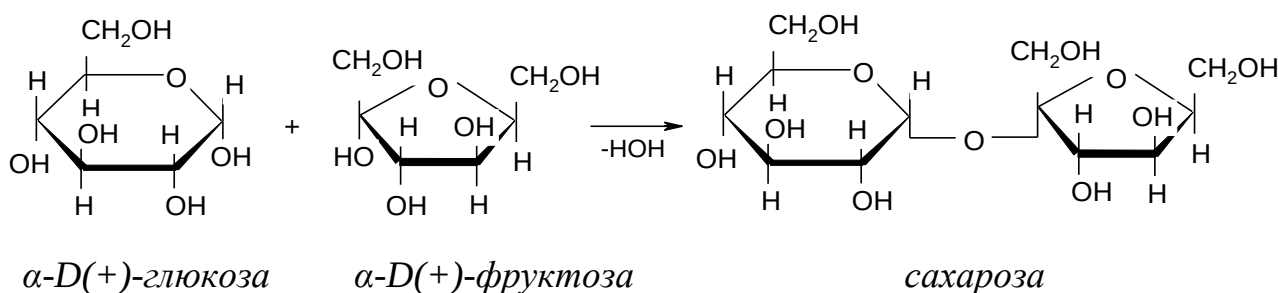
3. Дисахариди утворюються із двох молекул моносахаридів за рахунок відщеплення води і з'єднання залишків етерним зв'язком. Для гексоз це можна зобразити рівнянням:



Тип утворених дисахаридів залежить від того, які моносахариди вступають у взаємодію і за рахунок яких гідроксилів проходить відщеплення води. *Якщо вода відщеплюється від напівацетальних або глікозидних гідроксилів (положення 1-1) двох молекул моносахаридів, то утворюються невідновлюючі дисахариди:*



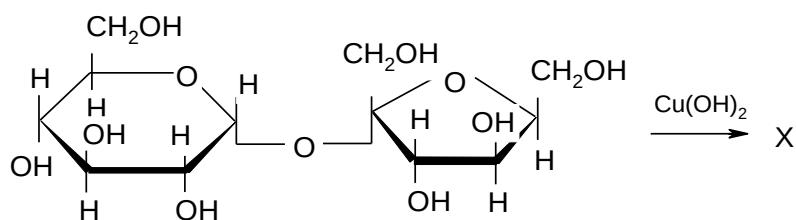
Трегалоза (мікоза або грибний цукор) міститься в грибах, водоростях, лишайниках, в дріжджах, а також в гемолімфі червів і комах.



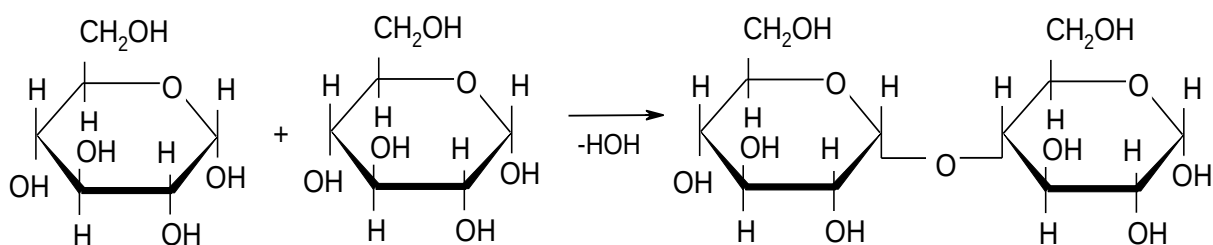
Сахароза (буряковий або тростинний цукор) міститься у всіх зелених рослинах, особливо в коренеплодах цукрового буряка (до 27%), в соку цукрової тростини.

Невідновлюючі властивості виходять із того, що немає можливості переходу у відкриту карбонільну форму і вони не відновлюють метали з їх оксидів. Утворений зв'язок має назву **глікозид-глікозидного**, інколи його називають трегалозним типом зв'язку.

Сахароза за цих умов не дає реакцій на вільну альдегідну групу:



При відщепленні води від глікозидного і глікозного гідроксилів (положення 1-4), тобто, коли залишки моносахаридів з'єднуються **глікозид-глікозним зв'язком**, утворюються **відновлюючі дисахариди**:



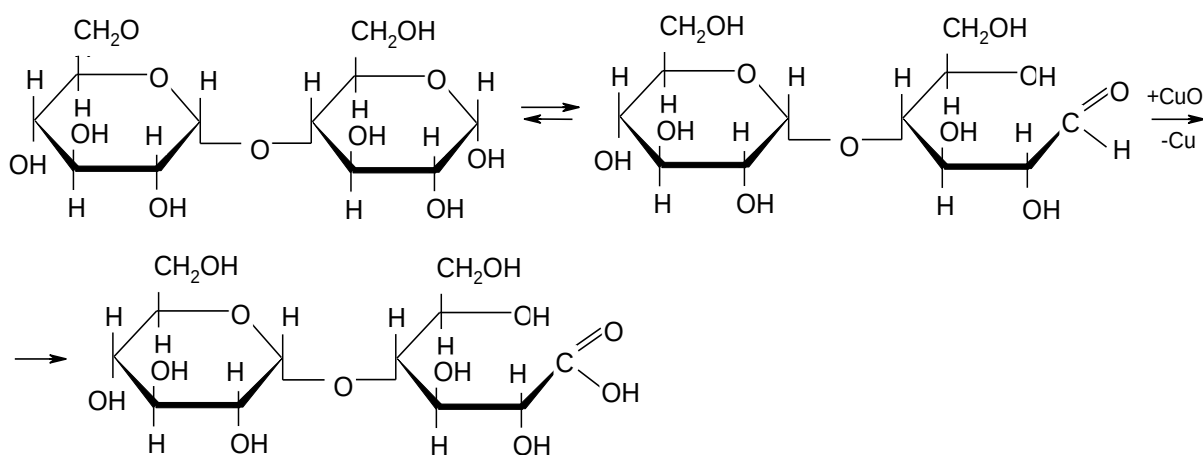
α -D(+)-глюкоза

α -D(+)-глюкоза

мальтоза

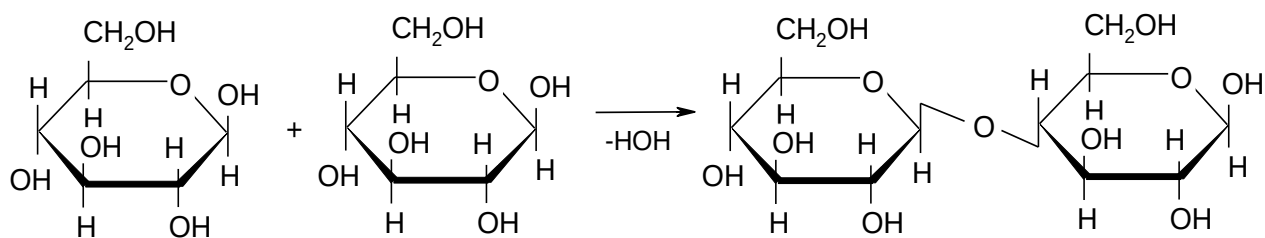
Мальтоза є проміжним продуктом гідролізу крохмалю, глікогену. Багато мальтози є в пророслих зернах ячменю (солоді), жита, пшениці та інших злаків, а також у помідорах і нектарі багатьох рослин.

Відновлюючі властивості мальтози пояснюються можливістю переходу у відкриту карбонільну форму і здатністю відновлювати метали з їх оксидів



мальтоза

β -D(+)-глюкоза у цих умовах дає целобіозу:



β -D(+)-глюкоза

β -D(+)-глюкоза

целобіоза

Целобіоза добре розчиняється у воді, майже не солодка. У вільному стані знайдена в пророслих зернах злаків, кісточках абрикосів, патоці деяких дерев.

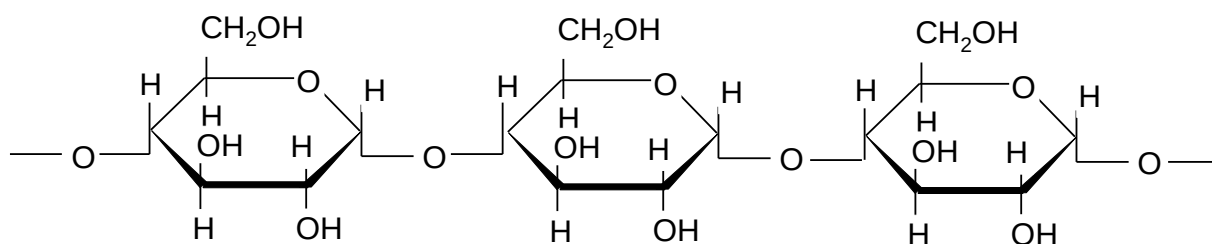
Наявність вільних глікозидів в молекулах мальтози і целобіози надає їм можливість сполучатись іще з однією молекулою глюкози, утворюючи трисахариди, далі тетрасахариди аж до полісахаридів.

4. Термін „полісахариди” вже дає представлення про те, що йдеться про велику кількість моносахаридів (від сотень до десятків тисяч), з’єднаних в одну молекулу по прикладу дисахаридів за рахунок оксигенових мостиків.

По суті, молекули моносахаридів з’єднуються глікозид-глікозними зв’язками, які можна розглядати як поліглікозиди. В утворенні полісахаридів у природі беруть участь пентози і гексози.

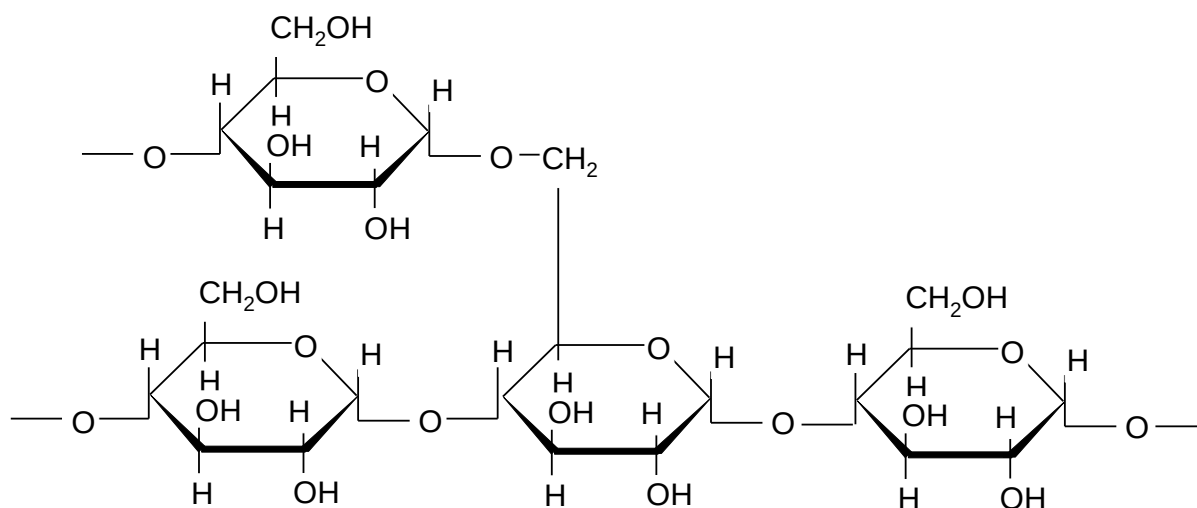
Крохмаль є головною запасною енергетичною речовиною рослин. Полісахариди крохмалю складаються із залишків α -D(+)-глюкози і за рахунок різної будови ланцюга, числом залишків моносахариду і кількості фосфатної кислоти діляться на амілозу (25-30% крохмалю) і амілопектин (70-75%).

Амілоза – це майже нерозгалужені ланцюги, що містять близько 200 залишків α -D(+)-глюкоза з’єднані в положення 1,4 глікозид-глікозними зв’язками:

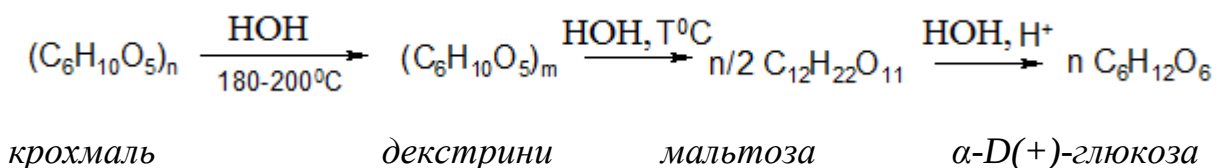


Амілоза містить близько 0,05% фосфатної кислоти, добре розчиняється в гарячій воді, з розчином йоду дає синє забарвлення, легко гідролізується ферментами і кислотами до мальтози і глюкози.

Амілопектин – це молекули з сильно розгалуженим ланцюгом, що містять від 4000 залишків α -D(+)-глюкози з'єднаних в положенні 1,4 і 1,6 глікозид-глікозними зв'язками.



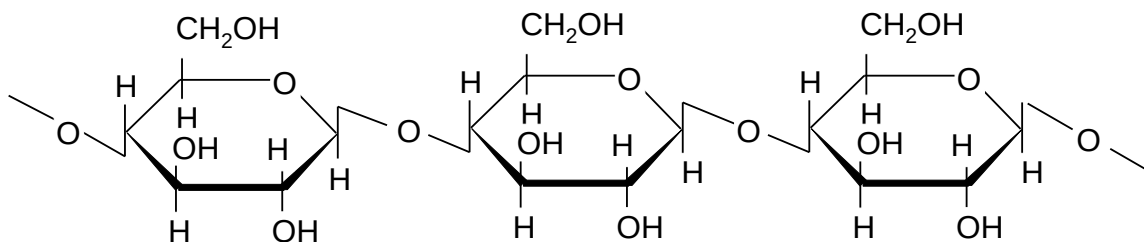
Крохмаль може зазнавати гідролізу під впливом ферментів амілази і мальтази. Кінцевим продуктом гідролізу крохмалю є α -D-глюкоза:



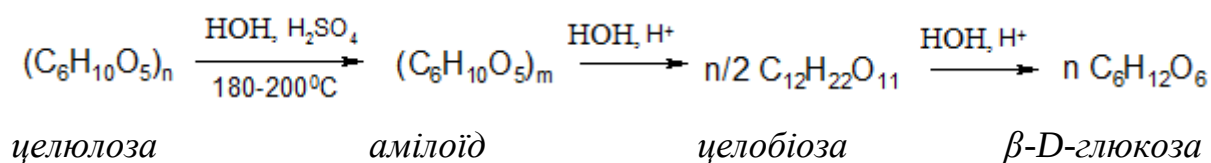
У тваринному і людському організмі глюкоза накопичується у вигляді глікогену, полісахариду, подібного до амілопектину, але з ще більш розгалуженими ланцюгами. Це основна резервна речовина організму людини і тварин. Найбільше глікогену міститься в печінці (2-5%) і м'язах (0,5-2%). Глікоген в організмі людини і тварин синтезується з глюкози і нагромаджується в органах і тканинах, в періоди між прийманням їжі він розщеплюється і постачає організм глюкозою.

Целюлоза (клітковина) є матрицею, на якій в рослині розміщені клітини, тому рослини містять її більше, ніж 50%, бавовникове волокно на 95% складається з целюлози. Молекули целюлози складаються із залишків β -D-

глюкози (6-12 тисяч) з'єднаних в положеннях 1,4 глікозид-глікозними зв'язками:



В цілому ланцюг целюлози має вигляд ниток, що спіралеподібно закручені один за одного і утримується в такому положенні за допомогою водневих зв'язків. Це забезпечує їй особливу механічну міцність. Спеціальних ферментів, які розщеплюють клітковину, організм людини і тварин не виробляє. Целюлоза піддається гідролізу в розчинах концентрованих кислот:



Інулін. Мономером інуліну є фруктоза. Інулін - це резервний полісахарид багатьох родин рослин (фіалкових, складноцвітих, лілійних та ін.). Багато його міститься у бульбах топінамбуру (земляної груші) та жоржин - від 40 до 80% загальної сухої маси. Молекула інуліну побудована із залишків фруктози. Інулін досить легко засвоюється організмом, тому є цінною кормовою речовиною. При цукровому діабеті може застосовуватись як замінник цукру.

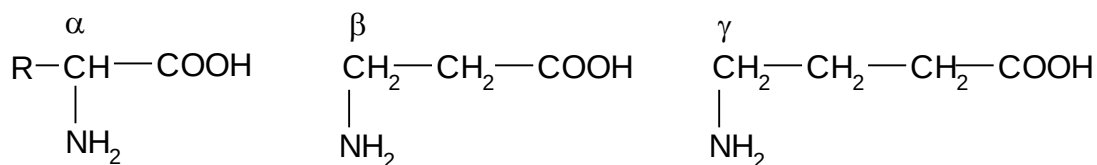
Лекція 14. Амінокислоти. Білки.

План

1. Амінокислоти.
2. Пептиди.
3. Білки.

1. Амінокислоти – похідні карбонових кислот, в радикалі яких один чи кілька атомів Гідрогену заміщені на аміногрупи..

Залежно від розміщення аміногрупи відносно карбоксильної групи розрізняють α , β , γ і т.і. амінокислоти.

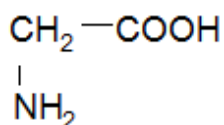


Залежно від кількості аміногруп та карбоксильних груп, наявності інших функціональних груп вони діляться на одноосновні та двоосновні моноамінокислоти, одноосновні діамінокислоти, окси- та сульфурвмісні амінокислоти, ароматичні, гетероциклічні тощо.

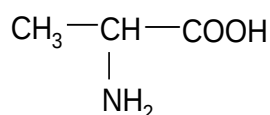
Із α -амінокислот побудовані молекули білків, тому з них амінокислоти можуть бути виділені у чистому вигляді.

Амінокислоти виробляються переважно організмами рослин. Деякі із них можуть утворюватись і в організмах тварин із кислот чи амінокислот, що поступають з кормами, тобто вони є *замінними амінокислотами*. Інші, що не можуть утворюватися в організмах тварин і повинні поступати в готовому вигляді із продуктів харчування, називають *незамінними*.

Найчастіше використовують специфічні, тривіальні назви амінокислот, особливо в біохімічних процесах. Наприклад:



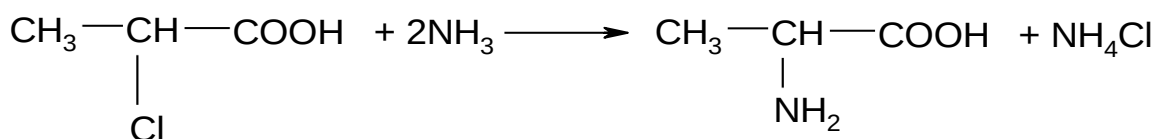
гліцин, тривіальна назва – амінооцтова кислота, а за систематичною номенклатурою – аміноетанова кислота



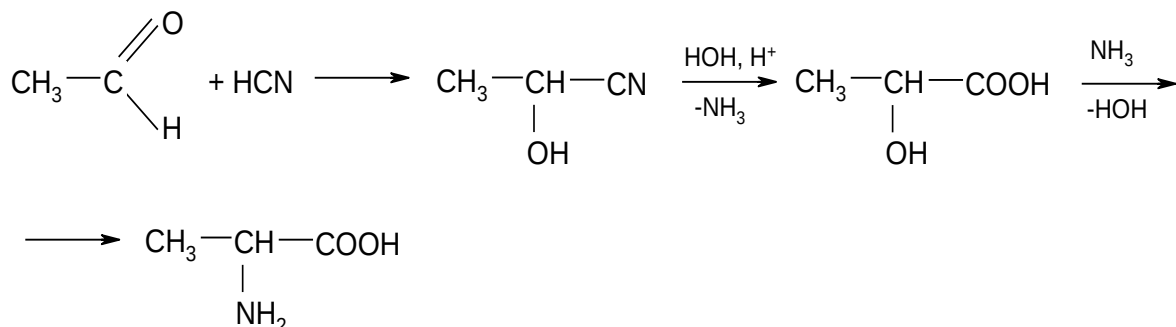
аланін, тривіальна назва – α -амінопропіонова кислота, за систематичною номенклатурою 2-амінопропанова кислота тощо.

Методи добування α -амінокислот

1) Дія аміаку на α -галогензаміщені кислоти

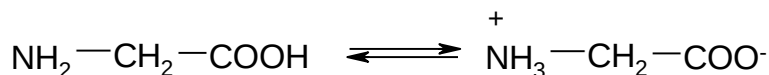


2) Ціангідринний метод

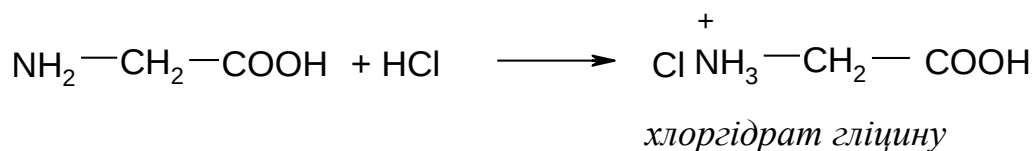
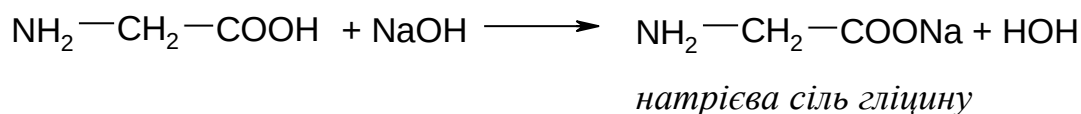


Хімічні властивості

1. При дисоціації у водних розчинах амінокислоти поведуть себе як біполярні іони:

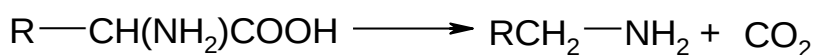


2. Наявність у молекулах амінокислот одночасно основних аміногруп і кислих карбоксильних надає їм **амфотерних властивостей**, що підтверджується взаємодією з кислотами і основами

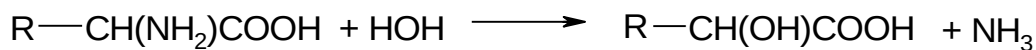


3. За карбоксильною та аміногрупою характерні й інші реакції, які дають кислоти і аміни. Крім того є і реакції, характерні саме для α-амінокислот, що відбуваються безпосередньо в організмах під впливом специфічних ферментів:

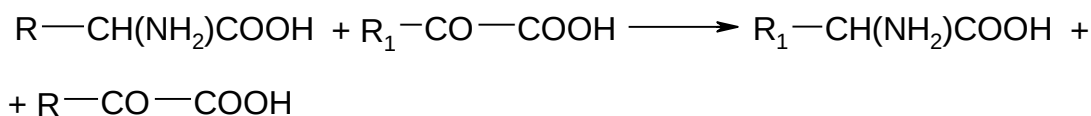
а) Декарбоксилювання амінокислот приводить до утворення амінів, що часто проходить при гнитті білків



б) Дезамінування дає оксигеновмісні кислоти:

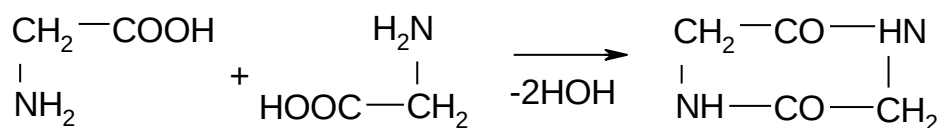


в) Реакції переамінування дають можливості утворювати нові амінокислоти із інших кислот

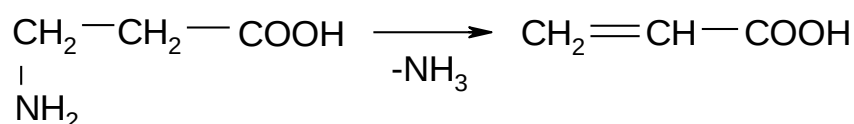


5. Відношення амінокислот до нагрівання:

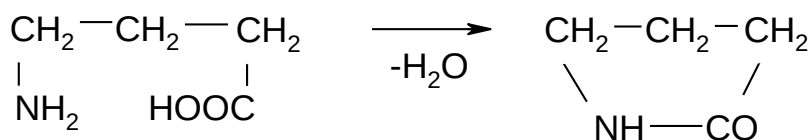
α-амінокислоти утворюють дикетопіперазини



β-амінокислоти утворюють α,β-ненасичені кислоти



γ-, та інші амінокислоти утворюють внутрішні аміді – лактами

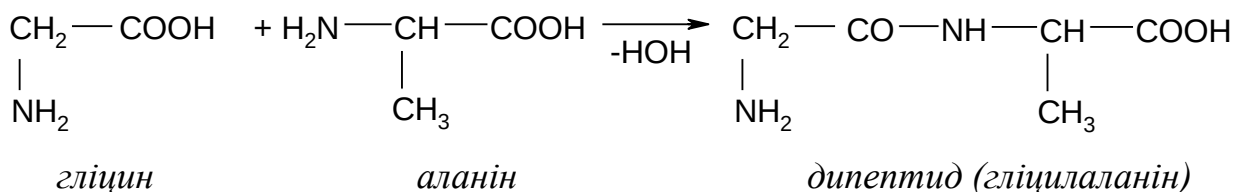


Гліцин (глікоколь, амінооцтова кислота) міститься в желатині (25% від всіх амінокислот), немає його в альбумінах, казеїні. Використовується для синтезу глутатіону, гіпурової кислоти, парних жовчних кислот, пуринових основ.

Аланін (α -амінопропіонова кислота) вперше добутий при гідролізі натурального шовку.

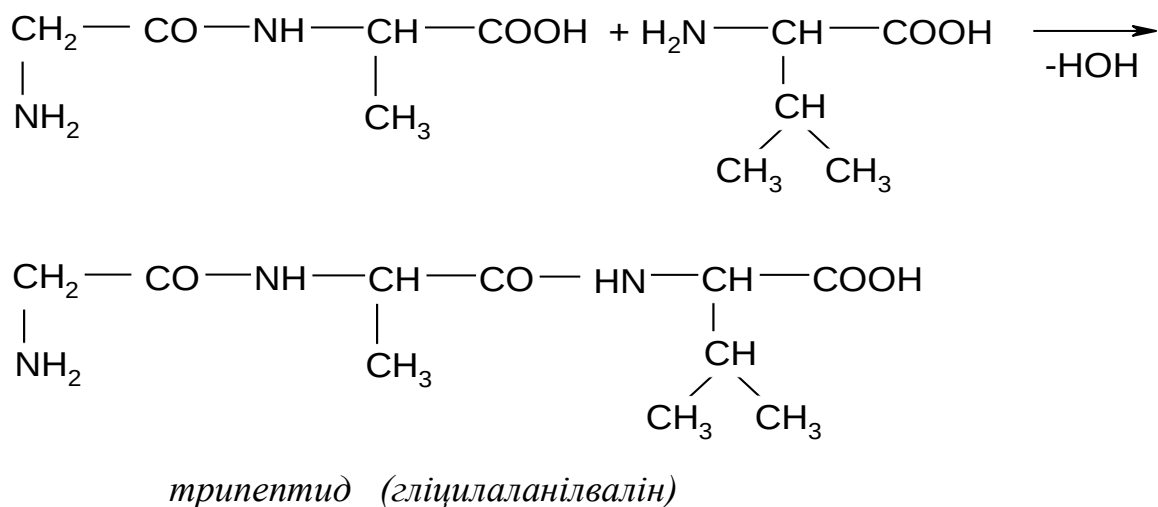
2. Білки (протеїни) - високомолекулярні органічні речовини, побудовані з великої кількості залишків амінокислот. Вони є найбільш важливими в біологічному відношенні і найбільш складними за своєю хімічною структурою сполуками. Білки становлять структурну і функціональну основу усіх живих організмів.

У водних розчинах α -амінокислоти існують у вигляді біполярних іонів. Це дає можливість аміногрупам орієнтуватися відносно карбоксильних груп, з яких вилучається вода. При цьому в залежності від кількості з'єднаних амінокислот утворюються ди-, три-, тетра- і т.д. **пептиди**



Утворені пептиди мають змогу взаємодіяти між собою та з іншими амінокислотами, утворюючи **поліпептиди** (простіх білки або протеїни).

Зв'язок **—CO—NH—** називають **пептидним зв'язком**.



Відомо близько 200 амінокислот, але до складу білків входять біля 20 амінокислот і їх модифікацій, декілька амідів.

Пептиди мають амфотерні та всі інші властивості амінокислот. Під час гідролізу пептиди і поліпептиди розщеплюються до α -амінокислот. Найчастіше проводять кислотний гідроліз у присутності концентрованої HCl і ферментативний у присутності *ферментів* тваринного і мікробного походження *пептидаз*.

3. За низкою характерних властивостей *прості білки або протеїни* поділяють на 7 основних класів:

1. Альбуміни – входять також до складу продуктів харчування рослинного і тваринного походження - молока, яєць, зерна злакових і бобових культур. Молекулярна маса альбумінів 35-70 тис. Альбуміни належать до гідрофільних білків, вони добре розчиняються у воді і розчинах солей. Мають високий вміст лейцину (до 15%), а також значний вміст сірковмісних амінокислот, лізину, аспарагінової і глютамінової кислот і незначний вміст гліцину.

Альбуміни регулюють осмотичні процеси, транспортують ліпіди, регулюють вміст у плазмі крові йонів Ca^{2+} , стероїдних гормонів, триптофану, деяких лікарських препаратів (аспірину, пеніциліну), утворюючи комплекси з цими речовинами.

2. Глобуліни – велика кількість їх в зерні злаків, насінні соняшника, льону, бавовнику та бобових рослин. Не розчиняються у концентрованих розчинах нейтральних солей. Молекулярна маса – до 1,5 млн. Глобуліни містять гліцин, лейцин, валін, лізин, серин, глютамінову кислоту.

Співвідношення між альбумінами і глобулінами (альбуміново-глобуліновий коефіцієнт) в організмі людини і тварин знаходиться у визначених межах, а тому є важливою характеристикою його фізіологічного стану. Для здорового організму він становить 1,7–2,3. При хворобах зменшується

3. Гістони – мають невелику молекулярну масу (від 5000 до 37000). Мають лужний характер завдяки наявності в їх складі діаміномонокарбонових кислот (лізину, аргініну, гістидину). Основна маса гістонів входить до складу хромосом ядер клітин, утворюючи комплексну сполуку з ДНК - нуклеогістон. Гістони відіграють важливу роль у стабілізації структури ДНК, а також у процесах синтезу білків. Містяться гістони в паренхіматозних тканинах, багатих ядрами, печінці, селезінці, нирках, зобній залозі.

4. Протаміни – добре розчиняються у воді і не осаджуються при кип'ятінні. Містяться в складі нуклеопротейдів сперми риб, є в паренхіматозних органах (печінці, селезінці, нирках) та залозах внутрішньої секреції.

5. Проламіни – рослинні білки, входять до складу насіння злакових культур. Їхніми представниками є гліадін (жито, пшениця), гордеїн (ячмінь), зеїн (кукурудза), авенін (овес), оризин (рис). Назва «проламіни» була запропонована у зв'язку з тим, що до їх складу входить значна кількість проліну. Крім проліну, проламіни містять також глютамінову кислоту і незначну кількість інших амінокислот. Характерним є те, що вони зовсім не містять лізину.

6. Протеїноїди – входять до складу тваринних тканин і виконують в основному механічну та опірну функції. Характерним є високий вміст сірковмісних амінокислот. Протеїноїди входять до складу білків волосся, рогів, хрящів, покривних тканин. Усі вони відзначаються високою міцністю і еластичністю. До протеїноїдів належать кератини, колагени, еластини, фіброїни.

7. Глутеліни – важливими кормовими і харчовими білками рослинного походження. До їхнього складу входить велика кількість глютамінової кислоти і лізину. Ці білки погано розчинні у воді і добре розчинні в розбавлених розчинах лугів.

Із простих білків побудовані і складні білки або протеїди. **Протеїди (складні білки)** складаються з простого білка і сполуки небілкової природи – простетичної групи.

До складних білків відносяться:

1. Фосфопротеїди – до їх складу входить фосфатна кислота.

2. Хромопротеїди – складні білки, які побудовані з простого білка і забарвленої простетичної групи. Простетичною групою хромопротеїдів можуть бути похідні ізоалоксазину (флавінові ферменти), каротину (родопсин), порфірину (гемоглобін, міоглобін, гемінові ферменти – каталаза, пероксидаза, цитохромоксидаза). Похідне порфірину, що містить магній, утворює пігмент рослин – хлорофіл, який забезпечує процеси фотосинтезу. Простий білок у хромопротеїдів представлений гістонами.

3. Глікопротеїди – містять залишки оліго- і полісахаридів.

4. Ліпопротеїди – до їх складу входять жири.

5. Нуклеопротейди – це складні білки, які складаються з простих білків і нуклеїнових кислот. Залежно від природи нуклеїнової кислоти нуклеопротейди поділяють на рибонуклеопротейди (РНП) і дезоксирибонуклеопротейди (ДНП). Рибонуклеопротейди містять РНК, знаходяться в основному у цитоплазмі, а дезоксирибонуклеопротейди містять ДНК і знаходяться в ядрі клітин.

Нуклеопротейди належать до складних білків, які виконують досить важливу роль в організмі. Так, з нуклеопротейдами пов'язані процеси росту, розвитку, розмноження, передачі спадкових ознак, біосинтезу білка тощо. Особливо важливе значення в цих процесах мають нуклеїнові кислоти.

Білки в організмі виконують найрізноманітніші функції:

Структурна функція. Білки входять до складу всіх органів і тканин. Людині білки необхідні для утворення стінок судин, формування покривних, м'язевих і сполучних тканин організму, вони становлять основу органічної частини кісткової тканини, хрящів, зв'язок і сухожилок.

Каталітична функція. Білкову природу мають усі ферменти – біологічні каталізатори, що зумовлюють перебіг хімічних реакцій в організмі. Відомо близько 2 тис білків, які ферментативно активні.

Регуляторна функція. Білками або продуктами білкового обміну представлена значна кількість гормонів, які беруть активну участь в регуляції процесів обміну, в процесах росту і розвитку організму.

Транспортна функція. Для нормальної життєдіяльності кожного організму необхідне постійне забезпечення його органів і тканин поживними речовинами. Ці речовини переносяться з током крові сполуками білкової природи. Наприклад, перенесення кисню до тканин, а на зворотному шляху вуглекислого газу до легень здійснюється за допомогою складного білка – гемоглобіну. Транспорт різних груп ліпідів і жиророзчинних вітамінів до різних органів і тканин здійснюється за участю складних білків - ліпопротейдів.

Захисна функція. Антитіла, які утворюються в організмі при несприятливій дії на нього різних факторів (хвороботворних бактерій, вірусів, токсинів), мають

білкову природу. Білок крові фібриноген бере безпосередню участь в процесах зсідання крові, оберігаючи організм від надмірних крововтрат.

Скорочувальна функція. Білки беруть участь в забезпеченні різних форм механічного руху – скороченні і розслабленні м'язів, роботі внутрішніх органів.

Енергетична функція. Білки, як і вуглеводи і ліпіди, є також важливим джерелом енергії для організму. Так, при розщепленні 1 г білків організм отримує 4,1 ккал або 17,18 кДж енергії. За рахунок білків організм людини отримує 10-15% енергії.

Джерело води. При окисненні 100 г білків вивільняється 41,3 г H_2O .

Дихальна функція. Такі складні білки як гемоглобін і міоглобін забезпечують організм киснем. Велика кількість міоглобіну міститься у м'язах тварин, які живуть у воді (кити, тюлені).

Створення онкотичного тиску. Онкотичний тиск - це тиск, який створюють білки крові (15-17 мм.рт.ст.). Він відіграє важливу роль в процесах транс капілярного обміну речовин, забезпечує утримання води в крові.

Хімічні властивості

Для виявлення білка існує декілька якісних реакцій:

а) біуретова реакція – з солями міді і лугами білки дають фіолетове забарвлення,

б) ксантопротеїнова реакція – з нітратною кислотою білки дають жовте забарвлення, яке в аміаку переходить в жовтогаряче,

в) реакція Міллона – з розчином гідраргірум нітрату в присутності нітратної кислоти білки дають червоне забарвлення.

г) нінгідрінова проба – з нінгідрином білки дають фіолетове забарвлення.

Білки мають здатність коагулюватись. Коагуляція є зворотня і незворотня. Останню ще називають денатурацією. *Денатурація* – це коагуляція, при якій білок втрачає всі свої фізичні, хімічні і біологічні властивості (рис.).

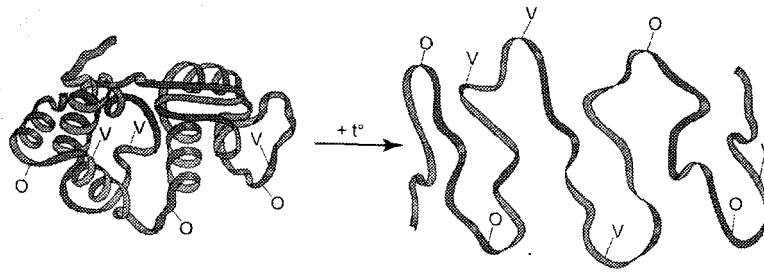
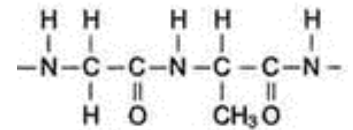


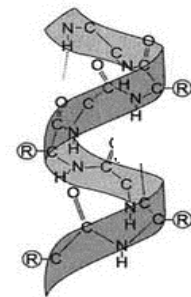
Рис. Схематичне зображення механізму денатурації

Білкам притаманна складна будова молекул, а тому розрізняють чотири рівні структурної організації білкової молекули.

Первинна структура молекули білка визначається кількістю амінокислотних залишків та послідовністю їх з'єднання пептидними зв'язками. Первинна структура строго специфікована для кожного виду організму.



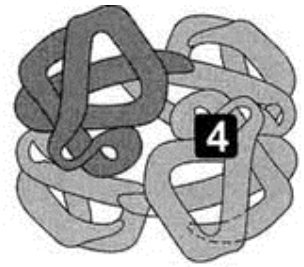
Вторинна структура молекули це упорядковане розміщення у просторі різних частин молекули поліпептидного ланцюга у вигляді спіралі чи складчастої форми, що утворюється за рахунок водневого зв'язку, що утворюють групи $-NH-$ і $-CO-$.



Третинна структура білка – це формування просторової конфігурації молекули за рахунок різних зв'язків між боковими відгалуженнями поліпептидних зв'язків, в тому числі і дисульфідних. Спіраль поліпептиду може згортатись, утворюючи глобулу, або формувати витягнуту структуру фібрилу. Така третинна структура білка є його біологічно активною формою, що має індивідуальну специфічність.



Четвертинна структура – це асоційовані субодиниці білкових молекул, або глобул, що з'єднані в єдиний комплекс за допомогою гідрофобних взаємодій, сольових мостиків і водневих зв'язків. Наприклад, молекула гемоглобіну складається із 4-х поліпептидів.



Лекція 15. Ферменти

План

1. Класифікація ферментів, їх властивості
2. Фактори, що впливають на кінетику ферментативних реакцій
3. Основні біохімічні перетворення у харчових технологіях
4. Ферментні препарати, їх характеристика

1. Ферменти – це біологічні каталізатори білкової природи. Вони значно перевищують швидкість хімічних реакцій. Вступаючи в біохімічні реакції, ферменти не витрачаються і не зазнають незворотних змін.

Ферментативну реакцію можна представити таким рівнянням:



де E - фермент, S - субстрат, ES - фермент-субстратний комплекс, P - продукт реакції.

Ферменти як білкові речовини часто зв'язані з небілковим компонентом коферментом, який бере участь у дії ферменту. Коферментом можуть бути вітаміни, їх похідні та інші речовини.

Таблиця

Класифікація ферментів

Клас	Назва класу	Реакції, що каталізуються
1	Оксидоредуктази	Окисно-відновні реакції (приєднання O ₂ , відщеплення та перенесення H ₂)
2	Трансферази	Перенесення атомних груп з однієї сполуки на іншу
3	Гідролази	Реакції гідролізу
4	Ліази	Реакції негідролітичного відщеплення або приєднання груп по місцю подвійного зв'язку
5	Ізомерази	Реакції ізомерації

Біохімічні процеси, що мають місце під час зберігання сировини та під час перебігу технологічних процесів, пов'язані з дією природних, власних ферментів

харчової сировини, ферментів мікроорганізмів, а також ферментів, які вносяться у напівфабрикати у вигляді ферментних препаратів.

Особливості ферментів порівняно з неорганічними каталізаторами:

1. Вони значно підвищують швидкість реакцій, що каталізуються;
2. Дія ферментів є специфічною, тобто, вони каталізують лише певні реакції і можуть діяти на один субстрат, на групу споріднених субстратів, або на певні зв'язки, або на певні стереохімічні форми субстратів;
3. Ферменти як біологічні каталізатори є лабільними, тобто вони змінюють свою активність під впливом рН середовища, температури, вологості, присутності активаторів чи інгібіторів.

2. Швидкість реакції залежить від:

1. Концентрації субстрату. Максимальна швидкість ферментативної реакції спостерігається при такій концентрації субстрату, коли всі активні центри ферменту насичені субстратом і перейшли в комплекс ES. Тобто, до певної межі збільшення концентрації субстрату сприяє зростанню швидкості реакції, а подальше збільшення концентрації не впливає на кількість продуктів реакції. При дуже високих концентраціях субстрат може навіть виконувати роль інгібітора.

2. Концентрації ферменту. Вона має суттєвий вплив на швидкість ферментативних реакцій. У разі насиченої концентрації субстрату, при якій $V_{\text{тах}}$, початкова швидкість ферментативної реакції залежить від концентрації ферменту. Тобто, у разі надлишку субстрату швидкість тим вища, чим вища концентрація ферменту.

3. Природи субстрату та його атакованості. Атакованістю називають піддатливість субстрату до дії ферменту. Вона залежить від структури, розмірів молекули тощо. Наприклад, атакованість крохмалю амілазами залежить від розміру крохмальних зерен (чим він менший, тим більша атакованість, оскільки більша площа контакту субстрату і ферменту), від механічної зруйнованості (механічно пошкоджені крохмальні зерна мають вищу атакованість),

клейстеризований крохмаль має вищу атакованість. Атакованість білка залежить від щільності білкової молекули, наявності NH груп - чим їх більше, тим значніша атакованість.

4. Найбільш суттєвий вплив на активність ферментів має температура і рН середовища.

З підвищенням температури активність ферменту збільшується, досягає максимуму, а потім знижується. Оптимальна температура для більшості ферментів 40-50°C. Зниження активності ферментів при високій температурі є наслідком денатурації білка. Проте є термофільні ферменти, які мають значно вищий температурний оптимум і зберігають деяку активність навіть при нагріванні вище 100°C (наприклад, α -амілаза). Кожний фермент проявляє свою активність при різних межах рН. Деякі ферменти мають найбільшу активність у кислому середовищі, інші - у нейтральному чи лужному.

5. Швидкість ферментативних реакцій залежить від присутності активаторів. Цистеїн, глутатіон, які містять сульфгідрильні групи, є активаторами ферментів. Активуюча дія їх ґрунтується на тому, що вони відновлюють ди-сульфідні групи ферменту в сульфгідрильні, які є необхідними для відновлення ферментативної активності. При цьому самі активатори окислюються.

Інгібіторами ферментів можуть бути солі важких металів, трихлороцтова кислота тощо.

3. Під час зберігання сировини гідролітичні процеси можуть викликати покращення якості або псування в залежності від умов зберігання. Наприклад, при зберіганні зимових сортів яблук, груш відбувається покращення їх смаку. Це пов'язано з гідролізом крохмалю та з накопиченням цукрів, гідролізом пектинових речовин. Псування зерна відбувається при проростанні. Під час проростання ферменти активізуються, оскільки вони переходять із зв'язаного стану у вільний стан.

1) Ферментативний гідроліз білків здійснюється під дією протеаз, ферментів, які каталізують розрив пептидних зв'язків. Протеази поділяються на:

- пептидази, які діють на пептидні зв'язки поліпептидів, гідролізуючи їх з утворенням амінокислот (екзопептидази);

- протеїнази (папаїн, пепсин, трипсин), які діють на пептидні зв'язки білків, при цьому вони розщеплюють молекули білка на більш дрібні фрагменти, тобто під дією протеїназ відбувається лише деструкція білкової молекули (ендопептидази).

Вважається, що екзопептидази не можуть гідролізувати в середині молекули, а діють з карбоксильного чи з амінного кінця білкової молекули, відщеплюючи послідовно по одній молекулі амінокислоти.

Найбільшої уваги заслуговують нейтральні протеїнази, оскільки вони в декілька разів активніші кислих протеїназ і в умовах тіста суттєво впливають на білки клейковини. У дозрілому зерні пшениці нейтральні протеїнази та їх білкові інгібітори утворюють неактивний комплекс, зв'язаний з клейковиною. Співвідношення активності протеїназ у зерні та їх інгібіторів визначає стабільність білкового комплексу, його поведінку під час тістоприготування. До активаторів кислих протеїназ відносяться глутатіон та цистеїн, але нейтральні протеїнази не активуються глутатіоном та цистеїном. Нейтральні протеїнази знижують свою активність в присутності хлориду натрію, фенольних сполук, меланоїдинів.

У залежності від активності протеїназ і стану клейковинного комплексу можна змінювати кількість та стадію внесення солі і цим самим впливати на активність протеолізу. Наприклад, під час перероблення борошна зі слабого клейковиною її треба вносити якомога раніше наприклад, сіль в опару і в трохи більшій кількості, а у разі надмірно міцної клейковини сіль потрібно вносити на більш пізніх стадіях.

Ферментативний гідроліз білків має важливе значення в інших харчових технологіях.

Пепсин (кисла протеїназа) використовується для одержання казеїну молока і для розчинення білкової мутності у вині.

Реннін (схожий на пепсин) міститься в соці четвертого відділу шлунка телят, являє собою дуже потужну протеїназу.

Поряд з рослинними та тваринними протеазами у харчових технологіях широко застосовуються протеази мікробного походження (грибні та бактеріальні).

2) Ферментативний гідроліз крохмалю відбувається під дією амілолітичних ферментів α - і β -амілази, глюкоамілази та деяких інших.

α -амілаза є ендоамілазою, тобто вона може розривати внутрішньо молекулярні зв'язки в будь-якому місці. Діючи на крохмалеві зерна, α -амілаза ніби розщеплює зерно, утворює на поверхні канали і бороздки. Клейстеризований крохмаль гідролується з утворенням низькомолекулярних незабарвлюваних йодом декстринів, які дуже повільно гідролізуються α -амілазою до мальтози і глюкози.

Ферментативний гідроліз крохмалю має місце під час виготовлення пива та спирту.

3) Ферментативний гідроліз некрохмальних полісахаридів (целюлози, геміцелюлози, пектинів) здійснюється під дією ферментів целюлолітичного, геміцелюлолітичного і пектолітичного комплексів). Наприклад, у виробництві соків і у виноробстві - для освітлення та поліпшення умов фільтрування.

Пектинестераза гідролізує складноєфірні зв'язки в молекулі розчинного пектину, в результаті чого утворюється галактуронова кислота і метиловий спирт.

Це призводить до зниження драглеутворюючої здатності пектину і супроводжується зниженням в'язкості. На цьому ґрунтується застосування пектин-естерази для освітлення плодкових соків і вина.

4) Гідроліз сахарози у харчових технологіях може здійснюватись при нагріванні в присутності невеликої кількості кислот, зокрема, соляної. При

цьому утворюється редукувальні цукри-глюкоза і фруктоза, які можуть приймати участь у процесах карамелізації, меланоїдиноутворення. В кондитерському виробництві використовується інвертний сироп, який готують шляхом кислотної інверсії розчину сахарози з концентрацією СР понад 80% і температурі близько 100°C, після чого кислоту нейтралізують розчином харчової соди NaHCO_3 . Інвертний сироп використовують при виробництві карамелі, мармеладу, як антикристалізатор замість патоки. Інвертний сироп крім глюкози і фруктози містить невелику кількість негідролізованої сахарози, а також продукти розкладу та конденсації сахарів, зокрема, забарвлюючі речовини. Інвертний сироп має високу гігроскопічність, що негативно впливає на якість карамелі.

Ферментативний гідроліз сахарози під дією фермента β -фруктофуранозидози (сахарази) має місце під час приготування тіста, під час виробництва вин: (сахароза гідролізується з утворенням зброджуваних цукрів глюкози і фруктози. Інвертний сироп, який використовується при виробництві безалкогольних напоїв, готують ферментативним способом.

5) Гідроліз триацилгліцеринів відбувається під дією ферменту ліпази, при цьому утворюються гліцерин і жирні кислоти. Реакція гідролізу широко застосовується в техніці для отримання жирних кислот, гліцерину, моно- і диацил- гліцеринів. З іншого боку, негативне значення полягає у псуванні та зниженні якості продуктів, що містять ліпіди (жирів, зерна, круп, борошна). Швидкість реакції зростає при збільшенні вологості. Швидкість і глибина гідролізу олій характеризується кислотним числом.

6) Фермент поліфенолоксидаза (тирозиназа, фенолаза, катехолаза, О-дифенолоксидаза) каталізує окиснення моно- ди- та поліфенолів. З дією цього ферменту пов'язано утворення темнозабарвлених сполук - меланінів - під час окиснення киснем повітря амінокислоти тирозину. Потемніння зрізів картоплі, яблук, грибів, персиків та інших рослинних тканин практично завжди повністю залежить від дії поліфенолоксидази. У харчовій промисловості основний інтерес

до цього ферменту зосереджений на запобіганні цього потемніння, особливо під час сушіння плодів та овочів за допомогою:

- бланшування - теплова інактивація ферменту,
- додавання інгібіторів (гідросульфїту натрію, сірчистого ангїдريدу, хлориду натрію,
- зв'язування субстрату метилуванням.

Небажаним є також потемніння макаронних виробів під час сушіння, а також м'якушки хлібобулочних виробів з пшеничного борошна вищого та першого сортів. Інгібіторами тирозинази в тісті є кухонна сіль, аскорбінова кислота і поліпшувачі окисної дії, наприклад, йодат калію. Активність цього ферменту знижується у разі збільшення кислотності середовища, тому доцільним є використання молочної сироватки.

Позитивний вплив дії поліфенолоксидази відмічається лише у виробництві чаю - під час ферментації відбувається окиснення дубильних речовин чаю з утворенням темнозабарвлених і водночас ароматичних сполук.

4. Ферменти містяться в рослинній та тваринній сировині та вносяться у напівфабрикати з цією сировиною. Крім того, ферменти містяться у мікроорганізмах, а також вносяться у вигляді ферментних препаратів (ФП).

Ферменти викликають перетворення під час зберігання сировини та під час перебігу технологічних процесів. Ферменти мікроорганізмів мають позитивне значення в харчових технологіях, оскільки приймають участь в різноманітних процесах бродіння, але й можуть викликати псування харчових продуктів (гниття, пліснявіння або небажане бродіння).

Мікроорганізми також використовуються для отримання ферментних препаратів. Суть технології ферментних препаратів полягає в отриманні біомаси мікроорганізмів, яка використовується для виділення даного ферменту. Для цього використовують плісняві гриби, бактерії, дріжджі. Так, α -амілазу отримують з плісневих грибів (*Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae* та інші), з бактерій (*Bacillus subtilis*), глюкоамілазу та пектолїтичні ферменти - з грибів

Aspergillus awamori, протеїнази - з бактерій і грибів, що відносяться до родів *Bacillus*, *Aspergillus*, *Penicillium* та ін.

До останнього часу у харчових технологіях використовували лише ферментні препарати вільних ферментів. Недоліки їх є невеликий термін використання - один виробничий цикл. Проте досягнення ензимології дозволили створити теоретичну базу для виробництва ферментів пролонгованої дії - іммобілізованих ферментів або фіксованих чи зв'язаних ферментних препаратів. Суть технології іммобілізації ферментів полягає в приєднанні їх до інертної матриці. Як правило, це нерозчинний полімерний носій, наприклад, целюлоза, поліакриламід і т.п.

Іммобілізовані ферментні препарати поки що не набули широкого використання в промисловості і застосовуються для розділення D- та L-амінокислот; для отримання сиропів з високим вмістом фруктози, у виробництві сирів та стабілізаторів молока.

Лекція 16. Вітаміни

План

1. Терміни, поняття та класифікація вітамінів
2. Фізіологічна роль, потреби та джерела вітамінів
3. Вітаміноподібні сполуки
4. Вплив технологічної обробки на збереженість вітамінів
5. Вітамінізація продуктів харчування

1. Вітаміни - низькомолекулярні органічні сполуки різної хімічної природи, які є біорегуляторами процесів, що протікають у живому організмі:

- забезпечення ферментативного каталізу;
- забезпечення нормального обміну речовин, підтримання гомеостазу;
- забезпечення біохімічних функцій організму.

Організм людини і тварини не синтезує вітаміни чи виробляє їх в недостатній кількості і тому вони повинні поступати з їжею в якості

обов'язкових компонентів. Потреби у вітамінах коливаються від декількох мікрограмів до декількох десятків міліграмів на день.

На відміну від інших незамінних харчових речовин (незамінні амінокислоти, ПНЖК) вітаміни не служать пластичним матеріалом чи джерелом енергії. В обміні речовин вони переважно виступають як учасники біокаталі за (в якості коферменту) і регуляції окремих біохімічних і фізіологічних процесів.

Недостатнє вживання вітамінів неминуче приводить до порушення залежних від них ферментативних процесів і фізіологічних функцій.

За своєю функціональною роллю і механізмом дії вітаміни можуть бути розділені на три групи.

До першої багаточисельної групи входять вітаміни які функціонують в якості коферментів, їх ще називають ензимовітамінами. До цієї групи відносять: тіамін (В₁, коферментна форма тіаміндіфосфат), рибофлавін (В₂, входить до складу ФМН, ФАД), вітамін В₆ (піридоксальфосфат), вітамін В₁₂ (коферментні форми – метилкобаламін; дезоксиаденозилкобаламін), фолієва кислота В_с (тетрагідрофолат), пантотенова кислота В₃(коензим А), ніацин В₅ (НАД і НАДФ), біотин і вітамін К.

До другої групи відносяться вітаміни - прогормони, активні форми яких мають гормональну активність. До них відносяться вітаміни А, гормональна форма якого є ретиноева кислота, і Д, який функціонує як гормон в формі 1,25 - диоксिवітаміна Д.

До третьої групи відносяться вітаміни антиоксиданти: аскорбінова кислота, вітамін Є, каротиноїди: Р - каротин, лікопін, лютеїн і інш.

Відсутність чи нестача в організмі вітамінів викликає хвороби недостатності: гіповітамінози (хвороби в результаті тривалої нестачі) і авітамінози (хвороби в результаті відсутності чи різко вираженого глибокого дефіциту вітамінів).

Нестачу одного вітаміну відносять до моногіповітамінозів, а декількох полігіповітамінозів. При гіповітамінозах з'являється стомлюваність, втрата апетиту, роздратованість, нестійкість до хвороб, кровоточивість ясен.

При авітамінозах з'являються хвороби, що визвані значним дефіцитом вітамінів (цинга, бері-бері, шершава шкіра).

Основна причина нестачі вітамінів в організмі людини: недостатнє їх поступання з їжею; пригніченість кишкової мікрофлори, яка продукує деякі вітаміни; порушення асиміляції вітамінів; підвищені потреби у вітамінах, пов'язані з особливостями фізіологічного стану організму чи інтенсивним фізичним навантаженням, особливими кліматичними умовами; природжені генетично обумовлені порушення обміну і функцій вітамінів.

При вживанні вітамінів у кількостях які значно перевищують фізіологічні норми, можуть розвиватися гіпервітамінози. Це особливо характерно для жиророзчинних вітамінів.

Так як хімічна природа вітамінів була відкрита після встановлення їх біологічної ролі, їх умовно позначили буквами латинського алфавіту (А, В, С, Д і т.д.).

По розчинності вітаміни можуть бути розділені на дві групи: водорозчинні і жиророзчинні. Одиниці виміру такі: міліграми ($1 \text{ мг} = 10^{-3} \text{ г}$); мікрограми ($1 \text{ мкг} = 0,01 \text{ мг} = 10^{-6} \text{ г}$) на 1 г продукту, або міліграми вітамінів на 100 г продукту, мікрограми вітамінів на 100 г продукту.

4. Фізіологічна роль, потреби та джерела вітамінів

Вітамін	Фізіологічна роль	Добова потреба	Сировина (продукти) - джерела вітамінів
Жиророзчинні			
А (ретинол)	антиоксидант, забезпечує нормальний ріст, зір, у тому числі нічний	1...1,5 мг, у т.ч. 13 - ретинол, 23 - каротиноїди	печінка (особливо морських тварин), масло вершкове, сир, яєчний жовток, риб'ячий жир
β - каротин	провітамін А, протипухлинний фактор	0,7... 1,0 мг	щавель, гарбуз вітамінний, морква, обліпихова олія
Д(кальциферол)	необхідний для нормального всмоктування кальцію, забезпечує цілісність	10 мкг (надмірні)	зародки зернових, пивні дріжджі, риб'ячий жир, ікра, червона риба, яйця,

	скелетної структури, нестача віт. Д викликає рахіт	دوزи токсичні!)	яловичина печінка, масло вершкове, вершки, сметана, провітамін Д міститься у білокачанній капусті, моркві
Е (токоферолі, відомо 8 форм)	антиоксидант, нестача призводить до розвитку атеросклерозу, гепатитів, пухлин, ушкодження м'язів, у т.ч. серцевого	8...10 мг	рослинні олії, особливо соєва, зародки злакових, зелені овочі, горіхи
К (філохінони)	коагуляція (скипання, згортання) крові. Нестачі практично не буває, її можуть викликати лише хвороби кишечника, печінки, жовчовивідних шляхів	0,2...0,3 мг	зелене листя шпинату, салату, капусти, кропиви, гарбуз, томати, свиняча печінка, частково може синтезуватися бактеріальною флорою у кишечнику
Водорозчинні			
Ві (тіамін)	участь в обміні вуглеводів (піровиноградної кислоти), нестача спостерігається у хворих на алкоголізм або при надмірному вживанні риби	0,6 мг/1000 ккал 1,7 мг	зернові і бобові разом із зародком (особливо - бобові), хліб із борошна великих виходів, пивні дріжджі, печінка
В ₂ (рибофлавін)	це активна група окислювально-відновлювальних ферментів, що бере участь в обміні білків, жирів і вуглеводів; при нестачі погіршується використання білків, розвивається анемія, дерматити, стоматити, тріщини у кутах рота; це фактор росту, сприяє покращенню зору.	0,8...2,0 мг/1000 ккал, але потреба зростає при вживанні переважно вуглеводної їжі	яйця, печінка, гречка, овес, пророслі зерна, хліб, молоко, молочні продукти
В ₃ (пантотенова кислота)	відповідає за нормальну діяльність нервової системи, щитовидної залози, надниркових залоз, при нестачі розвиваються дерматити, психози.	5...10 мг	пивні дріжджі, яйця, пророслі зерна

РР (нікотинова кислота)	забезпечує нормальне клітинне дихання, роботу органів травлення, печінки. Нестача спостерігається при харчуванні кукурудзою (віт. РР у зв'язаній формі) і при нестачі у раціоні триптофану.	20 мг/1000 ккал	крупя, хліб з борошна високих виходів, горіхи, субпродукти, риба, пивні дріжджі, пророслі зерна
В ₆ (піридоксин)	амінокислотний обмін, бере участь у кровотворенні, сприяє підвищенню кислотності шлунка. При нестачі спостерігаються дерматити, депресії, анемія, зниження імунітету	2,5...3,0 мг	пивні дріжджі, печінка, м'який сир, картопля, гречка, горох, капуста, гранат
Н (біотин)	має захисні властивості, сприяє виведенню з організму солей важких металів, бере участь у жировому обміні, має інсуліноподібну активність. Частково синтезується кишковою мікрофлорою	0,15-0,3 мг;	печінка, яйця, бобові, овес, дріжджі
В ₉ (фолієва кислота)	регулює формулу крові, дуже важлива для повноцінного розвитку плоду, росту і розвитку дітей	200 - 400 мкг 400 - 600 мкг - при вагітності	листова зелень, бобові, пивні дріжджі, печінка тріски
Ві ₁₂ (ціанкобламін)	впливає на формулу крові, ростовий фактор для дітей. Нестача викликає порушення нервової системи, органів травлення, анемії	3...4 мкг	у рослинах немає, лише в продуктах тваринного походження: печінка, риба, нежирний м'який сир, яйця, м'ясо
Р (біофлавоноїди) рутин	нараховують близько 500 форм, усі вони мають рослинне походження. Сприяє накопиченню в організмі вітаміну С, підвищує його активність. Нестача викликає кровоточивість ясен, крововиливи дрібних судин, капілярів	25 мг	ті самі продукти, що містять віт. С
С (аскорбінова кислота)	різноманітні біохімічні функції: регенерація тканин, стійкість до стресів, нормальний імунітет, міцність	60...100 мг (у тих, хто курить, засвоюється	шипшина, смородина, паприка, капуста, зелень, вишня, черешня, агрус, лимон, суниця, з

	судин. Усі ендокринні залози, внутрішньоклітинні мембрани, рибосоми потребують великої кількості цього вітаміну. Нестача викликає погіршення загального стану (слабкість, швидка втома, зниження працездатності, дратливість), анемії, крововиливи у шкіру, суглоби, внутрішні органи	дуже погано)	продуктів тваринного походження - лише у печінці
--	---	--------------	--

3. Поряд з вітамінами існують біологічно активні речовини дефіцит яких не призводить до явно виражених порушень і які за своїми функціями ближче до незамінних нутрієнтів. Ці сполуки причисляються до вітаміноподібних.

Г рупа вітаміноподібних сполук	Представники
Незамінні харчові речовини з переважно пластичними функціями	Холін, інозит (міоінозит, мезоінозит)
Біологічно активні речовини, що синтезуються в організмі	Ліпоєва кислота, оротова кислота, ка- рнітин
Фармакологічно активні речовини їжі	Біофлавоноїди, вітаміни и, пангамова кислота (Ві ₅), індоли, кумарини, флаволи
Фактори росту мікроорганізмів	Параамінобензойна кислота

Холін входить до складу фосфоліпідів (фосфотидхоліни).

Бере участь у синтезі метіоніну, адреналіну, нуклеїнових кислот. При авітамінізмі відбувається жирове переродження печінки, крововиливи у внутрішніх органах.

Біофлавоноїди гесперидин, катехін, рутин. Це група речовин які укріплюють, підтримують еластичність стін капілярів, зменшуюються їх проникливість.

Гесперидин – глікозид, що складається з глюкози і рамнози, міститься у цедрі лимону.

Катехіни містяться у листах чаю, бобів, какао, винограді. Представники катехинів - рутин і епікатехін.

Рутин – глікозид, що складається із кварцетина, глюкози і рамнози, часто використовується сумісно з вітаміном С, який оберігає його від окиснення.

4. Значна кількість вітамінів – досить нестійкі сполуки і легко руйнуються під дією світла, кисню, повітря, високої температури, внаслідок контакту з металами. Дотримання правил приготування їжі допомагає краще зберегти в ній вітаміни.

В природі вітамін С зустрічається у вигляді α - аскорбінової, дегідроаскорбінової кислот (зворотнього окиснена форма).

З основами лужних і лужноземельних металів α - аскорбінова кислота утворює добре кристалізовані і розчинні у воді сполуки: аскорбати Ca і Na.

Процес окислення α - аскорбінової до дегідроаскорбінової кислоти пошвиджується в нейтральних і лужних розчинах. В кислих розчинах аскорбінова кислота навпаки - стійка і витримує нагрівання до 100°C. Окиснення посилюється у присутності іонів важких металів (Cu, Fe, Au).

Аскорбінова кислота чутлива до пошкоджень рослинної тканини і підвищення температури.

Подрібнення рослин, овочів, ягід, як правило передують тепловій обробці, що призводить до значних втрат аскорбінової кислоти.

При варінні на пару і в автоклаві завдяки невеликій кількості води вилужування аскорбінової кислоти невелике, але руйнування її значне.

В рослинах, в тому числі овочах і фруктах, присутня активна аскорбатоксидаза, яка швидко окислює аскорбінову кислоту при руйнуванні клінних структур. Для її інактивації овочі, які підлягають заморожуванню, дегідратації чи консервуванню, бланшують (ошпарюють).

При заморожуванні продуктів втрачається дуже мало аскорбінової кислоти, але подальше зберігання повинно проходити при низькій температурі, для того щоб максимально зберегти вітамін.

Відтаювання продуктів перед варінням призводить до втрат вітамінів.

Запобігають втратам аскорбінової кислоти - швидка дегідратація - швидке висушування бланшованого продукту.

Обезводнений продукт зберігають в холодильнику чи в атмосфері азоту, у вакуумній упаковці.

При консервуванні плодів і овочів аскорбінова кислота руйнується не так значно, але спостерігається її вимивання в розчин. Консервовані фрукти і овочі, які зберігаються протягом декількох місяців при відповідних умовах, мають приблизно таку ж протицингову активність, як після варіння у відкритому посуді.

Слід уникати тривалого зберігання овочів і фруктів при кімнатній температурі. Наприклад, зберігання петрушки при кімнатній температурі призводить до втрат вітаміну С на 80% за 2 доби. Дія прямих сонячних променів - є фактором, що різко зменшує кількість аскорбінової кислоти в сировині.

Для зберігання овочів слід вибирати темне, прохолодне місце, наприклад підвал чи холодильник.

Вітаміни А, Е, К і каротиноїди достатньо стійкі до високої температури при приготуванні їжі.

Разом з тим ці вітаміни чутливі до дії світла і кисню. Тому жири слід зберігати в закритій темній тарі.

Звичайна теплова обробка мало впливає на вміст тіаміну (B_1) у продуктах харчування, але нагрівання у лужному середовищі веде до значних втрат. Велика кількість тіаміну втрачається з висівками при одержанні борошна вищих сортів. Для відновлення цих втрат за кордоном проводять вітамінізацію борошна шляхом додавання тіаміну з рибофлавіном, нікотиновою кислотою і ряду мінеральних речовин (Са, Fe).

Втрати рибофлавіну при тепловій і кулінарній обробці харчових продуктів незначні. Рибофлавін добре зберігається при пастеризації, стерилізації і заморожуванні харчових продуктів у закритому середовищі. Вітамін РР - один з найбільш стійких при зберіганні, кулінарній обробці, консервуванні.

В консервах через 2 роки зберігання втрати ніацину не перевищують 15%. Практично відсутні втрати ніацину при заморожуванні чи сушінні продуктів. Звичайні методи теплової обробки (варіння, смаження) призводять до втрат 15-20% ніацину.

Втрати вітаміну В₆ при тепловій обробці (наприклад при приготуванні м'ясних блюд) складають 20-30%, а при коптінні і консервуванні - до 50%.

Сучасні технології заморожування їжі ефективно забезпечують максимальну збереженість вітамінів в овочах і фруктах. При звичайній тепловій сушці овочів і фруктів, а також при приготуванні варення вітаміни втрачаються. Непогано зберігаються вітаміни при перетиранні ягід з цукром. Слід пам'ятати, що в цьому випадку необхідно користуватися дерев'яною ложкою і емальованим посудом, але не перетирати ягоди в металевій м'ясорубці.

Вплив світла, кисню і тепла при очищенні, подрібненні і промиванні овочів, особливо очищених від шкірури і нарізаних, також супроводжується втратою вітамінів. Це відбувається і при замочуванні нарізаних овочів.

5. Рекомендації до приготування овочів:

- Особливе місце в повсякденному харчуванні повинні складати сирі овочі і фрукти, найбільш повноцінні носії вітаміну С, каротину і фолієвої кислоти.

Зелень, огірки, помідори, редьку, зелену цибулю, часник, фрукти не слід різати, а подавати на стіл цілими. В цілих овочах і фруктах вітаміни краще зберігаються.

- Коренеплоди слід мити в очищеному, але не нарізаному вигляді.

- Слід максимально обмежити кількість очисток, щоб шар, який зрізується з картоплі і інших овочів був тонким.

- Очищені і нарізані овочі не слід заливати надовго водою і замочувати, рекомендується лише накрити овочі вологою тканиною.

- Овочеві салати слід готувати і заправляти перед споживанням; не слід надовго залишати приготовлені салати.

- Подрібнювати овочі, картоплю слід по необхідності. Невеликі бульби слід варити у цілому вигляді і в кожурі.

Найбільш "м'який" вплив відносно до вітамінів мають такі види кулінарної обробки: варіння на парі, запікання.

При варінні овочів їх слід заложувати у киплячу воду, щоб інактивувати фермент аскорбатоксидазу, що руйнує вітамін С.

Сучасні способи приготування їжі в печах НВЧ також допомагають збереженню вітамінів, так як суттєво скорочується час приготування їжі і немає потреб у додаванні води.

В цілому слід керуватися у приготуванні їжі мінімальним часом її теплової обробки.

Результати медичних обстежень свідчать про дефіцит вітамінів у більшій частини населення України. Найбільш ефективний спосіб вітамінної профілактики – збагачення вітамінами масових продуктів харчування. Вітамінізація (іноді в комплексі зі збагаченням мікроелементами) дозволяє підвищити якість харчових продуктів, скоротити витрати на медицину, забезпечити соціально незахищені шари населення вітамінами, поповнити їх втрати, що відбуваються при одержанні харчового продукту на стадіях технологічного процесу чи кулінарної обробки.

Основні групи продуктів харчування для збагачення вітамінами:

- борошно і хлібобулочні вироби (віт. гр. В);
- продукти дитячого харчування (всі вітаміни);
- напої, у т.ч. сухі концентрати (всі вітаміни, крім А і Д);
- молочні продукти (віт. А, С, Д, Є);
- маргарин, майонез (віт. А, Д, Є);
- фруктові соки (всі вітаміни, крім А і Д).

Рекомендована література

Основна:

1. Скоробогатий Я.П., Гузій А.В., Заверуха О.М. Харчова хімія : Навчальний посібник. Львів : «Новий Світ - 2000», 2020. 514 с.
2. Сегеда А.С.. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. К.:ЦУЛ, 2003. 524 с.
3. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. Львів.: Центр Європи, 2006. 680 с.
4. Кононський О.І. Органічна хімія. К.:Дакор, 2003. 568 с.
5. Кузьма Ю.Б., Ломницька Я.Ф., Чабан Н.Ф. Аналітична хімія. Львів: в-во ЛНУ ім. І. Франка, 2001. 280 с.
6. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: Навчальний посібник /Т.А. Пальчевська, А.П. Строкань, Г.В. Тарасенко, О.І. Майборода, Г.Г. Куришко. К.: КНУТД, 2013. 237 с.
7. Лабораторні роботи з курсу “Аналіз природних об’єктів і продуктів харчування”. Частина 1. Ужгород, Ужгородський національний університет, 2005. 50 с.
8. КузнецоваТ. О., Гурікова І. М. Харчова хімія. Лабораторний практикум. Частина І : навчальний посібник, Х. : ХДУХТ, 2010. 150 с.

Допоміжна:

1. Харчова хімія : Методичні рекомендації для виконання лабораторних занять (для здобувачів спеціальності 181 “Харчові технології” першого (бакалаврського) рівня вищої освіти) / Т.М. Крачан, Р.С. Ямборак, Л.С. Трофімова, С.В. Терещенко. Кам’янець-Подільський : ЗВО “ПДУ”, 2023. 133 с.
2. Роговик Л.Й. Крачан Т.М. Органічна хімія: навчальний посібник для студентів природничих спеціальностей. Кам'янець-Подільський, 2020. 145 с.

Навчально-методичне видання

Крачан Т.М.

Ямборак Р.С.

Харчова хімія

(конспект лекцій)

Здано в набір _____ Підписано до друку _____

Папір офсетний. Авт. арк. ____.

Обл.–вид. арк. ____ Ум.д.а. 7,16. Тираж _0 прим. Зам. ____.

Підготовлено до друку та видруковано

у Закладі вищої освіти «Подільський державний університет».

32300, Кам'янець-Подільський, вул. Шевченка, 12