

ТЕМА 3

ЛІПІДИ. БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ, ЇХ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

План

1. Будова та класифікація ліпідів, склад сирого жиру
2. Основні реакції ліпідів
3. Перетворення ліпідів у технологіях харчових продуктів
4. Біологічна цінність харчових ліпідів
5. Роль ліпідів в організмі людини

1. БУДОВА ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ЛІПІДІВ

Ліпіди об'єднують велику групу різних за хімічною природою органічних речовин, які мають деякі спільні фізико-хімічні властивості.

Однією з таких спільних властивостей ліпідів є нерозчинність їх у воді і здатність добре розчинятися в органічних розчинниках – спирті, ефірі, хлороформі, ацетоні, бензолі і інших розчинниках.

За хімічним складом та фізико-хімічними властивостями ліпіди поділяють на дві групи: - **прості і складні.**

До простих ліпідів відносять ліпіди, які побудовані із залишків спиртів і вищих жирних кислот. Найпоширенішими з цієї групи ліпідів є нейтральні жири (гліцериди), стериди і воски.

Класифікація ліпідів



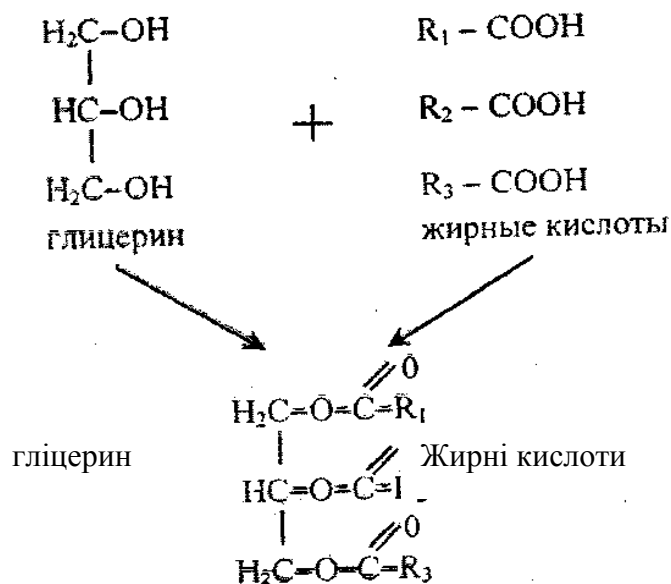
Група складних ліпідів характеризується наявністю в їхній молекулі крім спиртів і вищих жирних кислот фосфорної або сірчаної кислоти, азотистих речовин, вуглеводів та деяких інших компонентів. Основними представниками цієї групи ліпідів є фосфоліпіди, гліколіпіди.

Прості ліпіди

Нейтральні жири (гліцери́ди) – це складні ефіри трьохатомного спирту гліцери́ну і жи́рних ки́слот.

Утворення жирів з гліцери́ну та жи́рних ки́слот відбувається за сліду́ючою схемою:

Якщо в гліцери́ні всі три спиртові групи етерифіковані жи́рними



кислотами, то такі сполуки називають тригліцеридами, якщо дві групи - дигліцеридами і якщо етерифікована одна спиртова група - моно гліцеридами:



Вищі жирні кислоти в жирах представлені головним чином насиченими і ненасиченими ациклічними карбоновими кислотами.

Більшість карбонових кислот, що входять до складу жирів, мають парне число вуглецевих атомів.

Насичені жирні кислоти

- Масляна – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$ (C_4^0)
- Капронова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ (C_6^0)
- Каприлова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$ (C_8^0)
- Капринова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$ (C_{10}^0)
- Лауринова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$ (C_{12}^0)
- Міристинова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12} - \text{COOH}$ (C_{14}^0)
- Пальмітинова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$ (C_{16}^0)
- Стеаринова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$ (C_{18}^0)
- Арахінова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18} - \text{COOH}$ (C_{20}^0)
- Бегенова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20} - \text{COOH}$ (C_{22}^0)
- Лігноцеринова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22} - \text{COOH}$ (C_{24}^0)
- Церотинова – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24} - \text{COOH}$ (C_{26}^0)

Ненасичені жи́ні кислоти

- Кротонова – $\text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH} - \text{COOH}$ (C_4^1)
- Пальмітоолеїнова – $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ (C_{16}^1)
- Олеїнова – $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ (C_{18}^1)
- Ерукова – $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{COOH}$ (C_{22}^1)
- Нервонова – $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_{13} - \text{COOH}$ (C_{24}^1)
- Лінолева – $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ (C_{18}^2)
- Ліноленова – $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ (C_{18}^3)
- Арахідонова – $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - (\text{CH}=\text{CH}_2)_3 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$ (C_{20}^4)

Схематично жирні монокарбонові кислоти можна представити у вигляді R-COОН, де -COОН – карбоксильна група чи карбоксил, а друга R – вуглеводневий радикал.

Карбоксил являє собою функціональну групу характерну для органічних кислот. У карбоксилі формально можна розрізнити дві групи атомів – гідроксильну і карбонільну: C=O карбоніл; OH-гідроксил.

Гідроксил і карбоніл входять до складу молекул деяких інших класів органічних речовин, в яких вони проявляють інші властивості, ніж знаходячись у складі карбоксила.

Жирні кислоти відрізняються між собою температурою плавлення і здатністю розчинятися у воді і органічних розчинниках. Збільшення числа вуглецевих атомів у молекулах насичених жирних кислот супроводжується підвищенням їх температури плавлення. Наприклад, $t_{пл}$ каприлової кислоти (C_8^0) становить $+16^\circ C$, лауринової (C_{12}^0) $+ 43,5^\circ C$, стеаринової (C_{18}^0) $+ 69,6^\circ C$. Збільшення числа подвійних зв'язків у молекулах ненасичених жирних кислот призводить до зниження їх температури плавлення. Жирні кислоти з довгим ланцюгом практично не розчинні у воді. Їх натрієві і калієві солі утворюють у воді міцели.

Доведено, що деякі ненасичені жирні кислоти не синтезуються в організмі людини і тварин або утворюються у недостатній кількості. Тому їх називають незамінними, або есенціальними кислотами.

До таких жирних кислот відносять лінолеву, ліноленову, арахідонову та деякі інші вищі жирні кислоти. Основним джерелом наповнення ними організму людини є льняна, конопляна, кукурудзяна і соняшникова олії.

Найбільшу групу ліпідів складають ацилгліцерини, власне вони є жирами і маслами. До складу жирів входять тригліцерини, дигліцерини, моногліцерини. Тригліцерини, в основному, містять залишки різних жирних кислот, але іноді містять залишки однакових жирних кислот.

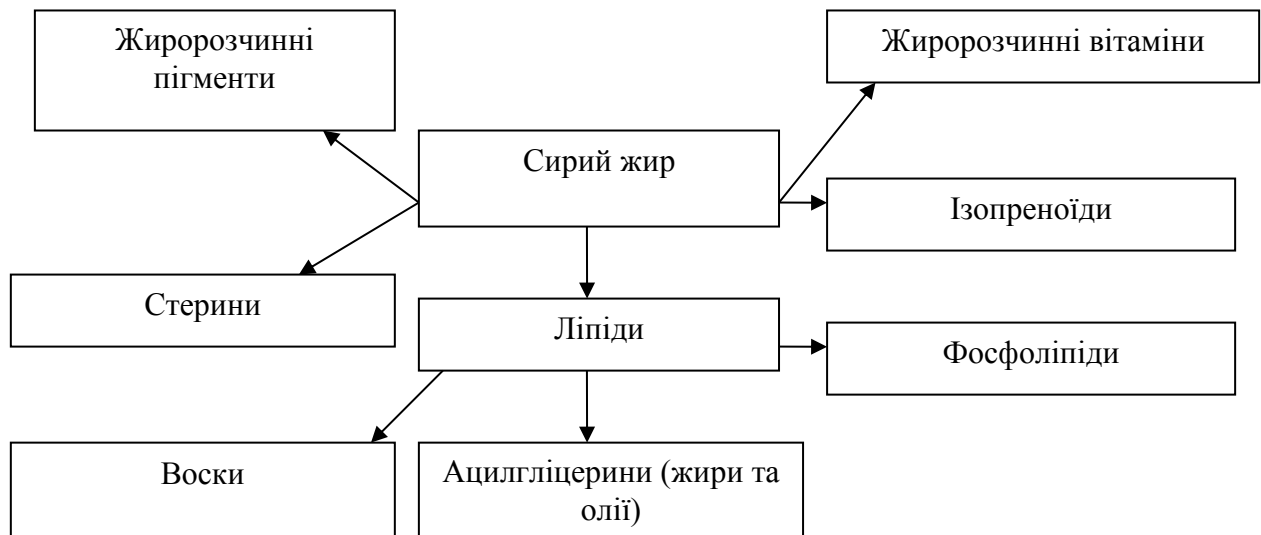
Чисті ацилгліцерини – це безбарвні речовини без смаку і запаху. Забарвлення, смак і запах природних жирів залежить від домішок.

При вилученні ліпідів із олійної сировини в олію переходить велика група супутніх жиророзчинних речовин. Ця суміш носить назву сирого жиру.

Восками називають складні ефіри вищих спиртів і вищих жирних кислот. За фізико-хімічними властивостями воски близькі до жирів. Вони більш стійкі проти дії світла, окислювачів, нагрівання, складніше піддаються гідролізу.

Природні воски, крім складних ефірів, містять певну кількість вільних вищих спиртів і вищих жирних кислот, а також невелику кількість вуглеводів, барвників та пахучих речовин. Загальна кількість цих домішок може досягти 50%.

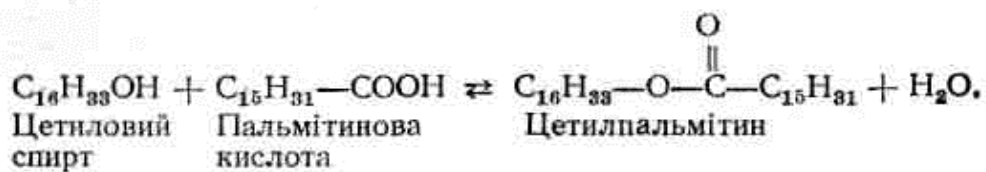
Склад сирого жиру



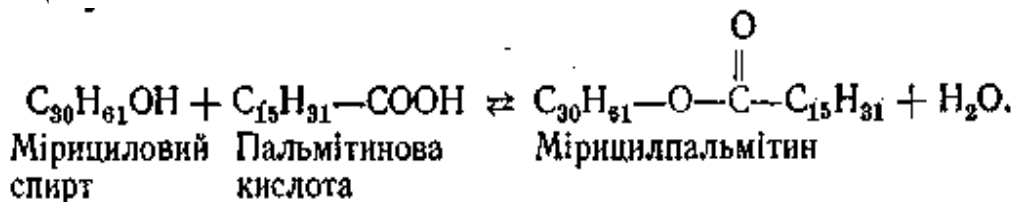
Розрізняють воски тваринного і рослинного походження. До першої групи восків відносять ланолін, спермацет і бджолиний віск. Представником рослинних восків може бути карнаубський віск. Рослинні воски відіграють важливу захисну роль, покриваючи листя і плоди тонким шаром.

Ланолін – віск, виділений із овечої вовни. Він є сумішшю ефірів жирних кислот (пальмітинової, стеаринової та інш.) і вищих спиртів (цетилового, карнаубового та ін..). Це в'язка маса буро-жовтого кольору. Ланолін досить стійкий проти дії кислот, лугів, окислювачів і служить основою для виготовлення різних кремів і мазей.

Спермацет добувають із спермацетового масла, яке є в мозку кашалота. Складний ефір цетилового спирту і пальмітинової кислоти – цетилпальмітин – є основою складовою спермацету.



Бджолиний віск виробляється восковими залозами бджіл. Його основу становить складний ефір пальмітинової кислоти і мірицилового спирту – мірицилпальмітин.



До складу бджолиного воску входять також вільні вищі жирні кислоти, вуглеводи та деякі інші речовини.

До складу простих ліпідів рослинних масел і жирів входять гліколіпіди.

Гліколіпідами називається велика група нейтральних ліпідів, до складу яких входять залишки моноз. Найчастіше у будові молекул гліколіпідів беруть участь Д – галактоза, Д – глюкоза, Д – маноза.

Гліколіпіди в невеликих кількостях містяться у рослинах (ліпіди пшениці, вівса, кукурудзи, соняшнику), тваринах і мікроорганізмах. Вони виконують структурні функції, беруть участь у побудові мембран, їм належить важлива роль у формуванні клейковинних білків пшениці, що визначають хлібопекарні властивості борошна.

Складні ліпіди

Фосфоліпіди (фосфатиди). Характерною особливістю цієї групи ліпідів є наявність в їх молекулі залишків фосфорної кислоти ($\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_4$) і азотистої основи. Важливими представниками фосфоліпідів є фосфатидилхоліни, фосфатидилетаноламіни, фосфотидилсерини, фосфатидилінозитини та інші.

Фосфоліпіди (фосфатиди) – обов'язкові компоненти рослин. Їх вміст у різних культурах слідує (в %): соя – 1,8, соняшник – 0,3, льон – 0,6, пшениця – 0,54, жито – 0,6, кукурудза – 0,9.

В молекулі фосфоліпідів є замісники двох типів: гідрофільні і гідрофобні. В якості гідрофільних (полярних) виступають залишки фосфорної кислоти і азотистої основи, а гідрофобні (неполярні) – вуглеводневі радикали.

Побудовані таким чином амфіфільні (такі, що мають подвійну спорідненість) молекули ліпідів легко орієнтуються. Гідрофобні хвости стараються попасти у масляну фазу, гідрофільні групи створюють границю розділа між водою і гідрофільною фазою, тобто відіграють роль емульгаторів.

В залежності від концентрації в олії фосфатиди можуть існувати у вигляді окремих молекул або створювати асоціати – міцели сферичної чи циліндричної форми. Подальше об'єднання міцел фосфатидів призводить до випадання їх в осад, утворюється так званий фуз (фосфатидна емульсія) Ця властивість використовується для очищення олій. ФУЗ може осідати самочинно, але швидкість осідання фосфатидів залежить від їх складу, температури та інш. Фосфатиди здатні набухати що прискорює їх осадження. Під час рафінування олій має місце операція гідратації, яка полягає у вприскуванні невеликої кількості гарячої води в олію – фосфатиди набухають, що прискорює осідання ФУЗу.

Серед супутніх речовин найбільше значення мають жиророзчинні пігменти (каротиноїди і хлорофіли).

В насінні бавовнику міститься пігмент госсипол, який забарвлює бавовникову олію в темно-жовтий колір та є токсичною речовиною. Якщо госсипол не видалений рафінуванням, то під час зберігання та нагрівання він утворює низку сполук, що надають олії темного забарвлення.

Каротиноїди – це велика група червоно-жовтих пігментів, деякі з них мають провітамінну активність. Зокрема, β -каротин у живому організмі перетворюється у вітамін А. β -каротину зараз відводиться важлива роль, як антиоксиданту.

Стерини та їх похідні – це ациклічні речовини, які найчастіше являють собою кристалічні одноатомні спирти (стероли) та їх ефіри (стерини). Стерини входять до складу протоплазми і мембран, регулюють обмін речовин в клітині.

Холестерин виявлено у тканинах усіх тварин і в дуже малих кількостях (або зовсім відсутній), у рослинах. Він є структурним компонентом клітин, бере участь у обміні жовчних кислот, гормонів; 70-80% холестерина в організмі людини синтезується у печінці і інших тканинах.

Вміст холестерину у маслі вершковому 0,17 – 0,21%; яйцях – 0,57%, сирі – 0,28-1,61%, м'ясі – 0,06-0,1%.

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

2. ОСНОВНІ РЕАКЦІЇ ЛІПІДІВ

Найбільш важливими реакціями ліпідів, які мають значення в технологічних процесах є:

- гідроліз триацилгліцеринів;
- переестерефікація;
- гідрогенізація;
- окислення ацилгліцеринів.

Гідроліз триацилгліцеринів відбувається ступенево під дією кислот, лугів, ферменту ліпази з утворенням спочатку диацилгліцерину, потім моноацилгліцерину і остаточно – гліцерину і жирних кислот.

На швидкість реакції впливає будова і положення ацилів. Зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга та зі збільшенням ступеня ненасиченості жирних кислот швидкість гідролізу знижується.

Процес гідролізу протікає у присутності кислотних каталізаторів (H_2SO_4 , сульфокислоти) при $100^{\circ}C$ у надлишку води.

У разі відсутності каталізатора розщеплення відбувається при $220-225^{\circ}C$ під тиском 2-2,5 мПа. Швидкість реакції зростає при збільшенні вологості.

Гідроліз триацилгліцеринів використовується у техніці для одержання жирних кислот, гліцерину моно-і диацетилгліцеринів.

Гідролітичне розкладання жирів, ліпідів зерна, борошна, крупи і інших жировмісних харчових продуктів є однією з причин погіршення їх якості і, в кінцевому рахунку, псуванню.

Особливо цей процес прискорюється при підвищенні вологості і температури зберігання продуктів, активній ліпазі.

Швидкість і глибина гідролізу масел і жирів (у тому числі що містяться у сировині і готовій продукції) характеризується кислотним числом. **Кислотне число** – це кількість міліграмів КОН, що необхідна для нейтралізації вільних жирних кислот, що містяться в 1г масла чи жиру. Кислотне число для ряду харчових продуктів нормується стандартами і являється одним із показників, що характеризує їх якість.

Гідроліз ацилгліцеринів під дією ліпази протікає ступенево: спочатку утворюються диацилгліцерини (це перша стадія) і моноацилгліцерини (на другій стадії).

Реакція переетерифікації необхідна в технологіях жирів для регулювання їх властивостей. Суть її полягає в тому що відбувається обмін ацильних груп (ацильна міграція), що приводить до утворення нових ацилгліцеринів.

Тригліцериди при температурі 80-90°C у присутності каталізаторів (гліцерату натрія, етилату натрія, метилату натрія та інш.) здатні обмінюватись ацилами (переетерифікація). При цьому ацильна міграція відбувається як внутрішньо - молекулярна так і міжмолекулярна.

Це призводить до змін фізико-хімічних властивостей жиру: зниження температури плавлення, твердості жиру, підвищення його пластичності. Такі жири використовують у хлібопеченні, кондитерському виробництві, при виробництві вершкового масла.

Гідрогенізація ацилгліцеринів полягає у приєднанні водню до залишків ненасичених жирних кислот. Вона застосовується для цілеспрямованої зміни жирнокислотного складу вихідного жиру та зміни його властивостей. Ця реакція відбувається при температурі 180-240°C в присутності нікелево - чи міднонікелевого каталізатора під тиском, близьким до атмосферного.

Підбираючи умови реакції, можна здійснювати вибіркоче гідрирування ліноленої кислоти до лінолевої, потім лінолевої до олеїнової, або навіть до стеаринової, і отримати твердий жир, який називається саломасом. Вони використовуються при виробництві маргаринів та спеціальних жирів.

Жир для вафельних та прохолоджувальних начинок має температуру плавлення 26-30°C. Складається з суміші харчового саломасу з рослинних олій з кокосовою або пальмоядровою олією.

Жир для шоколадних цукерок, глазури повинен бути високоякісним, мати температуру плавлення 35-36,5°C, складатися з саломаси бавовникової олії.

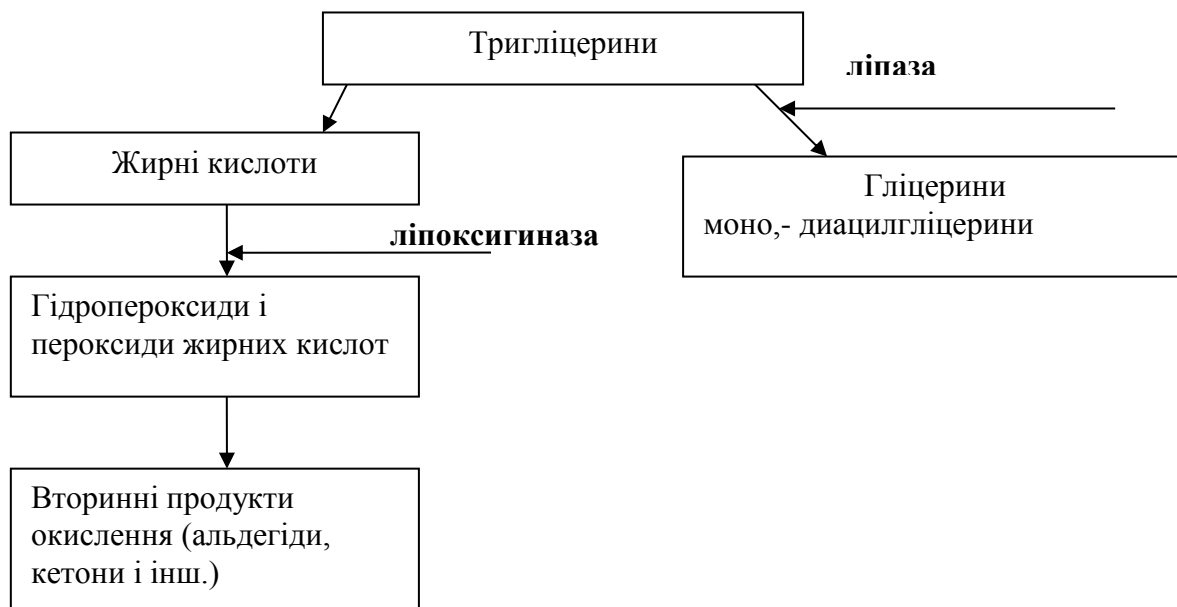
Кондитерський жир для печива складається з суміші харчового саломасу, тваринних жирів і фосфатних концентратів. Температура плавлення 34-36°C.

Рідкий жир для хлібопечення і для кексів містить в основному рослинні олії, частина з них гідрогенізовані.

Окислення ацилгліцеринів

Жири і олії, які містять радикали ненасичених жирних кислот, окиснюються киснем повітря. Реакція окиснення може відбуватися під дією фермента ліпоксгенази. Під час окиснення ненасичених жирних кислот

Загальна схема ферментативного прогоркання жирів



спочатку утворюються перекиси, які прискорюють реакцію окиснення жирів.

При цьому перекиси розпадаються з утворенням окисів, альдегідів та інших речовин, які надають жирам прогірклий смак і запах. Реакція окиснення є вільнорадикальною ланцюговою реакцією, тому вона прискорюється в присутності активних радикалів. Висока активність ферменту ліпази прискорює реакцію, оскільки вільні жирні кислоти окиснюються швидше, ніж ті, що входять до складу ацилгліцеринів.

Швидкість реакції окиснення залежить від низки факторів:

- від жирнокислого складу - зі збільшенням ступеня ненасиченості швидкість окиснення зростає;
- від вологості - зі збільшення вологості прискорюється окиснення;
- від температури та вмісту кисню - зі зростанням їх окиснення прискорюється;
- у присутності іонів металів - заліза, марганцю, міді та інш. окиснення прискорюється;
- надзвичайно великий вплив на швидкість окиснення має присутність антиоксидантів - речовин, що утворюють з вільними радикалами стабільні сполуки.

До природних антиоксидантів відноситься токофероли, сполуки фенольної природи - кварцетин, (β-каротин) та ін. Активність антиоксидантів зростає в присутності їх синергістів, зокрема, лимонної, аскорбінової кислот, фосфоліпідів, наприклад лецитину.

Отже, рослинні олії, які містять значну кількість ненасичених жирних кислот, схильні до автоокиснення. Проте, завдяки низькій вологості (W олії = 1 %) піддаються мікробіологічному псуванню і без доступу світла можуть зберігатись досить довго. Найкращі умови для зберігання олій: температура - 4 - 6°C, відносна вологість - 75 %, в закритій тарі, без доступу світла. Тваринні жири за своїм хімічним складом (невеликий вміст ненасичених жирних кислот) повинні мати високу стійкість при зберіганні, але вони не містять

антиоксидантів, тому зберігаються погано. Найгірше зберігається маргарин, вершкове масло, комбіновані жири, тому що вони мають високу вологість - 16 - 35 %, містять білки і мінеральні речовини. Це сприяє розвитку мікроорганізмів та інтенсивному розвитку процесів біохімічного згірнення.

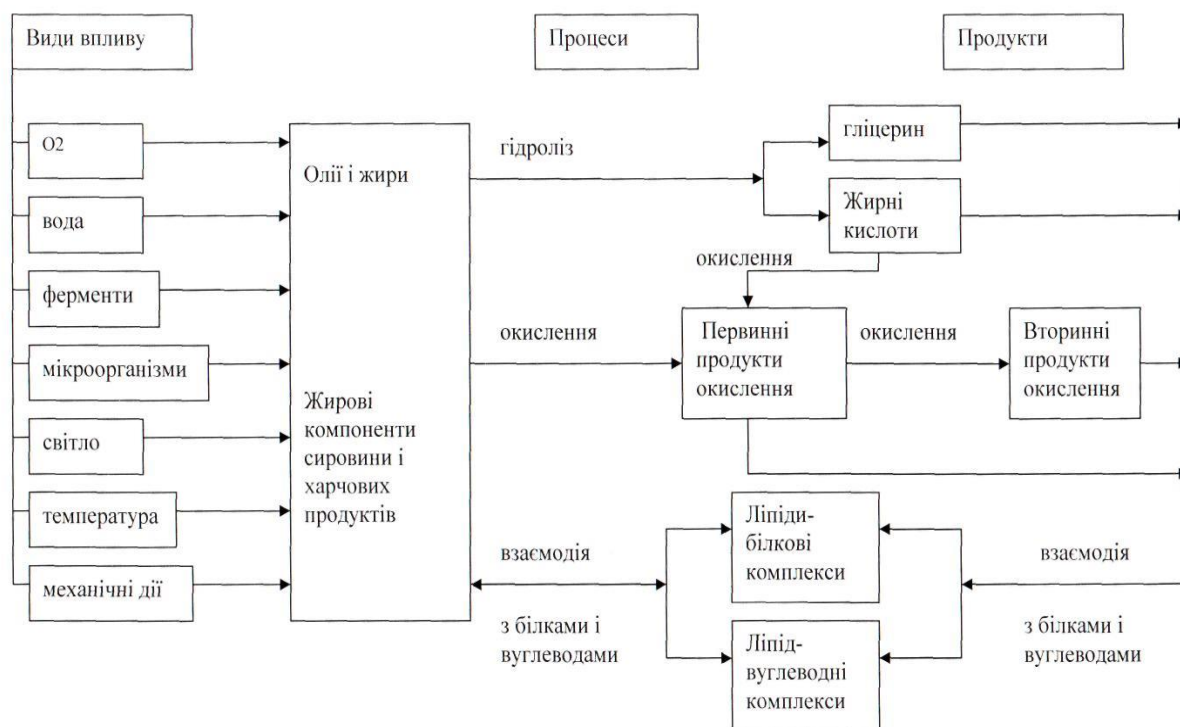
3. ПЕРЕТВОРЕННЯ ЛІПІДІВ У ТЕХНОЛОГІЯХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

При приготуванні продуктів харчування, як у промисловості, так і ресторанному господарстві, в ході технологічного потоку ліпиди вихідної сировини (зерно, крупи, м'ясо і молоко, жири і масла, плоди і овочі і інш.) зазнають різних перетворень.

Значні зміни відбуваються і в ліпідному комплексі продуктів що зберігається. Все це впливає на їх склад, на харчову і біологічну ефективність готових продуктів.

З головними напрямками цих перетворень ми ознайомились у попередньому розділі: гідроліз ліпідів, окисне і біохімічне прогорання. Але у харчовій сировині, напівфабрикатах і готовій продукції вони можуть протікати одночасно, у вигляді зв'язаних між собою перетворень. У спрощеній формі це показано на схемі.

Перетворення ліпідів в технологічному процесі



Глибина і інтенсивність цих процесів залежать від хімічного складу ліпідів, характеру супутніх речовин (антиоксидантів, меланоїдинів), вологості, присутності мікроорганізмів, активності ферментів, контакту з киснем повітря, від способів упаковки жиру і ряду інших факторів.

Завдяки низькій вологості, відсутності мінеральних речовин ліпіди не вражаються мікроорганізмами і можуть тривалий час зберігатися у темному місці.

При неправильному зберіганні вершкового, топленого коров'ячого масла, маргарину поверхня їх змінює колір, а за смаком і запахом ці жири стають схожі на сало.

Результатом цих перетворень є зменшення вмісту гідропероксидів у жирах і поява таких вторинних продуктів самоокиснення, як альдегіди (альдегідне прогорання), кетони (кетонне прогорання), оксикислоти (засалювання).

Прогорклі жири стають непридатними до використання у їжу із-за неприємного пекучого смаку і запаху. Найлегше прогоркають жири багаті ненасиченими жирними кислотами, а говяжий, барнячий і гідрогенізовані жири менше прогоркають.

На швидкість процесів, що відбуваються у жирах при зберіганні, впливає цілий ряд факторів:

а) хімічний склад жиру, який у свою чергу залежить від виду, сорту і якості вихідної сировини, способу і режиму одержання жиру, матеріалу устаткування, в якому вилучають жир із сировини, ступеня свіжості жиру, що зберігається і інш.

При рівних умовах жир, в якому більше ненасичених жирних кислот, окислюється швидше.

б) вміст в жирі натуральних антиокислювачів суттєво впливає на стійкість його при зберіганні. Так, рослинні масла, хоча і більш ненасичені, ніж тваринні жири, але багаті жиророзчинними вітамінами, мають антиокислювальні властивості, не поступаються тваринним жирам у стійкості до окислення при зберіганні;

в) вміст у жирах каталізаторів окислення, зокрема металів зі змінною валентністю, помітно знижує їх стійкість до окислення при зберіганні; справляє вплив також можливість переходу у жир металів із тари чи пакувального матеріалу;

г) підвищення температури зберігання, як правило, збільшує швидкість хімічних реакцій, тому кількість пероксидів, що утворюються при окисненні жирів, також зростає з підвищенням температури. З іншої сторони, підвищення температури, особливо до 40-45°C і вище, різко збільшує швидкість розкладання гідропероксидів з утворенням вторинних продуктів окислення;

д) оскільки зародження ланцюга окислювальних перетворень відбувається за реакцією $RH+O_2$, то швидкість ініціювання процесу залежить від парціального тиску кисню (тобто від доступу кисню);

є) світло є ініціатором зародження ланцюга окислювальних перетворень у жирах.

Пероксисполуки у більшості токсичні для організму людини, тому використанні на харчові цілі жирів і жирових продуктів їх слід піддавати строгому контролю на вміст у них сполук пероксидного характеру.

Одним із найважливіших показників їх якості є **пероксидне число**, значення якого встановлює можливість тривалого зберігання, негайного використання або неможливості використання у харчуванні людини.

Жирова сировина і продукти піддаються біохімічним змінам, які зумовлені діями тканинної ліпази у процесі життєдіяльності і автолізу, а також ліпази мікроорганізмів, які забруднюють продукти після вилучення, зберігання і переробки жирової сировини.

Продукти гідролізу надають сировині і продуктам неприємних органолептичних властивостей, знижуючи тим самим якість продуктів. Про інтенсивність і рівень гідролітичних процесів судять по кислотному числу – важливому показнику якості жирових продуктів.

Для стабілізації показників якості жирових продуктів слід строго дотримуватись рекомендованих умов зберігання, а також застосування консервантів: солі, антиоксидантів.

Останнім часом є популярним збагачення жиромістної сировини жиророзчинними вітамінами А, С і каротиноїдами.

На підприємствах ресторанного господарства широко застосовується теплова обробка виробів із м'яса, риби, овочів і тіста – фритюрна жарка.

При фритюрній жарці жири піддаються досить жорсткому впливу: вони нагріваються до високих температур (160-170°C).

При цьому, до поверхні гарячого жиру є вільний доступ повітря, через шар жиру постійно проходить волога, що виділяється продуктом, при цьому жир піниться, що збільшує поверхню контакту його з повітрям; в жир попадають часточки обжарюваного продукту (якщо немає постійної фільтрації жиру) вони обуглюються і забруднюють жир продуктами пірогенетичного розкладу.

При термічній обробці в жирах відбувається чотири основних процеси: окислення, полімерізація, гідроліз і деструкція.

При температурі більше 200°C жири розкладаються (піроліз). При цьому різко зростає концентрація токсичних продуктів термоокислення, тому при фритюрній жарці нагрівання жирів більше 190°C не допускається.

Окислені жири затримують ріст, визивають захворювання шкіри, шлунково-кишкового тракту і печінки, а жири після тривалого прогрівання при 250°C і вище – розвиток злоякісних пухлин.

Швидкість змін вмісту в жирі окислених жирних кислот тісно пов'язано з поняттям про фритюрну стійкість жиру, під якою розуміють час у годинах, на протязі яких при даній температурі (зазвичай 180°C) рівень продуктів термоокислення у даному жирі досягає критичного значення (процент окислених жирних кислот, дорівнює 1) жир слід замінити.

Для стабілізації фритюрних жирів використовують хімічні, фізико-хімічні і фізичні методи.

До хімічних методів стабілізації відносять інгібування ланцюгової реакції окислення, зокрема використання природних і штучних антиоксидантів різної хімічної природи.

До фізико-хімічних методів відносять використання таких добавок, які утворюють плівку на границі розділу фаз жир і повітря і характеризуються термостабільністю і інертністю. До таких добавок відносять кремнійорганічні полімери, наприклад поліметилсилоксанові рідини.

До фізичних методів відносять гальмування небажаних окислювальних і полімеризаційних процесів у фритюрі шляхом обмеження доступу повітря до

поверхні гарячого жиру (наприклад, за допомогою «парової» подушки при негерметично закритій кришці, а також шляхом створення атмосфери інертних газів – діоксида вуглецю, азоту або шляхом вакуумування простору над розігрітим жиром і т.д.). Такі підходи реалізуються шляхом удосконалення конструкції жарочних апаратів.

4. БІОЛОГІЧНА ЦІННІСТЬ ХАРЧОВИХ ЛІПІДІВ

Цінність жиру визначається такими важливими показниками, як незамінність, перетравлення та всмоктування, які залежать від температури плавлення. Жири, які містять незамінну лінолеву кислоту та інші ПНЖК, мають найбільшу біологічну цінність, оскільки в організмі вони практично не синтезуються.

Важливим показником біологічної цінності жирів є їхнє перетравлення, яке визначається кількістю тригліцеридів, що всмокталися в лімфу та кров. Більшість природних жирів в організмі людини характеризується високим коефіцієнтом перетравлення.

Усмоктуваність жиру залежить від складу жирних кислот. Засвоюваність жирів з температурою плавлення, нижчою, ніж температура людського тіла, дорівнює 97—98%, якщо ж цей показник вище 37 °С, то засвоюваність жирів дорівнює 90%. Жири з температурою плавлення 50—60 °С засвоюються тільки на 70—80%.

При змішаному харчуванні засвоюється 96—98% свинячого жиру, 94—98% маргарину, 93—98% вершкового масла, 86—90% соняшникової олії, 80—94% яловичого жиру.

Показниками біологічної цінності жирів є також наявність в їхньому складі вітамінів А, D, E. Тому вершкове масло, яке містить ці вітаміни, незважаючи на низький рівень ПНЖК, є продуктом високої біологічної цінності. Воно може бути замінене тільки риб'ячим жиром, бо до його складу також входять ретинол та кальциферол.

В оліях містяться токофероли, в інших жирах вони практично відсутні. Отже, не існує природного харчового жиру, який містив би всі потрібні ліпіди. Біологічна цінність жирової частки раціону може бути забезпечена тільки відповідною сумішшю жирів.

Якість і чистоту жирів визначають фізичні та хімічні константи. До фізичних констант належать густина, температура плавлення та застигання, коефіцієнт рефракції (для рідких жирів); а до хімічних констант — числа омилення, йодне, кислотне, пероксидне та деякі інші показники.

Тверді жири сталої температури плавлення не мають. При нагріванні вони поступово переходять із твердого стану в рідкий. Однак за температурою плавлення можна розрізнити тваринні жири різного походження. Температура плавлення жиру тим менша, чим більше в його складі ненасичених жирних кислот і чим менше насичених, особливо стеаринової. Так, температура плавлення овечого жиру, який містить 62% насичених жирних кислот, вища, ніж свинячого жиру, в якому їх лише 47%.

Число омилення визначається кількістю міліграмів 0,1 N розчину КОН, витраченого на нейтралізацію жирних кислот, які утворились при омиленні 1 г

жиру (омилення — це гідроліз жирів лугами, внаслідок цієї реакції утворюються гліцерол і солі жирних кислот — мила).

Кислотне число свідчить про наявність у жиру вільних жирних кислот, які утворилися при розщепленні його молекул. Кислотне число визначається кількістю міліграмів розчину КОН, витраченого на нейтралізацію вільних жирних кислот, що містяться в 1 г жиру.

Йодне число визначається кількістю грамів йоду, які здатні приєднуватися до 100 г жиру. Цей показник характеризує наявність у жирах ненасичених жирних кислот.

При тривалому зберіганні жири під дією сонячного світла, кисню і вологи набувають неприємного смаку і запаху. Цей процес, що відбувається внаслідок окислення і гідролізу жирів, називається *згіркненням*. Найлегше окислюються ПНЖК. При цьому кисень приєднується на місця подвійних зв'язків і утворюються пероксиди. Пізніше на місці колишнього подвійного зв'язку виникає розрив вуглецевого ланцюга і утворюються альдегіди й кетони з короткими ланцюгами, типу масляної кислоти, з неприємними запахом і смаком. У процесі згіркнення жирів беруть участь окислювальні ферменти бактеріального походження, зокрема ліпоксигенази.

Для запобігання окисному згіркненню жирів або продуктів, що містять жири, до них додають антиоксиданти, які затримують процес окислення. Найбільш активним антиоксидантом є вітамін Є. Зберігання жирів у темряві, на холоді або в умовах вакууму також затримує їх окислення. Присутність металів, навпаки, прискорює окислення жирів.

Фізичні і хімічні константи жирів

Константа	Жир		
	яловичий	овечий	свинячий
Густина при температурі 15 °С, г/см ³	0,923—0,939	0,932—0,961	0,931—0,938
Температура плавлення, °С	42—52	44—55	36—46
Температура застигання, °С	27—38	32—45	26—32
Коефіцієнт заломлення світла при температурі 40°С	1,4510— 1,4583	1,4566— 1,4583	1,4536
Число омилення, мг КОН на 1 г жиру	190—200	192—198	193—200
Йодне число, г на 100 г жиру	33—47	31—46	46—66
Кислотне число, мг на 1 г жиру	0,1—0,6	0,1—0,2	0,3—0,9

5. РОЛЬ ЛІПІДІВ В ОРГАНІЗМІ ЛЮДИНИ

Ліпіди є джерелом енергії: при окисненні в організмі 1г жиру виділяється 9 ккал.

Ліпіди виконують структурно-пластичну роль, тому що входять до складу клітинних мембран усіх тканини. Мембранні структури клітин, утворені двома

шарами фосфоліпідів та білковим прошарком, містять ферменти, за участю яких забезпечуються упорядкованість потоків метаболітів у клітини та із них.

Жири є жиророзчинниками вітамінів А, Д, Є, К та сприяють їх засвоєнню. З харчовими жирами в організм надходить низка біологічно-активних речовин: фосфатиди, поліненасичені жирні кислоти, стерини та інше. Вони – носії смакових і ароматичних речовин, а також виконують роль емульгаторів.

Ліпіди, які входять до складу нервових клітин та їх відростків, забезпечують скерованість потоків нервових сигналів.

До групи ліпідів включають деякі гормони: статеві, кори надниркових які виконують регуляторну роль.

Ліпіди шкіри та внутрішніх органів виконують захисну функцію.

В організмі людини та тварин ліпіди охороняють тіло від переохолодження – термостатична роль, бо перешкоджають віддачі тепла, а також оберігають від механічного пошкодження.

Ліпіди, які виділяються сальними залозами, надають шкірі еластичність, охороняють її від висихання та розстрисківання.

Жирам також притаманна запасна функція – вони депонуються як запаси метаболічного «палива».

Для поповнення енергетичних витрат організму та побудови його клітинних структур у денному раціоні дорослій здоровій людині необхідно 80—100 г жиру. Ця норма містить не тільки вершкове масло та олію, але й жири м'яса, риби, сиру, молока, кондитерських виробів (жири, які в них містяться, називають невидимими).

Найбагатіші на ліпіди свинина, риба, птиця, печінка, а також кондитерські вироби (шоколад, какао, тістечка). У жирній яловичині жиру міститься 20%, у свинині — 30%.

Задоволення потреб організму в жирах тісно пов'язане з необхідністю одночасного забезпечення відповідною кількістю білків, вуглеводів та вітамінів.

Недостатнє надходження в організм жиру може призвести до ряду порушень функцій центральної нервової системи, послабленню імунобіологічних механізмів, патологічних змін шкіри, нирок, органів зору. При безжировій дієті у тварин припиняється ріст, зменшується маса тіла, порушуються статеві функції та водний обмін, зменшується виділення стероїдних гормонів у надниркових залозах, послаблюється стійкість організму до впливу несприятливих факторів, скорочується тривалість життя.

При різкому зниженні надходження жирів із їжею погіршується засвоюваність вітамінів та провітамінів, які входять до рослинної їжі (Є, К, β-каротину), зменшується енергетична цінність їжі, знижуються її органолептичні позитивні якості. Крім того, нежирна їжа недовго затримується в шлунку, внаслідок чого рефлекторно збуджується харчовий центр — виникає відчуття голоду.

У раціоні повинно міститися 25—30 г непрогрітої олії і в такому ж вигляді 30—35 г вершкового масла або відповідної за вмістом жиру кількості сметани, вершків. Складова частина раціону — кулінарні жири. Потреба в ліпідах

залежить від віку, статі, рівня добових енерговитрат. В їжі за рахунок жиру слід забезпечити 30% добової енергетичної цінності раціону.

За вмістом ПНЖК харчові жири діляться на три групи: перша — це ліпіди, які багаті на них: риб'ячий жир, а також рослинні олії (льняна, конопляна, соняшникова, бавовняна, кукурудзяна, соєва).

До другої групи належать жири із середнім вмістом ПНЖК: свиняче сало, гусячий та курячий жири.

У третій групі жирів кількість ПНЖК не перевищує 5—6%. Це — баранячий та яловичий жири, деякі види маргарину.

Особливо високою біологічною активністю вирізняється печінковий жир риб та морських ссавців.

Вважають, що потреби в ПНЖК родини омега-3 мають становити 1/8—1/10 потреби в ПНЖК родини омега-6. Тільки два види рослинної олії (соєва та оливкова) мають співвідношення цих кислот, близькі до рекомендованого.

Згідно з рекомендаціями Європейського бюро ВООЗ, насичені жирні кислоти мають становити 10%, мононенасичені — 10%, поліненасичені — 10% енергетичної цінності раціону.

Щоденна потреба в ПНЖК становить 5—10 г. Мінімальна потреба людини в лінолевій кислоті становить 4—6 г на день. Така її кількість міститься в 10—15 г соняшnikової олії.

При дефіциті ПНЖК у харчуванні припиняється ріст дітей, спостерігається некротичне ураження шкіри, змінюється проникність капілярів, знижується імунітет, виникає атеросклероз.

При недостатці лінолевої кислоти в раціоні розвивається тромбоз судин. Із дефіцитом ПНЖК пов'язують виникнення злоякісних пухлин. При відсутності фосфоліпідів в їжі знижується інтенсивність всмоктування ліпідів із кишечника.

У реальних умовах харчування часто не вистачає олії у натуральному (непрогрітому) вигляді, оскільки в рецептурах салатів, вінегретів передбачено введення її лише в кількості 3—5 г на порцію. Для задоволення добової потреби в оліях на підприємствах масового харчування слід забезпечити додаткову реалізацію розфасованих порцій.

Негативний вплив на організм має надмірне вживання жиру. Встановлено пряму залежність між надмірним вживанням жирів, особливо тваринного походження, та розвитком атеросклерозу, а також частотою виникнення раку. Небажано вживати надлишок тугоплавких жирів під час вечері, тому що вночі знижується інтенсивність надходження їх із крові до тканин, і вони можуть пошкоджувати мембрани еритроцитів та тромбоцитів, що насамперед небезпечно для літніх людей, які через атеросклероз мають схильність до утворення тромбів.

Надмірне споживання ПНЖК із раціоном може несприятливо впливати на організм, призводити до підвищення ризику автоокислення ліпідів у клітинних мембранах, спричиняє захворювання печінки і нирок. Крім того, знижується активність щитовидної залози та виникає нестача вітаміну С (ПНЖК — його антагоністи).

З метою зменшення надходження в організм жирів слід широко використовувати в харчуванні продукти з невеликим його вмістом, насамперед

нежирне м'ясо, рибу, знежирене молоко та продукти їх переробки. Це особливо важливо в похилому віці, а також для осіб, які займаються розумовою діяльністю, та людей, що ведуть малорухливий спосіб життя. Населення, що зайняте важкою фізичною працею, може в більшій кількості використовувати жирні м'ясні та молочні продукти.

Добова потреба в холестерині складає 0,5—1 г. Джерелом екзогенного холестерину є головним чином продукти тваринного походження.

При звичайному змішаному харчуванні в організм надходить у середньому 0,5 г холестерину, при багатому на жири раціоні — 1,4 г, а при бідній на жири їжі — від 0,04 до 0,11 г.

Бета-ситостерол міститься в арахісовій, соняшниковій, соєвій, бавовняній, кукурудзяній та оливковій оліях.

Доросла людина при збалансованому харчуванні повинна одержувати 5—10 г фосфоліпідів. Більша потреба в них є в осіб, які працюють в умовах зниженого барометричного тиску, недостачі O_2 , виконують важку фізичну або напружену розумову працю.

Фосфоліпіди містяться в основному в продуктах тваринного походження (м'ясо, печінка, мозок, жовтки яєць, сири, вершки, сметана). З рослинних продуктів значним вмістом фосфатидів характеризуються бобові та нерафінована соняшникова олія.

У процесі очистки (рафінування) олії втрачають багато фосфоліпідів, що знижує їхню біологічну цінність. Зміни молекул жирів під час теплової обробки залежать від температури та тривалості її впливу. Короткочасне нагрівання жиру під час смаження продуктів підвищує засвоюваність тугоплавких жирів (яловичого, баранячого), не змінює засвоюваності свинячого жиру і зменшує біологічну цінність олії та вершкового масла через нестійкість ПНЖК та вітаміну А. У зв'язку з цим для смаження слід використовувати топлене масло та сало, кулінарні жири. При тривалій тепловій обробці (більше 30 хв) відбувається не тільки руйнування біологічно активних речовин, які містяться в жирах, але й утворення токсичних продуктів окислення жирних кислот*. При нагріванні вище 200 °С та при багаторазовій тепловій обробці жири стають канцерогенними. Вміст полімерів у жирах не повинен перевищувати 1 %.

З огляду на вищевказане на підприємствах масового харчування необхідно суворо контролювати якість жиру, який використовується для смаження продуктів, особливо у фритюрі. Продукти окислення та полімеризації жирних кислот спричиняють подразнення слизової оболонки кишечника та обумовлюють тим самим посилення перистальтики, що може бути причиною зменшення засвоюваності продуктів, особливо засмажених у фритюрі. Продукти окислення можуть накопичуватися на сковорідках та іншому посуді, де жир нагрівається. Тому необхідне їх старанне очищення після кожного приготування їжі.

Терміни та умови зберігання різноманітних жирів неоднакові. Олію слід зберігати в закритому посуді в темному прохолодному місці. Топлені тваринні жири тривалий час не псуються при зберіганні в холодильнику. Значно коротший термін придатності вершкового масла та маргарину, бо вони містять воду в більшій кількості, ніж інші жири. Маргарин зберігають при температурі не вище 10 °С і не довше 15 діб, вершкове масло — не довше 10 діб за тих же

умов. Необхідно враховувати також те, що не слід зберігати жири поряд із продуктами, що мають сильний запах, бо вони легко вбирають сторонні запахи. Тугоплавкі жири більш стійкі до нагрівання та зберігання. Однак і вони окислюються на світлі та у вологих умовах.

ПИТАННЯ ДО САМОПЕРЕВІРКИ

1. Які речовини називаються ліпідами?
2. Назвіть основні принципи класифікації ліпідів за їхніми фізико-хімічними та біологічними властивостями.
3. Дайте коротку характеристику гліцеридам.
4. Яка залежність між жирнокислотним складом і властивостями тригліцеридів?
5. Напишіть формули основних видів жирних кислот, які входять до складу тригліцеридів.
6. Напишіть схему утворення жирів з гліцерину і жирних кислот.
7. З чого складається «сирий» жир?
8. Охарактеризуйте складові «сирого» жиру.
9. Гідроліз жирів: суть, умови, продукти гідролізу.
10. Переетифікація жирів: суть, умови, продукти переетерифікації.
11. Гідрогенізація жирів: суть, умови, продукти гідрогенізації.
12. Окислення: суть, умови, продукти окислення.
13. Як впливає висока термообробка на якість жирів?
14. Які методи стабілізації якості жирів Ви занете?
15. Наведіть фактори що негативно впливають на якість жиру та розкрийте суть процесів.
16. Яку роль відіграють ліпіди в організмі людини?
17. Яке значення мають фосфоліпіди?
18. Які функції поліненасичених жирних кислот в організмі людини?
19. Яка потреба людини в жирах?
20. Які наслідки викликають надлишок та недостача різних жирів у раціоні?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. с. 187 – 220
2. с. 404 – 496
3. с.39 - 41
4. с. 12 – 15

Додаткова:

1. с. 68 – 75
- 4.с. 105 - 117