

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Л.Э. Ржечицкая, В.С. Гамаюрова

ПИЩЕВАЯ ХИМИЯ

Часть 2. Водорастворимые витамины

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2013

УДК 664:577.1(075.8)

ББК 36-1

Ржечицкая Л.Э.

Пищевая химия. Часть 2. Водорастворимые витамины : учебное пособие / Л.Э. Ржечицкая, В.С. Гамаюрова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 140 с.

ISBN 978-5-7882-1499-3

Пособие написано в соответствии с основной образовательной программой по дисциплине Б.3.09 «Пищевая химия».

Рассмотрены теоретические вопросы, раскрыты механизмы химических реакций, лежащих в основе представленных аналитических методов, приведены расчетные формулы обработки результатов исследований, способы приготовления реактивов, контрольные вопросы для самоконтроля.

Предназначено для практической и самостоятельной работы студентов, обучающихся по направлению подготовки 260100 «Продукты питания из растительного сырья», профиль «Технология детского и функционального питания».

Подготовлено на кафедре пищевой биотехнологии.

Табл. 23. Рис.1. Библиогр.: 27 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета.

Рецензенты: д-р биол. наук, доц. каф. пищевой технологии Иркутского гос. технол. ун-та *В.В. Верхотуров*
начальник отдела технического контроля ОАО «Казанский жировой комбинат» канд. хим. наук *Г.С. Степанова*

ISBN 978-5-7882-1499-3

© Ржечицкая Л.Э., Гамаюрова В.С., 2013

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013

Введение

Витамины – это низкомолекулярные биорегуляторы, необходимые в небольших количествах для осуществления нормальной жизнедеятельности любых организмов, в том числе и человека. Основной путь поступления витаминов – с пищей, так как их биосинтез в организме человека или не осуществляется, или недостаточен.

Термин «витамин» был предложен в 1912 г. польским биохимиком К.Функом, им же было введено понятие «авитаминоз» – дефицит того или иного витамина. Природные соединения, которые являются биологическими предшественниками витаминов и легко превращаются в них в организме человека, называются провитаминами. К ним относятся, например, каротины, расщепляющиеся в организме с образованием витамина А, и некоторые стерины (эргостерин, 7-дегидрохолестерин и др.), превращающиеся в витамин D.

Классифицируют витамины по растворимости и делят на водорастворимые и жирорастворимые. Жирорастворимыми витаминами являются витамины А, D, Е и К, водорастворимыми – витамины В₁, В₂, В₃ (пантотеновая кислота), В₅ (никотиновая (амид)), В₆, В₇ (биотин), В₉ (фолиевая кислота), В₁₂, С.

Основная биохимическая функция водорастворимых витаминов состоит в участии в многочисленных ферментативных процессах в качестве коферментов. Коферменты – это органические соединения небелковой природы, необходимые для осуществления каталитического действия многих ферментов, которые, как правило, являются производными водорастворимых витаминов. Поэтому авитаминоз сопровождается снижением ферментативной активности многих метаболических процессов. Исключение составляет витамин С, который обладает разнообразной биологической активностью и является очень важным антиоксидантом

живой природы и выступает в качестве кофермента некоторых оксидоредуктаз.

Понимание роли витаминов позволяет оценить причину появления различных патологических состояний, связанных с нарушением метаболизма веществ. В первую очередь дефицит того или иного витамина приводит к снижению активности соответствующего фермента, торможению метаболического процесса. Поскольку организм является сбалансированной, саморегулирующейся системой, изменение метаболизма какого-либо вещества влечет за собой изменения в обмене и других метаболитов. На начальной стадии организм способен компенсировать недостаток отдельных витаминов и снизить его отрицательное влияние, путем изменения метаболизма других веществ. Такое состояние называется гиповитаминоз. При устранении дефицита витамина организм возвращается в нормальное состояние.

Длительное отсутствие в пищевом рационе витамина, когда ресурсы организма по снижению этого влияния исчерпаны, вызывает развитие авитаминоза, который может привести летальному исходу. Пагубны для жизнедеятельности организма не только недостаток витаминов, но и их избыток, особенно, если он имеет хронический характер. При этом могут развиваться гипervитаминозы, наиболее опасные при применении жирорастворимых витаминов. Витамины обладают исключительно высокой биологической активностью, при этом высокая степень селективности сочетается с универсальностью их действия. Суточная потребность витаминов обычно составляет от нескольких микрограмм до миллиграмм.

Всевозрастающий интерес к витаминам обусловлен постоянно увеличивающимся спросом на здоровую пищу и повсеместным применением биологически активных добавок, содержащих витамины. Перспективным направлением является не столько развитие новых лекарственных форм, сколько витаминизирование пищи.

1 ВИТАМИН С

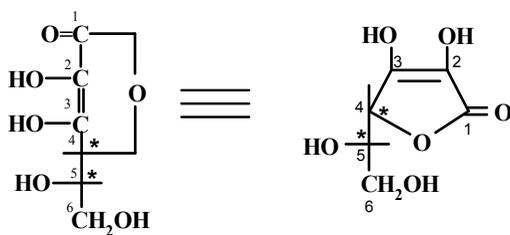
Витамин С (аскорбиновая кислота, гексуроновая кислота) отличается от всех других витаминов как по химии и биохимии, так и своей широкой распространенностью, он вездесущ, – присутствует как в животном, так и в растительном мире, причем его роль до сих пор окончательно не выяснена.

Витамин С производится в больших количествах, чем все остальные витамины вместе взятые. Это одно из немногих чистых химических веществ, которое потребляется человеком в граммовых количествах (больше потребляют только сахар). Казалось, что после установления структуры витамина, эта простая молекула ничем не может удивить. Тем не менее витамин С является предметом многочисленных дискуссий. Причем он был предметом дискуссий задолго до того, как была установлена его структура, его роль в лечении и профилактике цинги дебатировалась на протяжении столетий, и даже само существование витамина С подвергалось сомнению. Драматична история открытия и установления структуры витамина С. Спорны рекомендуемые дозы витамина С для человека от 30 мг до 10 г в день. Биохимия витамина С очень далека от понимания, хотя интенсивно исследуется.

Открытие витамина С является одной из интереснейших страниц в истории науки. Прежде всего это было связано с таким распространенным до 19 века заболеванием, как цинга. Это заболевание поражало мореплавателей, особенно в длительных морских экспедициях. Сегодня известно, что цинга – болезнь, вызванная недостатком витаминов, и она сопутствовала человечеству на протяжении всей его истории. Однако длительные морские путешествия привлекли к ней особое внимание. Эта болезнь вызывает кровотечение в тканях, ломкость кровеносных сосудов, кровоточивость десен, потерю зубов, анемию, общую слабость. Цинга сопровождает любые бедствия, связанные со

снабжением продовольствием (длительные неурожаи, осады). Давно было известно, что цингу можно предупредить потреблением цитрусовых и на флоте она была побеждена после того, как стали вводить в рацион моряков в обязательном порядке лимонный сок. Однако выделить витамин С длительное время не удавалось. Настоящая гонка за неуловимым витамином С началась после Первой мировой войны. С. Цильва пытался выделить витамин из концентрированных соков цитрусовых. И хотя выделенный им препарат обладал сильным антискорбутным (противоцинготным) действием, выделить чистое кристаллическое вещество не удалось. Основным препятствием явился тот факт, что витамин, будучи углеводоподобным веществом, трудно очищался от других углеводов, присутствующих во фруктовых соках. Выделить витамин С в кристаллическом виде удалось А. Сент-Дьердьи, а окончательно установил его структуру Н. Хеурс, за что им в 1937 г. была присуждена Нобелевская премия.

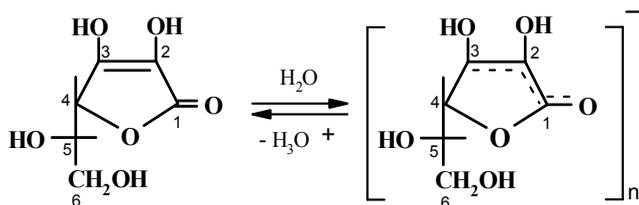
Аскорбиновая кислота (АК) – производное моносахарида L-ряда, ее эмпирическая формула указывает на родство с гексозами.



L- аскорбиновая кислота

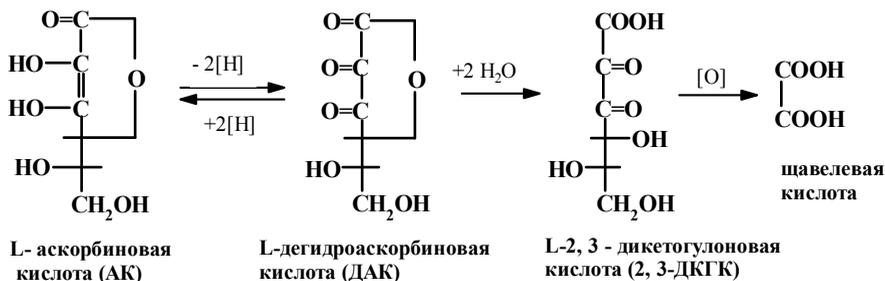
АК является γ -лактоном, имеет L-конфигурацию C^5 (содержит два асимметричный центр при C^4 и C^5). Кислотные свойства АК такой же силы, как и у карбоновых кислот, она титруется щелочами и образует соли. Однако кислотные свойства обусловлены не наличием карбоксильной группы, а енольными HO-группами: pK_1 (C^3-OH) равна 4,25 и pK_2 (C^2-OH) равна 11,79. Енольные гидроксилы (при C^3 и C^2) способные к ионизации стабилизированы за счет находящейся в цикле карбо-

нильной группой, при этом происходит делокализация отрицательного заряда и формирование анионной системы:



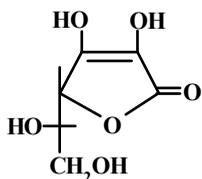
Данная структура и определяет каталитические функции витамина С – способность к обратимым окислительно-восстановительным превращениям, сопровождающимся переносом атомов водорода на акцептор.

В природе витамин С существует в двух формах: аскорбиновая кислота и дегидроаскорбиновая кислота (ДАК), которые обладают одинаковой С-витаминной активностью. АК является самым сильным восстановительным агентом и выступает переносчиком водорода во многих ферментативных реакциях, протекающих в клетке. Она легко окисляется такими ферментами, как пероксидаза в присутствии перекиси водорода и некоторых флавоноидов (флаванов, флавонолов), фенолоксидаса, цитохромоксидаза. Восстанавливая различные окисленные формы ферментов, АК окисляется до ДАК. Последняя легко и обратимо регенерируется в L-аскорбиновую кислоту при участии глутатиона за счет сульфгидрильной группы при воздействии оксидоредуктазы.

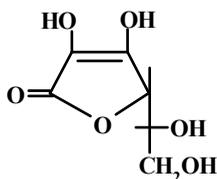


ДАК – это нейтральный лактон, который легко гидратируется, а затем гидролизуется с раскрытием лактонного кольца и образованием 2, 3-дикетогулоновой кислоты (ДКГК). Дальнейшее окисление ведет необратимо к образованию щавелевой кислоты. В этом ряду окисления аскорбиновой кислоты: АК ↔ ДАК → ДКГК → щавелевая кислота, ДАК еще сохраняет антикорбутное свойство, однако дальнейшие продукты окисления теряют эту способность.

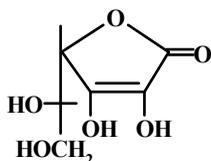
Аскорбиновая кислота имеет два асимметрических атома углерода (в положении C₄ и C₅) и образует четыре оптических изомера, из которых две эпимерные формы дают по два оптических изомера – D- и L-аскорбиновой кислоты и их диастереоизомеры – D- и L-изоаскорбиновой кислоты. Из них витаминную активность проявляет изомер с L-конфигурацией гидроксила при C₅, и изомер, имеющий лактонное кольцо, образованное по гидроксильной группе D-конфигурации при C₄. Антикорбутную активность проявляет еще только D-изоаскорбиновая кислота (в 20 раз ниже, чем L-аскорбиновая).



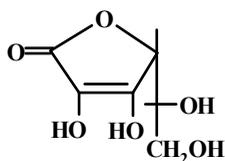
L- аскорбиновая
кислота (витамин С)



D- аскорбиновая
кислота



L- изоаскорбиновая
кислота

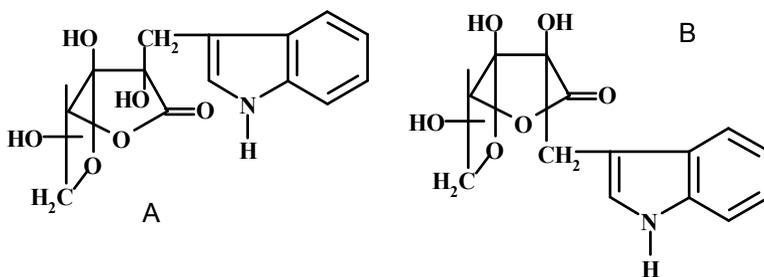


D- изоаскорбинова
кислота

D-аскорбиновая кислота не обладает такими свойствами и является антивитаминном. D-аскорбиновая кислота и D-, L-изоаскорбиновые кислоты в природе не встречаются, они получены синтетическим путем. Все че-

четыре изомера находят применение в пищевой промышленности в качестве антиокислителей, аскорбиновая кислота – E300–E305, соли изоаскорбиновой кислоты E316–E318.

Многие растения содержат еще одну очень устойчивую форму витамина С – аскорбиген, который синтезируется в листьях растений. Это растительная форма, в которой аскорбиновая кислота связана с белками, нуклеиновыми кислотами, биофлавоноидами. По структуре он представляет собой индольное производное L-аскорбиновой кислоты (А и В формы). Природной форме отвечает аскорбиген А.



Особенно богаты аскорбигеном овощи из семейства крестоцветных. Он почти не обладает антискорбутными свойствами. Однако в организме человека он превращается в аскорбиновую кислоту, что обуславливает способность капусты длительное время сохранять витамин С.

Витамин С широко распространен в природе. Большинство представителей земной фауны способны биосинтезировать витамин из D-глюкозы, при этом одной из обязательных стадий является инверсия из D-конфигурации в L. Исключение составляют приматы, в том числе *Номо sapiens*, и некоторые другие млекопитающие, а также рыбы, отдельные насекомые и виды птиц, которые утратили эту способность примерно 25 миллионов лет назад. Считается, что эта ошибка природы произошла за счет утраты одного из ферментов, необходимого для биосинтеза аскорбиновой кислоты. У животных, способных к самообеспечению вита-

мином С, биосинтез АК осуществляется в печени (млекопитающие) или почках (птицы, рептилии).

Все хлорофиллсодержащие растения и прорастающие семена синтезируют аскорбиновую кислоту из D-глюкозы или D-галактозы. Окисление аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиной кислоты в растениях катализирует фермент – аскорбатоксидаза, от активности которого зависит содержание витамина в растительном сырье: чем выше активность фермента, тем ниже содержание витамина. Самыми богатыми источниками витамина С являются шиповник и черная смородина, все виды капусты, цитрусовые, томаты и зеленый перец, печеный картофель и листовые овощи (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание витамина С во фруктах и овощах

Наименование Продукта	Массовая доля, мг%	Наименование Продукта	Массовая доля, мг%
Плоды шиповника	1000	Земляника	60
Красный перец	250	Лимоны	50
Черная смородина	200	Мандарины	40
Облепиха	200	Капуста листовая	47
Киви	180	Капуста белокочанная	45
Петрушка	150	Лук порей	35
Зеленый перец	128	Квашеная капуста	30
Хрен	120	Молодой картофель	30
Капуста брокколи	113	Томаты	25
Брюссельская капуста	109	Зеленый горошек	25
Укроп	100	Печеный картофель	17
Черемша	100	Старый картофель	8
Кресс-салат	79	Морковь	6
Цветная капуста	78	Яблоки	6
Апельсины	60	Сливы	3

Данные о содержании витамина С в растительных продуктах колеблются в широких пределах в зависимости от множества параметров: места произрастания, характеристики почвы, погодных условий и т.д. В животных продуктах в достаточном количестве витамин С содержится (мг%): в печени – 30, почках – 10, сердце – 4, молоке – 1–4.

Биохимия витамина С в основном исследована на животных и эта проблема далеко не раскрыта, особенно не ясна роль витамина в растениях. Витамин С принимает участие в многочисленных биологических явлениях: окислительно-восстановительных процессах, входит в состав ферментов, обеспечивающих клеточное дыхание, участвует в углеводном и белковом обмене, особенно метаболизме аминокислот, повышает сопротивляемость организма инфекциям, регулирует холестериновый обмен, участвует в работе желудочно-кишечного тракта, поджелудочной железы, совместно с витамином Р обеспечивает эластичность кровеносных сосудов, обезвреживает действие ряда токсинов (мышьяк, свинец).

Все известные реакции с участием витамина С можно разбить на три группы: окислительные (гидроксилирование), восстановительные (например, устранение потенциально опасных окислительных свободных радикалов) и окислительно-восстановительные (имеющие отношение к переносу электронов и мембранному потенциалу через установление протонного градиента). Сама аскорбиновая кислота является восстановителем и, следовательно, не может непосредственно способствовать окислению. Но внутри живой клетки витамин может существовать в различных формах, которые образуют окислительно-восстановительные пары. Эти пары способны осуществлять как окисление, так и восстановление компонентов других окислительно-восстановительных пар.

Различные физиологически активные формы витамина С представлены на рис. 1 Эти формы взаимозаменяемы и позволяют объяснить многие свойства витамина. Участие витамина С в реакциях окисления и гидро-

кислирования объясняется наличием окислительно-восстановительной пары АК/ДАК.

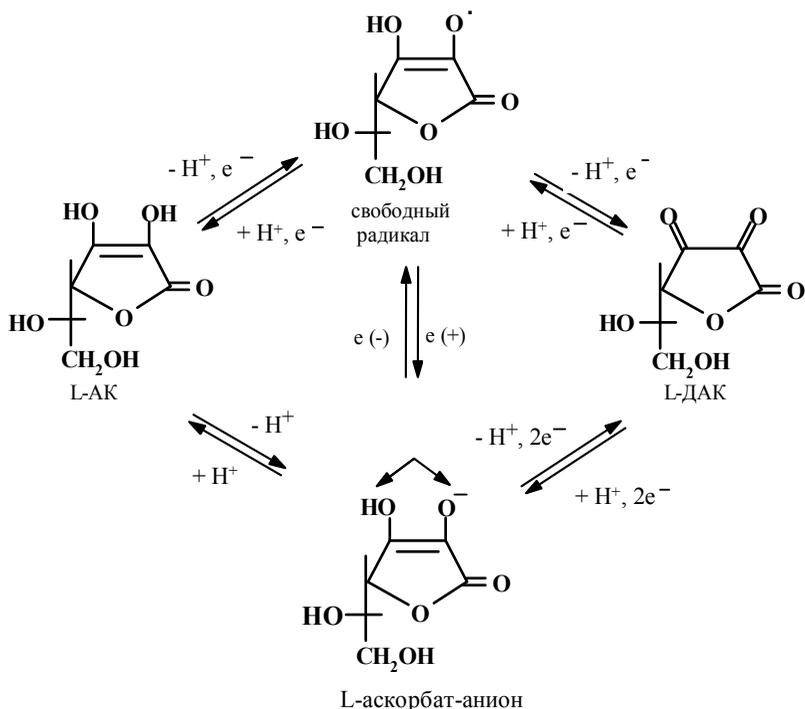


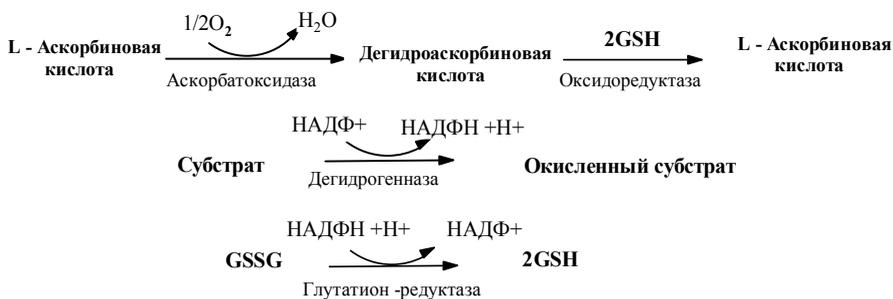
Рис. 1. Схема взаимопревращений физиологически активных окислительно-восстановительных пар витамина С

Примером подобных процессов является участие аскорбиновой кислоты в метаболизме некоторых аминокислот: превращение пролина и лизина в гидроксипролин и гидроксилизин, превращение триптофана в серотонин и превращение фенилаланина и тирозина в гомогентизиновую кислоту.

Превращения пролина и лизина имеет большое значение и объясняет антискорбутное действие витамина С. Гидроксипролин и гидроксилизин содержатся в животных тканях практически только в составе коллагена, на долю которого приходится около 1/3 всех белков орга-

низа млекопитающих. Волокна коллагена входят в состав сухожилий, кожи, хрящей, кровеносных сосудов, сердечных клапанов, костей, зубов, межпозвонковых дисков и т.д. Коллаген обеспечивает внеклеточный каркас у всех многоклеточных. Формирование физиологически активного коллагена с четвертичной структурой возможно только при наличии гидроксированных остатков пролина и лизина. Роль аскорбиновой кислоты заключается в том, что она сохраняет в восстановленном состоянии ион железа (II), который является кофактором гидроксилазы, катализирующей гидроксирование пролина и лизина. Коллаген, синтезированный при недостатке витамина С, не способен к образованию полноценных волокон, что является причиной ломкости сосудов, поражения кожи и других признаков цинги.

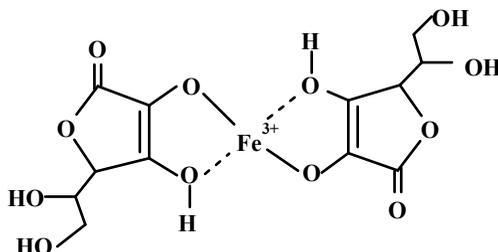
Восстановительные свойства витамина С проявляются в их антиоксидантной способности гасить чрезвычайно реакционноспособные окислительные радикалы, например, гидроксильный и пероксидный радикалы. В растениях защиту от супероксидных радикалов обеспечивает система, в которую входят аскорбат, глутатион и кофермент – НАДФН₂.



Витамин С выступает кофактором многих монооксигеназ. Предполагается участие витамина С в переносе электронов в дыхательной цепи и окислительном фосфорилировании, вероятно, он выступает донором электронов для восстановления цитохрома С. Окислительно-восстановительная пара АК/ДАК осуществляет перенос электронов ме-

жду метаболитами и кислородом, претерпевая циклические изменения и переходя от окисленной формы к восстановленной.

Витамин С обеспечивает защиту витамина Е на границе раздела липидно/водной фазы. Восстановительная способность АК обеспечивает восстановление фолиевой кислоты (В₉). Известна способность витамина С образовывать комплексы с ионами металлов, которые могут восстанавливаться, например ионы Fe (III), Cu (II), Ni (II), Mn (II) и др. Координационные связи в подобных комплексах, как правило, формируются за счет атомов кислорода гидроксильных групп при С² и С³. Для комплекса L-аскорбата железа предложена следующая структуры.



Считается, что основная роль витамина С в метаболизме заключается в том, что он является оптимальным, хотя и не единственным фактором, необходимым для поддержания медь- и железосодержащих ферментов в восстановленном состоянии, в котором они наиболее активны.

АК оказывает разностороннее влияние на процессы обмена веществ у здоровых людей, а при различных патологических состояниях благоприятствует нормальному течению обмена веществ и функционированию различных органов и систем организма. Гиповитаминоз витамина С проявляется в потере аппетита, анемии, быстрой утомляемости, весенней усталости, склонности к кровоточивости, инфекционным заболеваниям и других симптомах.

Суточная потребность человека в витамине С зависит от возраста, пола, типа выполняемой работы, состояния беременности или лактации,