

3.3. Углеводы

При переработке и хранении пищевого сырья и продуктов углеводы претерпевают сложные и разнообразные превращения, зависящие от состава углеводного комплекса, температуры и pH среды, влажности, наличия ферментов, присутствия в продуктах других компонентов, взаимодействующих с углеводами (белков, липидов, органических кислот и других).

Простые и сложные углеводы содержатся в основном в продуктах растительного происхождения. Единственный полисахарид гликоген имеется в продуктах животного происхождения.

Основными процессами, протекающими в углеводах при различных видах технологической обработки и хранения пищевых продуктов, являются следующие:

- кислотный и ферментативный гидролиз ди- и полисахаридов;
- брожение моно- и дисахаридов;
- меланоидинообразование;
- карамелизация.

Процесс брожения моносахаридов подробно изложен в учебной литературе [1, 15, 19] и поэтому в данном пособии не рассматривается.

Гидролиз ди- и полисахаридов – наиболее распространенный процесс, протекающий в пищевых продуктах при тепловой и холодильной обработке, а также при хранении картофеля, плодов и овощей в охлажденном и замороженном состоянии.

Гидролиз ди- и полисахаридов. При нагревании дисахариды (сахароза, мальтоза, лактоза) под действием кислот или в присутствии ферментов распадаются на моносахариды. Сахароза в водных растворах под влиянием кислот присоединяет молекулу воды и гидролизуеться на равное количество глюкозы и фруктозы, вращающих плоскость поляризации влево, а не вправо, как сахароза.

Такое преобразование называется инверсией, а эквимолекулярная смесь глюкозы и фруктозы – инвертным сахаром, который имеет более сладкий вкус, чем сахароза.

Полисахариды также при нагревании под действием кислот или в присутствии ферментов подвергаются гидролизу с образованием низкомолекулярных соединений, принимающих участие в обменных процессах.

Из высокомолекулярных полисахаридов существенным изменениям подвергаются крахмал и пектиновые вещества.

Крахмал. $(C_6H_{10}O_5)_n$ состоит из амилозы и амилопектина, содержит много молекул D-глюкозы, соединенных между собой α -глюкозидными связями. В крахмале различных плодов и овощей относительное содержание амилозы и амилопектина колеблется в широких пределах. В растительной ткани крахмал откладывается в запас в виде зерен. Эти зерна содержат 96–97% амилозы и амилопектина, белка – около 1%, жирных кислот – до 0,6% и минеральных веществ – до 0,7%. Минеральные вещества в крахмале представлены фосфорной кислотой. В картофельном крахмале ее содержится около 0,18% или в 3–4 раза больше, чем в крахмале зерновых культур. От количества фосфора зависит степень вязкости крахмала. Крахмальные зерна разных растений заметно различаются по размеру и строению (в картофеле они крупнее, в рисе – мельче). С размером крахмальных зерен связаны консистенция картофельного клубня и рассыпчатость после варки. Так, при гидролизе крахмала конечными продуктами распада являются мальтоза и D-глюкоза, затем гидролиз крахмала определяется особенностями строения крахмала, в частности: α -амилоза состоит из длинных неразветвленных цепей, в которых все D-глюкозные единицы соединены α (1→4)-связями. В воде амилоза не дает истинного раствора, но образует гидратированные мицеллы. Амилопектин также образует коллоидные или мицеллярные растворы, его цепи сильно разветвлены: молекулы глюкозы в ветви соединены гликозидными связями α (1→4)-типа, но связи в точках ветвления относятся к α (1→6)-типу. Основные компоненты крахмала могут быть гидролизованы ферментативным путем двумя способами. Амилоза может быть гидролизована ферментом α -амилазой (α (1→4)-глюкан-4-глюканогидролаза) с разрывом α (1→4)-связи амилозных цепей и с образованием глюкозы и мальтозы. Кроме того, амилоза может быть гидролизована ферментом β -амилазой (α (1→4)-глюканмальтогидролаза) до декстринов и мальтозы. Декстрины – это полисахариды с промежуточной длиной цепи, образующиеся в результате действия амилаз.

Амилопектин также гидролизуется α - и β -амилазами до остаточного декстрина – конечного продукта гидролиза, представляющего собой крупную, сильно разветвленную "сердцевину" полисахарида. Это связано с тем, что α - и β -амилазы не способны расщеплять α (1→6)-связи, имеющиеся в точках ветвления амилопектина.

α (1→6)-связи, находящиеся в точках ветвления, гидролизуются особыми ферментами: α (1→6)-глюкозидами. При совместном действии α -амилазы и α (1→6)-глюкозидазы амилопектин может быть полностью расщеплен до мальтозы и глюкозы. Конечные продукты гидролиза (маль-

тоза и глюкоза) могут образовываться при нагревании крахмалсодержащих продуктов в кислой среде.

При варке пищевых продуктов происходит насыщение растительных клеток водой: амилоза растворяется в горячей воде при температуре 60–80°C, амилопектин образует при этих же условиях набухшую студенистую массу – клейстер. Поглощение воды клейстеризующимся крахмалом достигает 100–200%. В кислой среде крахмал гидролизуеться до конечных продуктов неферментативным путем, на чем основан один из методов определения содержания крахмала в пищевых продуктах.

Пектиновые вещества представляют собой полимерные соединения с молекулярной массой от 10 до нескольких сотен тысяч и состоят в основном из остатков D-галактуроновой кислоты, связанных α -1→4-гликозидной связью.

Свободные карбоксильные группы полигалактуроновой кислоты могут образовывать сложные эфиры со спиртами (этерификация). Степень этерификации метанолом карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты изменяется в широких пределах в зависимости не только от вида плодов и овощей, но и от их органов.

Номенклатура пектиновых веществ основана на степени метоксилирования карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты.

Пектиновая кислота – высокомолекулярная полигалактуроновая кислота, часть карбоксильных групп которой этерифицирована метиловым спиртом. Хорошо растворима в воде.

Пектовая кислота – это полигалактуроновая кислота без метоксильных групп. Растворимость пектовой кислоты меньше, чем пектиновой. Пектовая кислота образует соли – пектаты.

Пектины – пектиновые кислоты, карбоксильные группы которых в различной степени метоксилированы и нейтрализованы.

Протопектин – условное название соединений, характеризующихся в основном нерастворимостью в воде и способностью при осторожном гидролизе образовывать пектиновые кислоты.

Наибольшее количество пектиновых веществ находится в плодах и корнеплодах. Они входят в состав клеточных стенок и межклеточных образований растений совместно с целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином. Протопектины входят в состав первичной клеточной стенки и межклеточного вещества, а растворимые пектиновые вещества содержатся в клеточном соке. Получают пектиновые вещества из яблочных выжимок, свеклы, корзинок подсолнечника.

Пектиновые вещества способны образовывать гели в присутствии кислоты и сахара при соблюдении определенного соотношения. На этом основано их использование в качестве студнеобразующего вещества в кондитерской и консервной промышленности для производства мармелада, пастилы, желе и джемов, а также в хлебопечении, сыроделии.

При созревании и хранении плодов нерастворимые формы пектина переходят в растворимые. Переход нерастворимых форм в растворимые происходит при тепловой обработке растительного сырья, осветлении плодово-ягодных соков.

Протопектин гидролизуеться до пектиновых кислот, пектин и пектиновые кислоты до галактуроновой кислоты, L-арабинозы и D-галактозы.

При кислотном гидролизе гемицеллюлозы образуются манноза, галактоза, арабиноза, ксилоза, а также полиурониды.

Клетчатка (целлюлоза) представляет собой неразветвленную цепь, образовавшуюся из многих молекул глюкозы, соединенных α -1 $\rightarrow$ 4-связью. Клетчатка составляет главную массу клеточных стенок растений, не растворяется ни в одном из растворителей, за исключением аммиачного раствора окиси меди (реактив Швейцера), не подвергается гидролизу при переработке плодов и овощей.

Распад пектиновых веществ в плодах и овощах протекает под действием пектолитических ферментов: протопектиназы, расщепляющей протопектин до пектина; пектинметилэстеразы, полиметилгалактуроназы и пектинлиазы, расщепляющим пектин до пектиновых кислот; полигалактуроназы и пектатлиазы, разрушающим пектиновые кислоты. Вследствие превращений и распада пектиновых веществ изменяются консистенция и влагоудерживающая способность тканей, вязкость протоплазмы, снижается механическая устойчивость плодов и овощей, повышается интенсивность испарения влаги.

На интенсивность гидролитических процессов углеводов влияют вид, сорт, физиологическое состояние, температура, газовый состав среды. Эти процессы замедляются при переходе овощей в состояние покоя и увеличиваются при выходе из него, при перезревании плодов.

В процессе тепловой обработки овощей и плодов в зависимости от pH среды полисахариды – пектиновые вещества и гемицеллюлоза – подвергаются деструкции, в результате которой образуются продукты, обладающие различной растворимостью.

Меланоидинообразование. Под меланоидинообразованием (МО) понимают взаимодействие восстанавливающих сахаров (моносахариды и дисахариды), как содержащихся в продукте, так и образующихся при гидролизе более сложных углеводов с аминокислотами, пептидами и белками.

При этом образуются темноокрашенные продукты – меланоидины (от греческого "меланос" – темный). Это реакция Майяра, по имени ученого, который в 1912 г. впервые описал данный процесс.

МО – окислительно-восстановительный процесс, который представляет собой совокупность последовательно и параллельно идущих реакций. Скорость и глубина этого процесса зависят от состава взаимодействующих продуктов, соотношения отдельных компонентов, pH среды, температуры и влажности.

Активность аминокислот и сахаров в реакции Майяра снижается в следующей последовательности:

а м и н о к и с л о т ы:

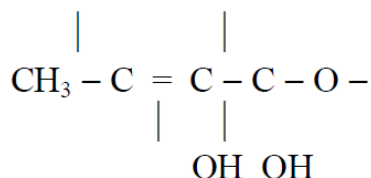
**лизин > глицин > метионин > аланин > валин > глутамин >
> фенилаланин > цистин > тирозин;**

с а х а р а:

ксилоза > арабиноза > глюкоза > лактоза > мальтоза > фруктоза.

Наиболее интенсивно МО протекает в нейтральной и щелочной среде, а также в концентрированных растворах. Замедляется эта реакция в присутствии H_2SO_3 , H_2O_2 , NaHSO_4 и др. Образующиеся при МО карбонильные соединения (фурфурол, оксиметилфурфурол, ацетальдегид, изовалериановый альдегид, диацетил и др.) принимают участие в формировании аромата, цвета и вкуса готового продукта.

Общей для структурных соединений, образующихся в результате реакции Майяра, является группа



Соединения, содержащие эту группу, обнаружены в обжаренных пищевых продуктах (хлеб, кофе, какао, солод), в которых под воздействием высоких температур происходит неферментативное потемнение.

Продуктами потемнения являются пиразаны, содержащиеся в миллионных долях в продуктах, которые подвергались обжариванию.

Продукты реакции меланоидинообразования оказывают различное влияние на органолептические свойства готовых изделий: заметно улучшают внешний вид жареного или тушеного мяса, котлет, но ухудшают вкус,

цвет и запах мясных экстрактов, бульонных кубиков и других концентратов.

Реакция МО часто протекает при выпечке хлеба, сушке фруктов и овощей, получении сухого молока, упаривании сахарного сиропа, при производстве солода. Образование вкусной, хрустящей, золотисто-коричневой корочки хлеба, его вкус и аромат во многом связаны с МО.

При получении вина, изготовлении коньяка и шампанского образуются продукты МО, которые влияют на цвет, вкус и аромат. При очень длительной выдержке вина идут глубокие изменения продуктов, участвующих в реакции МО, что приводит к изменению первоначальных свойств вина.

Потемнение фруктовых соков при хранении, изменение внешнего вида, вкуса и запаха готовых мясных продуктов также связано с реакцией МО.

При МО снижается пищевая ценность получаемых продуктов в результате связывания белков, витаминов, аминокислот в комплексные соединения.

При невысоких температурах реакции протекают медленно, при 100°C и выше – ускоряются. Чтобы задержать нежелательные изменения, используют соединения, легко связывающиеся с карбонильными соединениями, например, перекись водорода, сернистую кислоту. Чем выше интенсивность образования коричневой окраски, тем ниже пищевая ценность белковых продуктов. При этом теряется 20–50% свободных аминокислот; с увеличением температуры и продолжительности нагревания эти потери возрастают. Потери аминокислот и сахаров наиболее значительны при обжаривании мяса.

Таким образом, МО, с одной стороны, снижает пищевую ценность готового продукта вследствие потери ценных питательных веществ, с другой – улучшает органолептические показатели готовых изделий.

Карамелизация. В пищевой промышленности особое значение имеет карамелизация сахарозы, глюкозы и фруктозы. Нагревание моно- и дисахаров при температуре 100°C и выше приводит к изменению их химического состава, цвета, увеличению содержания редуцированных веществ. Глубина этих процессов зависит от состава сахаров, их концентрации, pH среды, температуры и продолжительности нагрева, присутствия примесей. Особенно чувствительна к нагреванию фруктоза, карамелизация ее протекает в 6–7 раз быстрее, чем глюкозы. Сахароза при нагревании в ходе технологического процесса в слабокислой или нейтральной среде подвергается частичной инверсии с образованием глюкозы и фруктозы. Эти моносахариды подвергаются дальнейшим превращениям. Например, от молекулы глюкозы могут отщепиться молекулы воды (дегидратация), а образовавшиеся

продукты соединяются друг с другом или с молекулой сахарозы. При отнятии двух молекул воды от сахарозы образуется карамелан $C_{12}H_{18}O_9$ – растворимое в воде соединение желтого цвета, при отщеплении трех молекул – карамелен $C_{36}H_{50}O_{25}$, имеющий ярко-коричневый цвет, затем при дальнейшей дегидратации – карамелин – труднорастворимое в воде соединение. При последующей дегидратации образуется оксиметилфурфурол, при превращении которого разрушается углеродный скелет и накапливаются продукты деструкции – муравьиная и леулиновая кислоты (рис. 2).

Степень полимеризации образовавшихся продуктов может быть различной. Если концентрация углеводов невелика (10–30%), то легче протекает образование оксиметилфурфуrolа, при повышенных концентрациях (70–80%) активнее идут процессы конденсации.

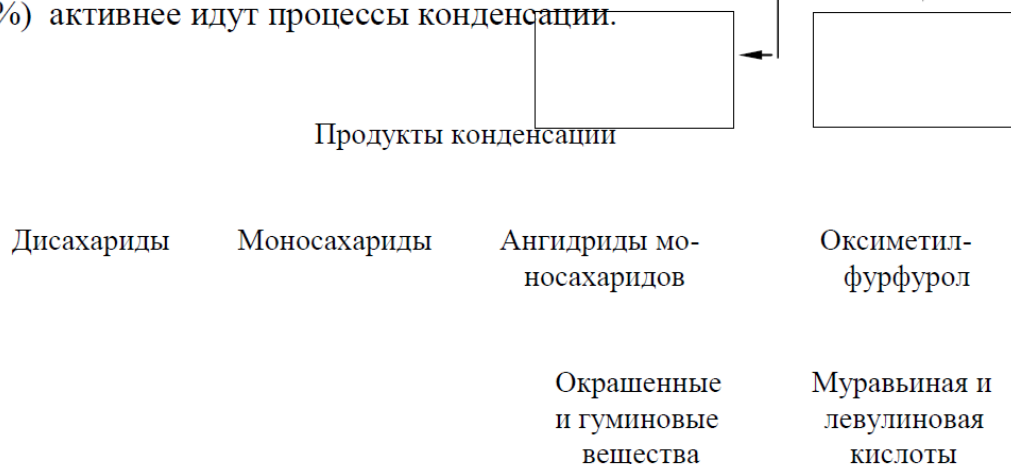


Рис. 2. Схема превращения сахаров при нагревании

При изготовлении кондитерских изделий, например карамели, температурным воздействиям подвергаются высококонцентрированные растворы сахаров (до 80%), поэтому основными продуктами карамелизации являются ангидриды и продукты их конденсации.