**Лекція 4. Технологія виробництва вуглеводів**

***Загальна характеристика вуглеводів***

Вуглеводи (гліциди) — група первинних продуктів фотосинтезу, які складаються з карбону, гідрогену, оксигену. До них належать альдегіди або кетони багатоатомних спиртів, їх похідні та продукти конденсації.

**Сn (Н2О)m**

Вуглеводи за розміром молекули, властивістю до гідролізу з утворенням різної кількості мономерів поділяються на моносахариди та полісахариди.

***Класифікація***

*Моносахариди* (монози, прості цукри). До них відносяться вуглеводи, які не гідролізуються з утворенням простіших цукрів і містять від 3 до 9 атомів карбону. Це тверді, безбарвні кристалічні речовини. Вони легко розчиняються у воді і мають солодкий смак. Найбільш поширені в природі моносахариди – фруктоза і глюкоза. Рибоза і дезоксирибоза є складовими нуклеїнових кислот. За наявності альдегідних або кетонних груп моносахариди поділяють на альдози і кетози.

*Олігосахариди* – сполуки, що гідролізуються з утворенням невеликої кількості (2-10) простих цукрів. Молекули їх утворюються із двох – шести залишків моносахаридів, які зв'язані між собою глікозидними зв'язками. Це кристалічні, добре розчинні у воді, солодкі на смак речовини. Серед олігосахаридів найбільше значення мають дисахариди, молекули яких побудовані із двох молекул моносахаридів. Найбільш часто зустрічаються лактоза, молочний цукор, сахароза (буряковий цукор), мальтоза (солодовий цукор).

*Полісахаридами* називають високомолекулярні продукти поліконденсації моносахаридів, зв'язаних між собою глікозидними зв'язками, з утворенням лінійних чи розгалужених ланцюгів. Вони можуть бути побудовані із одного чи декількох видів моносахаридів. В залежності від цього розрізняють гомо – і гетерополісахариди. У воді ПС не розчиняються і на смак несолодкі.

Найпоширеніші з них крохмаль, який широко використовується у харчових технологіях: кондитерській, хлібопекарській, м'ясній, харчоконцентратній. Із крохмалю одержують спирт, глюкозу, декстрини, патоку; целюлоза, яка останнім часом зацікавлює як фізіологічно активна добавка в їжу через її здатність стимулювати моторику кишечника, адсорбувати хімічні токсиканти і радіонукліди; глікоген та хітин.

Вуглеводи – найбільш поширені органічні речовини в природі. Вони становлять основну масу рослин (біля 75-85%) у перерахунку на суху масу речовини та більшу частину раціону людини, є основним джерелом енергії

В організмі людини і тварин вуглеводи виконують наступні **функції**:

* + Енергетична. Вуглеводи вважаються найбільш енергетичним матеріалом. Вони забезпечують 50 – 60% добового споживання організму в енергії. Основне енергетичне джерело – це вільна глюкоза або запасений глікоген. Вуглеводи є основним субстратом мозку.
  + Пластична. Рибоза і дезоксирибоза використовуються для побудови АТФ, АДФ, нуклеотидів і нуклеїнових кислот. Вони є структурними компонентами клітинних мембран і входять до складу складних білків тканин і полісахаридів.
  + Запасна. Вуглеводи здатні відкладатися у вигляді глікогену в печінці та м’язах (у рослин у вигляді крохмалю та фруктозанів). У печінці глікогену може накопичуватись до 10 % загальної її маси
  + Специфічна. Деякі вуглеводи беруть участь в забезпеченні специфічності груп крові, у процесах зв’язування різних токсинів та в проведенні нервового імпульсу. До вуглеводів, які виконують специфічні функції, належить гепарин, (полісахарид побудований з глюкуронованої кислоти, глюкозаміну і залишків сульатної кислоти), який запобігає згортанню крові в судинах, олігосахариди материнського молока, що затримують розвиток деяких кишкових бактерій
  + Захисна. Складні вуглеводи є частиною компонентів імунної системи. Вони розташовуються в слизових речовинах і захищають від проникнення вірусів і бактерій, від механічних пошкоджень.
  + Регуляторна. Клітковина активує перистальтику кишечника, покращує травлення, сприяє засвоєнню поживних речовин.

*Недостатнє вживання* вуглеводів призводить до зменшення енергії в організмі, зниження тонусу ЦНС, послаблення уваги, зростання чутливості до холоду.

*Надмірне вживання* цукру сприяє карієсу зубів, порушенню нормального співвідношення між збуджувальними та гальмуючими процесами у нервовій системі дітей, що виявляється в їхній неврівноваженій поведінці. Надлишок цукру підтримує запальні процеси, алергізації організму.

**Одержання моносахаридів**

Моносахариди можна отримувати за допомогою синтетичних методів, але в цьому немає потреби, оскільки вигідніше їх добувати з природних продуктів. Синтетичні методи одержання моносахаридів.

1. Альдольна конденсація. Першим синтезував цукристі речовини О.

Бутлеров (1861 p.), який з формальдегіду під дією вапняної води одержав складну суміш гексоз (альдоз і кетоз).

1. Неповне окиснення шестиатомних спиртів. За звичайних умов при

окисненні багатоатомних спиртів утворюється, як правило, суміш вуглеводів альдозної та кетозної природи.

1. Гідроліз дисахаридів і полісахаридів.  Під час гідролізу крохмалю під

дією кислот спочатку має місце послаблення і розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами амілози і амілопектину. Це супроводжується порушенням структури крохмальних зерен і утворенням гомогенної маси. Далі відбувається розрив α-D-(1,4)- і α-D-(1,6)-зв’язків з приєднанням за місцем розриву молекули води. В процесі гідролізу наростає число вільних альдегідних груп, зменшується ступінь полімеризації. У міру проходження гідролізу і наростання редукуючих (відновних) речовин вміст декстрину зменшується, глюкози – збільшується, концентрація мальтози, три- і тетрацукрів спочатку збільшується, потім їх кількість знижується. Разом з основним процесом – гідролізом крохмалю – відбуваються побічні реакції реверсії і розкладання глюкози.

*Реверсія глюкози* – процес, що є зворотнім процесу полімеризації, з утворенням в основному інших дисахаридів – гентіобіоза, ізомальтози а також трисахаридів і складніших олігосахаридів.

В той же час відбувається і безповоротна інтрамолекулярна дегідратація глюкози як вторинна реакція в кислому середовищі з утворенням оксиметилфурфуролу, з якого потім утворюється левулінова і мурашина кислоти. За звичайних умов гідролізу крохмалю реакції цього типу займають незначне місце, а продуктів цих реакцій утворюється до 1%.

Оксиметилфурфурол – нестійка сполука, з якої можуть утворюватися, окрім вказаних вище, й інші сполуки. Його присутність пов'язана з появою барвникових речовин: під час полімеризації оксиметилфурфуролу утворюються барвникові речовини жовто-коричневого кольору.

Кислотний гідроліз довгий час був головним в отриманні глюкози з крохмалю. Цей спосіб має ряд істотних недоліків, які пов'язані з використанням високих концентрацій кислот і високої температури, що призводить до утворення продуктів термічної деградації і дегідратації вуглеводів й реакції трансглікозілювання.

1. Оксінитрильний синтез для отримання вищіх моносахаридів.
2. Хіміко-ензиматичні методи

Ферментативний гідроліз крохмалю: крохмаль гідролізується під дією

амілолітичних ферментів. До групи амілолітичних ферментів відносяться α- і β-амілаза, глюкоамілаза й деякі інші ферменти. Амілази бувають двох типів: ендо- і екзоамілази.

Представником ендоамілаз є α-амілаза, що здатна до розриву внутрішньомолекулярних зв'язків у високополімерних ланцюгах субстрату. Глюкоамілаза і β-амілаза є екзоамілазами, тобто ферментами, що атакують субстрат з нередукуючого кінця.

Основні компоненти крохмалю можуть бути гідролізовані ферментативним шляхом двома способами.

Амілоза може бути гідролізована ферментом α-амілазою (α-1,4-глюкан-4-глюканогідролаза) з розривом α-1,4-связи амілозних ланцюгів і з утворенням глюкози і мальтози. Крім того, амілоза може бути гідролізована ферментом β-амілазою (α-1,4-глюканмальтогідролаза) до декстрину і мальтози. Декстрин – це полісахарид з проміжною довжиною ланцюга, що утворюються в результаті дії амілаз.

Схему гідролізу крохмалю α-амілазою можна представити так:

***крохмальhttps://cpo.stu.cn.ua/Oksana/harch_himia_lekcii/img/img_81.jpgα-декстрини(багато)+мальтоза(мало)+глюкоза(мало)***

β-Амілаза (а-1,4-глюканмальтогідролаза) є екзоамілазою, що проявляє спорідненість до передостаннього α-(1,4)-зв’язку з нередукуючого кінця лінійної ділянки амілози або амілопектину. На відміну від α-амілази, β-амілаза практично не гідролізує нативний крохмаль; клейстеризованний крохмаль гідролізується до мальтози в β-конфігурації. Схему можна записати таким чином:

***крохмаль (глікоген)****https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/harch_himia_lekcii/img/img_82.jpg****мальтоза (54...58) + β-декстрин (42...46%)***

Амілопектин також гідролізується α- і β -амілазами до залишкового декстрину. α-1,6-Зв'язки, що знаходяться в точках галуження, гідролізуються особливими ферментами: α-1,6-глюкозидами. За спільної дії α-амілази і α-1,6-глюкозидази амілопектин може бути повністю розщеплений до мальтози і глюкози. Кінцеві продукти гідролізу (мальтоза і глюкоза) можуть утворюватися за нагрівання крохмаловмісних продуктів в кислому середовищі.

*Ферментативний гідроліз крохмалю* використовується у багатьох харчових технологіях як один з необхідних процесів, що забезпечують якість кінцевого продукту – в хлібопеченні (процес тістоприготування і випічки хліба), виробництві пива (отримання пивного сусла, сушка солоду), квасу (отримання квасних хлібців), спирту (підготовка сировини для бродіння), різних цукристих крохмалопродуктів (глюкози, патоки, цукрових сиропів).

***Ферментативний гідроліз некрохмалистих полісахаридів*.**

Цей гідроліз має місце під дією ферментів целюлітичного, геміцелюлазного і пектолітичного комплексу.

Гідроліз целюлози відбувається під дією комплексу целюлітичних ферментів.

Геміцелюлози разом з пектиновими речовинами утворюють основну речовину клітинних оболонок рослин. Гідроліз геміцелюлоз має місце під дією комплексу геміцелюлазних ферментів. Ця група полісахаридів, різнорідна за будовою, молекулярною масою і складом, під час гідролізу дає досить різноманітний набір сполук: глюкозу, фруктозу, манозу, галактозу, ксилозу, арабінозу, глюкуронову і галактуронову кислоти.

Гідроліз пектинових речовин має місце під дією пектолітичних ферментів. Пектинестераза гідролізує естерні зв'язки в пектиновій кислоті і пектині і відщеплює метиловий спирт.

Полігалактуроназа здійснює гідролітичне розщеплення α-1,4-глікозидних зв'язків в ланцюзі пектинових речовин і за своєю дією на пектинові речовини поділяється на ендо- і екзоферменти.

Протопектиназа – це фермент, що діє на протопектин. Використовується в харчовій технології для повнішої переробки сировини і поліпшення якості продукції.

***Реакції дегідратації і термічної деградації вуглеводів***

Під час переробки харчової сировини в харчові продукти реакції дегідратації і термічної деградації вуглеводів займають важливе місце. Вони каталізуються кислотами і лугами, і багато з них відбуваються за типом β-елімінації. Пентози, як головний продукт дегідратації, дають фурфурол, гексози – оксиметилфурфурол й інші продукти, такі як 2-гідроксиацетилфуран, ізомальтол і мальтол. Фрагментація вуглецевих ланцюгів цих продуктів дегідратації призводить до утворення левулінової, мурашиної, молочної, оцтової кислот і ряду інших сполук. Деякі з продуктів, що утворюються, мають певний запах і тому можуть надавати харчовому продукту бажаний або, навпаки, небажаний аромат.

Як приклад розглянемо способи отримання лактози (C12H22O11 — вуглевод групи дисахаридів, міститься в молоці і молочних продуктах)

Молекула лактози складається із залишків молекул глюкози і галактози і володіє відновлюваними властивостями.

*Технологічний процес виробництва лактози*

Лактоза виробляється декількох видів і сортів: фармакопейний, рафінований, харчовий, цукор-сирець (технічна лактоза).

Молочний цукор-сирець випускається декількох видів, залежно від змісту лактози, води і азотистих сполук: поліпшений, вищого і першого сорту. Виробляють лактозу декількома способами: згущенням молочної сироватки з подальшою кристалізацією лактози з пересушеного розчину, або сушінням молочної сироватки, попередньо очищеної мембранними методами. Середній склад цукру-сирцю,(%): масова частка води: 2,0-3,0; золи: 1,5-3,0; азотистих сполук: 1,0-3,0; лактози: 90,0- 95,5.

Технологічний процес виробництва молочного цукру-сирцю:

* Приймання, оцінка якості сировини;
* Очищення від молочного жиру і казеїнового пилу;
* Теплова коагуляція сироваткових білків 90-95 °С: підсирна сироватка підкислюється до 30-35 °C, сирна, казеїнова сироватка розкислюють лугом: 10-15 °C;
* Центрифугування з метою освітлення сироватки;
* Згущення очищеної освітленої сироватки - 60-65%;
* Кристалізація лактози: тривалий режим - 35 годин, з 90 до 10 ° С; прискорений режим - 15 годин, з 70 до 10°С
* Відділення кристалів від меляси центрифугуванням, вологість кристалізованого молочного цукру - 8-12%;
* Сушка молочного цукру - температура гріючого повітря на вході в сушарку - 130-140 °С, на виході - 65-75 °С;
* Охолодження в пневмотранспорті;
* Фасування і пакування.

У результаті виходить цукор-сирець. Подальша переробка цукру-сирцю призводить до отримання рафінованого або фармакопейного молочного цукру з вмістом лактози 99,0-99,5%.

***Харчовий молочний цукор***. Склад молочного цукру, %: лактоза - 95,7, волога - 1,8, зола - 1,5, азотисті сполуки - 0,16.

Додаткова операція технології харчового молочного цукру - Рафінування. Проводиться при температурі 70-80 °С протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні. Домішки видаляють за допомогою освітлюючого активованого вугілля, діатомиту.

***Рафінований молочний цукор***, у відсотках містить :лактоза - 98,6,волога - 1,0,зола - 0,3. В якості сировини використовується молочний цукор-сирець вищого сорту.

Додаткові операції технологічного процесу – розчинення цукру-сирцю в гарячій воді при температурі 90 °С; очищення та фільтрація для виділення активованого вугілля і фарбувальних речовин, розмелювання сухого порошку молочного цукру.

Технологічний процес виробництва лактози з використанням мембранних установок має наступні етапи:

* Збір, охолодження сироватки;
* Очищення від білкового пилу і жиру, теплова обробка;
* Ультрафільтрація сироватки (видалення сироваткових білків);
* Нанофільтрація сироватки (підгущення і часткова демінералізація);
* Демінералізація концентрату лактози за допомогою установки електродіалізу, при необхідності, декальцінування;
* Відділення і меляси, відбілювання шляхом використання декантеру;
* Сушка.