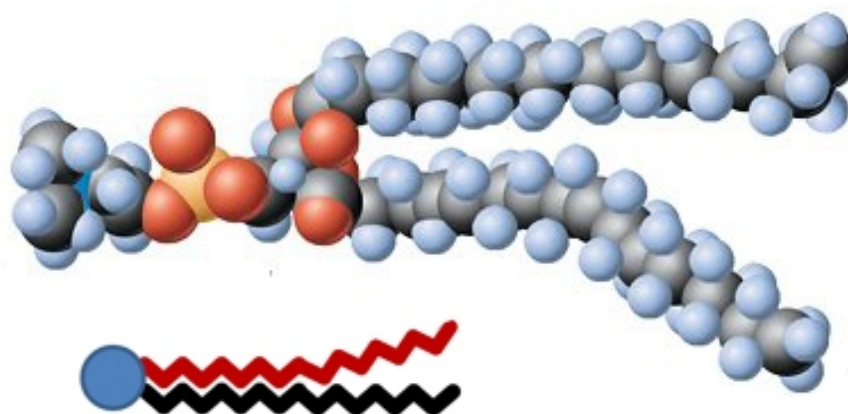


*С.С. Иванова, С. Н. Петрова*

# Биохимия растительного сырья

*Учебное пособие*



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

С.С. Иванова, С. Н. Петрова

# **Биохимия растительного сырья**

Учебное пособие

Иваново 2015

УДК 633.85:581.19(07)

**Иванова, С.С.**

Биохимия растительного сырья: учеб. пособие / С.С. Иванова; С.Н. Петрова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2015. – 72 с.

Учебное пособие содержит краткий курс лекций по дисциплине «Биохимия растительного сырья», входящей в направление подготовки бакалавров 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья» по профилю «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов».

В пособии дана морфологическая характеристика масличных растений, приведены сведения о химическом составе семян и основных биохимических закономерностях в процессах созревания семян, накопления в них сухого вещества. Особое внимание уделяется рассмотрению особенностей жирно-кислотного состава растительных масел, научных и технологических аспектов природного синтеза запасных веществ в масличных семенах, включая и послеуборочные процессы.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Продукты питания из растительного сырья» по профилю подготовки «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов».

Табл. 3. Ил. 14. Библиогр.: 5 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Т. П. Кустова  
(Ивановский государственный университет);

кандидат химических наук, научный сотрудник Т. Н. Лебедева  
(Институт химии растворов им.Г.А. Крестова РАН)

© Иванова С.С., Петрова С.Н., 2015

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2015

## Оглавление

Введение .....	5
Масличное сырье: основная характеристика .....	6
Раздел 1. МОРФОЛОГО-АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН И ПЛОДОВ .....	10
Разнокачественность семян и плодов.....	12
Морфолого-анатомическое строение семян масличных растений .....	12
Строение клеток основных и покровных тканей масличных плодов и семян .....	14
Раздел 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН.....	19
Липиды .....	19
Жирные кислоты.....	20
Запасные липиды .....	22
Некоторые химические реакции с участием ТАГ .....	23
Структурные липиды .....	25
Неомыляемые липиды.....	29
Азотсодержащие вещества .....	32
Запасные белки .....	33
Важнейшие ферменты масличных семян .....	34
Растительные белки-ингибиторы.....	37
Лектины .....	37
Азотсодержащие вещества небелковой природы .....	38
Углеводы .....	39
Производные углеводов .....	40
Органические кислоты.....	44
Локализация запасных липидов, белков и углеводов в растительной клетке .....	44
Минеральные элементы.....	45
Раздел 3. ОБМЕН ВЕЩЕСТВ В ЖИЗНЕННОМ ЦИКЛЕ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН.....	47
Биохимические процессы, протекающие при прорастании семян .....	47
Биохимические процессы при созревании семян и накоплении сухого вещества.....	53
Накопление липидов .....	54
Синтез жирных кислот.....	54
Синтез фосфолипидов и триацилглицеринов.....	58
Влияние внешних условий на накопление и состав липидов.....	60

Накопление белков .....	61
Накопление углеводов .....	62
Процессы, протекающие в семенах в стадии уборочной спелости .....	63
Дозревание в поле.....	63
Послеуборочное дозревание.....	64
Самосогревание .....	67
Прорастание .....	67
Приложение.....	69
Список использованной литературы .....	70

## Введение

Биохимия, или биологическая химия, изучает химический состав организмов, а также превращения веществ и энергии, лежащие в основе жизнедеятельности организмов. По объектам исследования биохимию разделяют обычно на биохимию растений, животных и микроорганизмов.

В курсе «Биохимия растительного сырья» для студентов, обучающихся по направлению «Продукты питания из растительного сырья», обсуждаются морфологическая характеристика, химический состав и превращения веществ в семенах масличных растений.

*Масличными* называют растения, в семенах или плодах которых жирные масла накапливаются в количествах, экономически оправдывающих их промышленную переработку. В настоящее время в группу промышленных включено более 100 масличных растений. Если ранее было экономически выгодно перерабатывать семена с содержанием жира 25 %, то теперь, благодаря развитию технологии, успешно перерабатывается сырьё, содержащее 7-10 % масла.

Растительные масла применяются в пищевой промышленности и в технических целях. Технические растительные масла являются источником получения жирных кислот, моющих средств. Из окисленных масел вырабатывают лаки, краски, олифы и др. изделия. Большое количество растительных масел применяют для приготовления охлаждающих жидкостей, технологических смазок, полирующих составов и т.д. Касторовое, оливковое, какао-масло применяют в производстве фармацевтических препаратов и косметических средств. Белки масличных семян в виде белковых концентратов, изолятов и гидролизатов используют для повышения биологической ценности многих пищевых продуктов, а также в качестве составного компонента комбикорма для животных. Плодовая и семенная оболочки масличных семян, состоящие в основном из целлюлозы, являются сырьем для гидролизного производства, а также служат перспективным источником для получения восков и других химических продуктов. Так, при переработке 100 т семян подсолнечника можно получить 47 т масла, 30 т шрота (пищевого и кормового белка), 20 т плодовой оболочки, 3 т составляют потери. Масличные семена и продукты их переработки содержат кроме масла и белка богатейший комплекс биологически активных соединений, макро-, микро- и ультрамикроэлементы. Богат и разнообразен фосфолипидный комплекс масличных семян.

Знание химического состава растительных организмов, превращений веществ в них помогут будущему инженеру-технологу пищевой промышленности правильно понять химические и биохимические процессы, происходящие при хранении, транспортировке и переработке пищевого растительного сырья, направлять эти процессы в нужную сторону с целью придания готовому продукту хорошего внешнего вида, вкуса, аромата, высокой пищевой и биологической ценности.

## Масличное сырье: основная характеристика

Для характеристики масличных плодов и семян важное значение имеет понятие сорт масличных растений. Сорт – это совокупность растений с одинаковым вегетационным периодом, внешним видом и размерами растения, его плодов и семян. Создание сортов или гибридов растений с заданными свойствами – цель селекции. Существует два типа селекции - популяционная (в основе лежит создание сортов-популяций с устойчивыми наследуемыми свойствами) и гетерозисная (создание гибридов растений с резко повышенными полезными свойствами в первых поколениях). С помощью селекции масличность подсолнечных семян за последние 50 лет удвоилась.

Для получения новых улучшенных сортов селекционеры выращивают семенной фонд на специальных делянках, на которых невозможно переопыление, и в результате получают *суперэлит* – семена, по своим показателям превышающие паспортные данные этого сорта. Суперэлиты покупают и высевают на делянках аграрные предприятия и получают *элит*. После посева элитных сортов на полях получают *семена первого воспроизводства*, по своим показателям соответствующие паспортным данным этого сорта. Именно семена первого воспроизводства должны поступать на перерабатывающие предприятия, однако реально, из-за высокой цены на суперэлит, на переработку идут семена уже второго и третьего воспроизводства. Чем больше номер воспроизводства, тем качество семян ниже по сравнению с заявленными в паспортных данных сорта; это связано с переопылением с дикорастущими родственниками и влиянием климатических условий произрастания.

Но селекция – процесс медленный. Процесс создания новых сортов можно ускорить методами генной инженерии - введением или удалением специфических генов. В настоящее время в мировой практике разрешены к коммерческому применению следующие трансгенные масличные и белково-масличные растения: соя, рапс, хлопчатник и лен. Некоторые из этих культур помимо высокой устойчивости отличаются от традиционных также по жирно-кислотному составу масла. Например, были созданы трансгенные сорта рапса с повышенным содержанием лауриновой, стеариновой кислот, сои – с повышенным содержанием полиненасыщенных жирных кислот. На 2013 г. в России было официально зарегистрировано 19 линий генно-модифицированных растений (линии сои, картофеля, кукурузы, сахарной свеклы и риса).

## ***Виды масличного сырья***

В зависимости от использования в хозяйственной деятельности человека масличные растения делят на подгруппы:

- 1) *чисто масличные* выращивают в основном для получения из семян жирного масла<sup>1</sup> (подсолнечник, клещевина, кунжут, сафлор и тунг);
- 2) *прядильно-масличные* выращивают для получения ценного волокна и масла (хлопчатник, лен, конопля);
- 3) *эфирно-масличные* выращивают с целью получения эфирного масла<sup>2</sup>, а отходы этого производства содержат значительное количество жирного масла (кориандр, анис);
- 4) *белково-масличные*, семена которых содержат ценный белок, используемый для производства пищевых белковых продуктов, и масло (соя, арахис);
- 5) *пряно-масличные*, из нелипидной части которых получают пряности (горчица).

Одно и то же растение может быть источником нескольких видов масел различного химического состава, полученных из различных частей растения. Так, из плодов масличной пальмы получают пальмовое масло, содержащееся в мякоти плода, и пальмоядровое масло, содержащееся в ядре, - эти масла отличаются по жирно-кислотному составу и своим физическим свойствам.

Масличные семена, по содержанию в них масла, можно условно разбить на три группы:

- *низкомасличные* семена с масличностью 15-35 %, в ядре которых на 1 г гелевой части<sup>3</sup> приходится 0,18-0,54 г масла (соя);
- *среднемасличные* семена с масличностью 36-55 %, в ядре которых на 1 г гелевой части приходится 0,55-0,82 г масла (хлопчатник, лен, рапс);
- *высокомасличные* семена с масличностью 56-75 % и выше, в ядре которых на 1 г гелевой части приходится 0,8-3,0 г масла и более (подсолнечник, клещевина).

Содержание масла в некоторых видах масличного сырья представлено в табл. 1.

---

<sup>1</sup> Жирными называют масла, содержащие высокомолекулярные триацилглицерины, на бумаге оставляют жирное пятно.

<sup>2</sup> Эфирными называют масла, содержащие сравнительно низкомолекулярные вещества, летучие при нормальных условиях; не оставляют на бумаге жирного пятна.

<sup>3</sup> Гелевая часть семян - это абсолютно сухое обезжиренное вещество семян, то есть его твердая часть, состоящая из белков, углеводов и минеральных веществ.



Таблица 1. Содержание липидов в семенах масличных культур в процентах на абсолютно сухое вещество (а.с.в.)

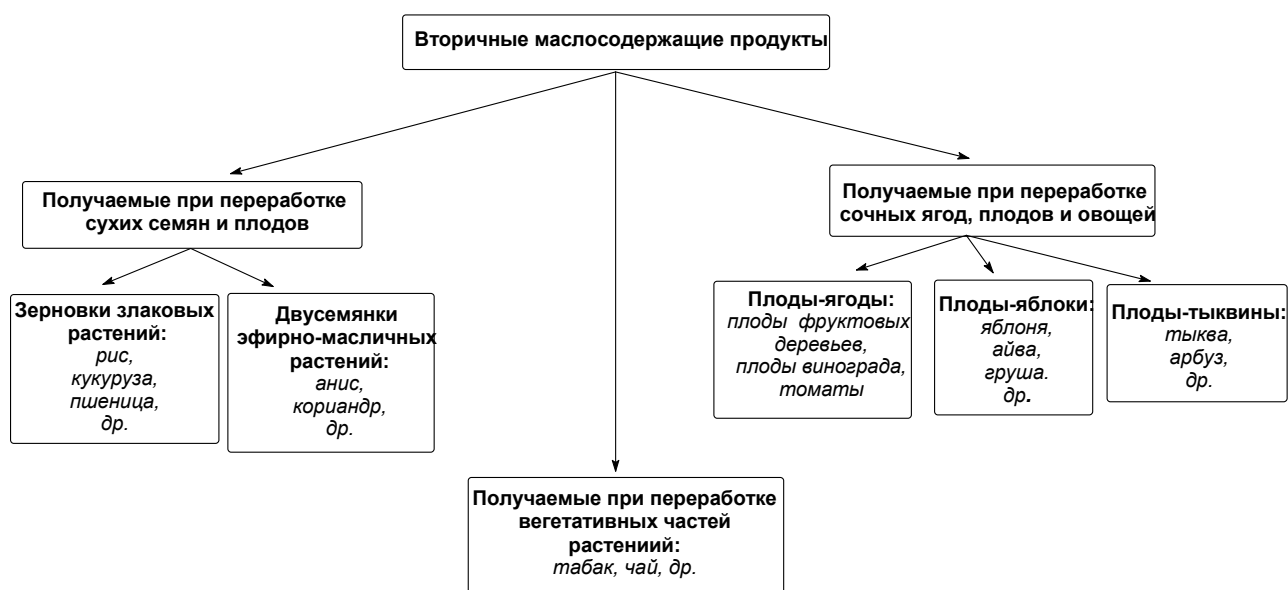
Масличная культура	Содержание липидов, % по массе на а.с.в		Масличная культура	Содержание липидов, % по массе на а.с.в.	
	Семена	Ядро		Семена	Ядро
Арахис	40,2-60,7	44-60	Маслина	Мякоть 23-49	Ядро 25-28
Горчица	16,5-49,2		Пальма масличная	Мякоть плода 46-66	Пальмиста <sup>2</sup> 45,4-53,8
Какао-бобы	49-57	50,7-75	Подсолнечник	33-57	51-65
Клещевина	35-59,5		Рапс	38-45	
Копра <sup>1</sup>	65-72		Сафлор	15-37	
Конопля	30-38	56,6-59,2	Соя	13,5-25,4	
Кукуруза	30-48		Хлопчатник	15,9-28,6	34,1-46,8
Лен	26,9-47,2	47,8-66			
Тунг	Орех 39,8				

<sup>1</sup>Высушенная маслосодержащая ткань (эндосперм) плодов кокосовой пальмы.

<sup>2</sup>Ядра плодов масличной пальмы.

Основными масличными культурами в России являются: подсолнечник, соя, лен, рапс, рыжик. Масла, полученные из этих семян, при комнатной температуре имеют жидкую консистенцию, поскольку их жирно-кислотный состав представлен в основном ненасыщенными жирными кислотами.

Кроме масличных семян и плодов источниками получения растительных масел могут быть так называемые *вторичные маслосодержащие продукты (ВМП)*, получаемые при переработке растительного сельскохозяйственного сырья. Например, рисовое и пшеничное масла получают из отрубей соответствующих злаковых культур, кукурузное масло – из зародышей кукурузы. Значительные возможности в качестве дополнительного источника растительного масла представляют продукты консервного, эфирно-масличного, винодельческого, табачного, чайного и др. производств.



Однако, несмотря на относительно высокую масличность и низкую стоимость ВМП, при получении из них жирного масла возникает ряд трудностей. ВМП на пищевых предприятиях получают после разрушения или повреждения клеточной структуры семян. Так, зародыши злаковых культур лишаются защитных покровов, и уже в первые часы хранения под действием кислорода воздуха, собственных ферментов и ферментов микрофлоры в их клетках протекают гидролитические и окислительные процессы. Снижаются выход и качество масла. Кориандровые семена меньше повреждаются, но все равно после извлечения из них эфирного масла стойкость семян при хранении снижается, и качество жирного масла ухудшается. Плодовые косточки, семена винограда, томатов, арбузов не подвергаются интенсивному воздействию с разрушением тканей. Но их получают в условиях высокой влажности, а немедленно их подсушить невозможно. Это приводит к ухудшению качества масла и снижению его стойкости при хранении. Тем не менее, благодаря интенсивно совершенствующимся технологическим решениям, методы сохранения ВМП становятся более эффективны, и производство жирных масел из вторичных продуктов в настоящее время постоянно расширяется.

## Раздел 1. МОРФОЛОГО-АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН И ПЛОДОВ

Масличные растения принадлежат к группе цветковых (семенных) растений, для которых характерно размножение с помощью семян. Особенностью размножения цветковых растений является образование цветка. Составляющими цветка являются пестик и тычинки, которые участвуют в процессе оплодотворения. В результате этого процесса из семяпочки образуется одно или несколько семян, состоящих из зародыша, эндосперма и семенной оболочки. Плод формируется из семяпочки, а также столбика и завязи. После оплодотворения семяпочки из стенок завязи образуется околоплодник.

Плоды на растении обычно собраны в соцветия, строение и формы которых значительно влияют на размеры, химический состав и технологическое качество семян.

**Типы соцветий.** Соцветия делятся на два класса – верхоцветные (лен, хлопчатник) и бокоцветные (рапс, горчица, кориандр, подсолнечник) (рис. 1). У *верхуцветных* - верхушка главной оси соцветия раньше других заканчивается цветком, и рост прекращается, а остальные цветки появляются позже и развиваются в нисходящем порядке. Верхушечный цветок первым дает плод. Чем позже появляется цветок, тем более недозрелыми к моменту уборки могут оказаться плоды и семена растения.

У *бокоцветных* - верхушка главной оси соцветия продолжает расти, и на ней формируются боковые ветки и цветки. Цветки развиваются в восходящей последовательности - верхние цветки развиваются позже, они хуже снабжаются питательными веществами.

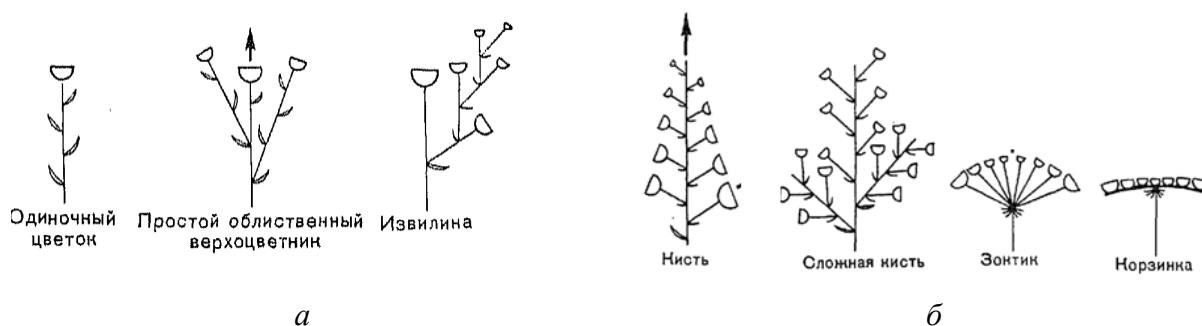


Рис. 1. Типы соцветий: верхоцветные (а) и бокоцветные (б)

**Типы плодов.** В зависимости от свойств околоплодника различают плоды - сухие (вскрывающиеся и невскрывающиеся) и сочные, по количеству семян - многосемянные и односемянные. У масличных растений в основном сухие плоды.

Сухие плоды: *семянка* – односемянный плод с относительно тонким кожистым околоплодником, легко отделяющимся от семени. При созревании семянка не раскрывается и падает вместе с семенем. Наиболее характерный пример – семянка подсолнечника, сафлора.

*Двусемянка* – образуется в двугнездовой завязи, которая при созревании расщепляется на две семянки. Каждая из семянок представляет собой нераскрывающийся плод со свободно лежащим в нем семенем. Пример – плоды кориандра.

*Орешек (орех)* – односемянный невскрывающийся плод с сильно одревесневшим околоплодником (лещина, граб). Среди масличных растений плод-орешек характерен для периллы, ляллеманции и конопли.

*Зерновка* – односемянный плод с тонким околоплодником, плотно прижатым к семени и срастающимся с ним только у основания. Характерна для семейства мятликовых (злаков).

*Коробочка* – многосемянный разнотипно вскрывающийся плод. Такие плоды вскрываются по трещинам, швам, перегородкам и створкам. Иногда семена высыплются через отверстия в стенке нераскрывающегося околоплодника (мак). Плоды типа коробочка образуют хлопчатник, лен, клещевина кунжут и мак.

*Боб* – многосемянный плод, развивающийся из одного плодолистика и вскрывающийся двумя створками; семена расположены вдоль шва. Характерен для семейства бобовых (сои, арахиса).

*Стручок (стручочек)* – многосемянный плод из двух плодолистиков с пленчатой перегородкой между ними. Вскрывается двумя створками по продольно-кольцевым трещинам в стенке плода. Семена остаются на плаценте, окружающей перегородку. Характерен для семейства крестоцветных (из масличных – горчица, рапс, рыжик, сурепица).

**Сочные плоды.** Из сочных плодов промышленное значение имеют маслины, плоды семейства пальмовых, косточки плодов фруктовых деревьев рода сливовых.

*Костянка* – односемянный плод, в околоплоднике которого хорошо видны три слоя: наружный – кожица, средний – мясистый и внутренний твердый – косточка с семенем внутри. Плоды-костянки образуются у кокосовой пальмы, маслины, сливы, персика и вишни.

*Ягода* – многосемянный сочный плод с мясистым околоплодником, в мякоти которого находится большое количество семян. Встречается в самых различных семействах – тыквенные (тыква, арбуз), пасленовые (томат), виноградовые, брусничные.

## Разнокачественность семян и плодов

Семена и плоды растений одного вида и даже одного растения могут значительно отличаться по химическому составу, морфологическим признакам и физиологическим свойствам. Поэтому при характеристике семян и плодов говорят об их средних или типичных свойствах.

Причины разнокачественности:

1. Различие в местонахождении развивающегося семени на материнском растении. Например, у клецвины семена центрального соцветия значительно богаче маслом по сравнению с семенами боковых ветвей. У подсолнечника из-за особенностей строения корзинки подсолнечника семена и цветки центральной зоны хуже снабжаются водой и питательными веществами. И как следствие наиболее крупные и богатые маслом семена находятся в краевой зоне корзинки.

2. Разнокачественность может быть связана с состоянием листьев в период созревания семян. Например, при обрывании части листьев у льна в период цветения уменьшается масса семян. Влияет также повреждение листьев ветром, насекомыми и микроорганизмами.

3. Семена могут различаться генетически, если изначально были различия в составе и свойствах пыльцевых зерен, семяпочек и зародышевых мешков. Это так называемая генетическая разнокачественность.

4. Экологическая разнокачественность – результат формирования семян в изменяющихся условиях внешней среды и при разной обеспеченности зародыша питательными веществами.

## Морфолого-анатомическое строение семян масличных растений

Масличные растения принадлежат к различным ботаническим семействам. Строение семян отдельных видов растений варьируется, но все они имеют три обязательные части:

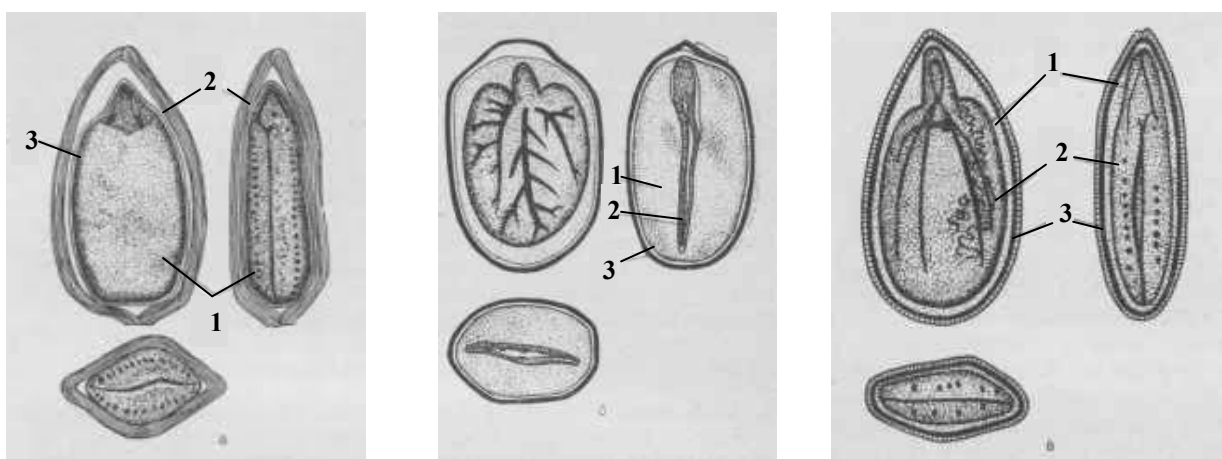
- |  |   |   |
|--|---|---|
| 1) зародыш;  | } | <b>запасающие ткани</b> <sup>4</sup> – содержат запасные питательные вещества, которые используются при прорастании семени. |
| 2) эндосперм – окружает зародыш и заполняет внутреннюю полость семени; |   |   |
| 3) семенная оболочка, окружающая эндосперм с зародышем.                |   |   |

<sup>4</sup> Ткань – система клеток, структурно и функционально взаимосвязанных друг с другом и обычно сходных по происхождению.

Условно семена можно разделить на три группы – без эндосперма, с эндоспермом и с равномерно развитым зародышем и эндоспермом. Так, у подсолнечника, горчицы и сои все запасные вещества в основном сосредоточены в зародыше, точнее в его семядолях (рис. 2,а). У клещевины, мака и кунжута, наоборот, в зародыше практически нет запасных веществ, зато хорошо развит эндосперм (рис. 2,б). У льна запасные вещества распределены равномерно между эндоспермом и семядолями (рис. 2,в).

**Покровные ткани** – расположены на границе с внешней средой и выполняют защитные функции. Оболочки семян большинства растений состоят из мощной и твердой волокнистой ткани из толстостенных и, как правило, мертвых клеток.

В составе покровных тканей семян присутствуют липиды (в основном воски и воскоподобные соединения), что обеспечивает непроницаемость для воды и кислорода воздуха и способствует прорастанию семян при условиях, наиболее благоприятных для развития проростка. В семенной оболочке некоторых растений (например, льна) накапливаются слизи, которые при контакте с водой набухают, и семена становятся клейкими. Это удерживает семена на почве и исключает их смывание и унос дождем или ветром. А осенью в условиях избыточной влажности благодаря такому специфическому химическому составу семенной оболочки поступление кислорода к зародышу затрудняется, и прорастание семян задерживается до наступления более благоприятных условий.



*a*

*б*

*в*

Рис. 2. Распределение запасных веществ по тканям семян: *a* – семянка подсолнечника: семядоли зародыша (1), семенная (2) и плодовая (3) оболочки; *б* – семя клещевины: эндосперм (1), семядоли зародыша (2), семенная оболочка (3); *в* – семя льна: семядоли зародыша (1), эндосперм (2), семенная оболочка (3)

## Строение клеток основных и покровных тканей масличных плодов и семян

Ткани состоят из основных функциональных единиц всех живых организмов – клеток. Типичная растительная клетка – это клетка основной (запасяющей) ткани семян, которая способна осуществлять все метаболические процессы. Клетки покровных тканей полностью или частично лишены метаболической активности. Клетки различаются по форме, величине и химическому составу в зависимости от физиологических функций ткани, вида растения и возраста, но сохраняют единый для растительной клетки план строения.

**Структурные элементы клеток.** В клетках тканей семян различают два основных элемента - *клеточную стенку и протопласт* (рис. 3).

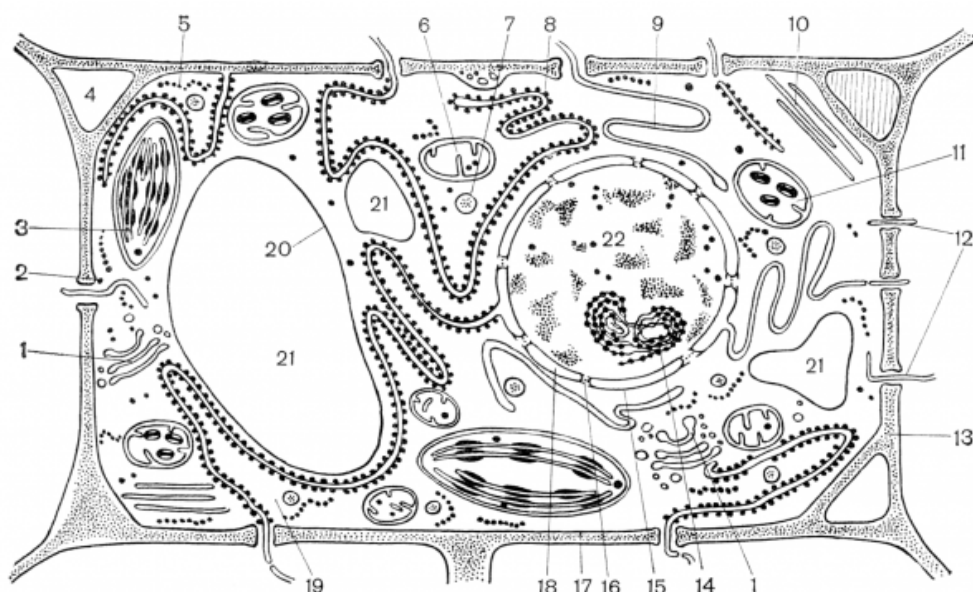


Рис. 3. Схема строения растительной клетки: 1 - аппарат Гольджи; 2 - свободно расположенные рибосомы; 3 - хлоропласты; 4 - межклеточные пространства; 5 - полирибосомы (несколько связанных между собой рибосом); 6 - митохондрии; 7 - лизосомы; 8 - гранулярная эндоплазматическая сеть; 9 - гладкая эндоплазматическая сеть; 10 - микротрубочки; 11 - пластиды; 12 - плазмодесмы; 13 - клеточная стенка; 14 - ядрышко; 15, 18 - ядерная оболочка; 16 - поры в ядерной оболочке; 17 - плазмалемма; 19 - гиалоплазма (матрикс цитоплазмы); 20 - тонопласт; 21 - вакуоли; 22 - ядро

В отличие от животной клетки, растительная клетка имеет жесткую полисахаридную *клеточную стенку*. Она со всех сторон окружает протопласт и служит для него механической опорой.

Самый наружный слой клеточной стенки, примыкающий к оболочке, - поверхностная клеточная мембрана - *плазмалемма*. Она обеспечивает избирательное проникновение веществ в клетку и из клетки.

Соседние клетки контактируют друг с другом не по всей поверхности, и по углам клеток образуется свободное межклеточное пространство. На поверхности растительной ткани оно открыто в окружающую атмосферу, и каждая клетка может получать необходимое количество кислорода.

Клеточные стенки имеют поры, через которые с помощью выростов цитоплазмы (*плазмодесм*) соседние клетки связаны друг с другом в единую систему.

Клеточная стенка в растущей клетке является метаболически активной системой. Процесс развития плодов и семян – это процесс деления клеток с образованием вокруг каждой прочной полисахаридной оболочки. В клеточках, закончивших рост, биохимическая активность клеточной оболочки резко падает.

Клеточные стенки маслосодержащих тканей достаточно тонкие, их толщина изменяется от 0,3 (у хлопчатника) до 1,3 мкм (у сои).

Клеточные стенки тканей плодов и внешних семенных оболочек отличаются от клеточных стенок основных маслосодержащих тканей. С возрастом в процессе формирования защитных свойств клеточная оболочка пропитывается веществами, повышающими ее механическую прочность. Накопление в оболочке клетки лигнина ведет к одревеснению оболочки. Клетки с одревесневшими стенками не только механически прочнее, но и менее проницаемы для воды, кислорода и других газов. Через одревесневшую клеточную оболочку возможен некоторый обмен веществ, но в большинстве случаев эти клетки отмирают.

Кроме одревеснения в оболочке клеток покровных тканей протекают процессы опробкования клеточных стенок, при которых в оболочках клеток появляется гидрофобное вещество липидной природы – суберин.

Поверхность клеточных стенок плодовой оболочки, обращенная к атмосфере, содержит кутин. Такие клетки образуют защитную ткань – кутикулу, предохраняющую семена от неблагоприятных внешних воздействий и проникновения в них микроорганизмов и состоящую из трех слоев: воскового, кутинизированного и внутреннего, состоящего из кутина, воска и полисахаридов.

При обезжиривании маслосодержащего материала современные технологии основаны на необходимости максимального разрушения клеток и соответственно клеточной оболочки.

*Протопласт* состоит из цитоплазмы и одной крупной или нескольких мелких вакуолей.

*Вакуоль* – часть объема протопласта, отделенная от цитоплазмы однослойной мембраной (тонопластом). Центральная вакуоль зрелой клетки занимает 70-95 % ее объема. Клеточный сок вакуоли – водянистая жидкость с pH=2-5 со-



держит растворенные органические и неорганические соли (фосфаты, оксалаты и др.), сахара, аминокислоты, белки, продукты обмена веществ (таннины, гликозиды, алкалоиды), некоторые пигменты. Функции вакуоли – регуляция водно-солевого обмена, обеспечение жесткости клетки, накопление запасных веществ и выведение из обмена токсичных веществ.

В цитоплазму погружены ядро клетки и многочисленные специализированные структуры – органоиды (митохондрии, пластиды, эндоплазматическая сеть, комплекс Гольджи, клеточная мембрана, микротельца).

*Ядро* – самый большой органоид клетки, в молодых клетках достигает  $\frac{3}{4}$  от их объема. Внутри ядра – ядрышко, состоящее из рибонуклеопротеидов (РНП), предшественников рибосом, осуществляющих биосинтез белка. В ядре находятся хромосомы, с помощью которых осуществляется хранение наследственной информации в виде ДНК и ее удвоение при делении клетки.

*Митохондрии* – органоиды, обеспечивающие клетку энергией. Источником энергии служат процессы биологического окисления, которые начинаются с окисления пировиноградной кислоты (образующейся в цитоплазме) и заканчиваются образованием  $\text{CO}_2$  и воды. Митохондрии сами синтезируют свои белки, информация о строении которых записана в собственной кольцевой ДНК.

*Эндоплазматическая сеть (ЭПС; эндоплазматический ретикулум, ЭПР)* представляет собой трехмерный лабиринт мембранных каналов. Различают гладкую и гранулярную ЭПС. Функции гладкой ЭПС – синтез триглицеридов, накопление и выведение из клетки ядовитых веществ. Основная функция гранулярной ЭПС – синтез белков на комплексах рибосом – полирибосомах.

В растительных клетках присутствуют специфичные органоиды – *пластиды*. Важнейшие из пластид – *хлоропласты* – содержат зеленый пигмент хлорофилл, с помощью которого энергия света преобразуется в энергию химических связей (фотосинтез). В растительных клетках присутствуют и другие пластиды – *хромoplastы*, содержащие каротиноиды, пигменты желто-оранжевого цвета, и бесцветные *лейкопласты*. Все пластиды способны превращаться друг в друга. В результате этих взаимных превращений у созревающих семян исчезает зеленая окраска. При прорастании семян в темноте проростки белые, а на свету зеленые, т.к. в них под действием солнечного света из лейкопластов образуется хлорофилл.

*Аппарат Гольджи* – это скопление сплюснутых пузырьков, образованных биомембранами. Их основная роль – транспорт клеточных продуктов синтеза к внешней биомембране клетки.

*Микротельца* – производные эндоплазматической сети, окружены одинарной мембраной. Известно несколько типов микротелец – пероксисомы, глиоксисомы, сферосомы, лизосомы. *Пероксисомы* находятся в фотосинтезирующих клетках листьев, участвуют в фотодыхании растений. В них происходит ферментативное разложение токсичного пероксида водорода до  $H_2O$  и  $O_2$ . *Глиоксисомы* – участвуют в превращении липидов в углеводы; присутствуют в масло-содержащих тканях до тех пор, пока рост проростков поддерживается за счет расходования запасных липидов. *Сферосомы* имеют форму сфер, заполненных запасными липидами (триацилглицеринами); в зрелой клетке они занимают все свободное пространство. Сферосомы содержат также ферменты, осуществляющие синтез фосфолипидов. Размеры сферосом различны (0,4-3 мкм), что связано с размерами семян. Так, в случае рапса, имеющего мелкие семена, сферосомы очень маленькие. Это затрудняет их разрушение при промышленной переработке семян и объясняет сравнительно большие потери масла со шротом. *Лизосомы* – представляют собой пузырьки, окруженные одним мембранным слоем. Они содержат гидролитические ферменты и осуществляют внутриклеточное пищеварение.

Растительные клетки содержат также *алеионовые зерна*, в которых хранятся запасные белки. Они встречаются в виде аморфных или кристаллических отложений разнообразной формы и строения. *Крахмальные зерна* содержат запасные углеводы.

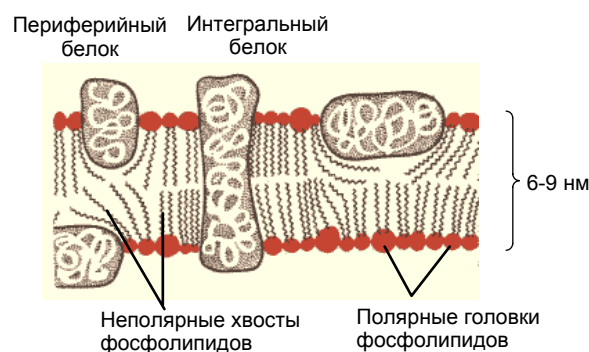


Рис. 4. Жидкостно-мозаичная модель плазматической биомембраны

Все химические реакции в живой клетке идут в строго локализованных малых объемах, определяемых размерами органоидов клетки и отделенных от окружающей среды *биологическими мембранами* (рис. 4). Биомембрана содержит в своем составе липиды, белки, гетерогенные макромолекулы (гликопротеиды, гликолипиды) и в зависимости от выполняемой функции многочисленные минорные соединения (коферменты, нуклеиновые кислоты, антиоксиданты, каротиноиды, неорганические ионы и т.п.). Основу биомембраны со-

ставляет двойной фосфолипидный слой (бислой), гидрофобные фрагменты молекул которого погружены в толщу мембраны, а полярные группы ориентированы наружу в окружающую водную среду. Главная функция мембранных липидов состоит в том, что они поддерживают механическую стабильность биомембран и придают им гидрофобные свойства. Мембранные белки локализованы на поверхности бислоя, или внедрены на различную глубину в гидрофобную зону, или пронизывают мембрану насквозь. Мембранные белки в основном служат катализаторами протекающих в клетке химических реакций (многие белки мембран – ферменты).

Биомембрана не является статичной структурой. Молекулы липидов и белков могут перемещаться и находятся в непрерывном движении. Подвижность молекул в бислое, или величина вязкости бислоя, определяется соотношением между остатками насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. При понижении температуры бислой из относительно текучего переходит в твердую гелеподобную структуру, что нарушает жизнедеятельность мембраны. Для липидного бислоя, содержащего остатки ненасыщенных жирных кислот, переход к твердому состоянию происходит при более низких температурах, чем для бислоя, содержащего остатки насыщенных жирных кислот. В связи с этим при созревании семян растения синтезируют только такие жирные кислоты, которые соответствуют благоприятным для них температурным условиям внешней среды.

## Раздел 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН

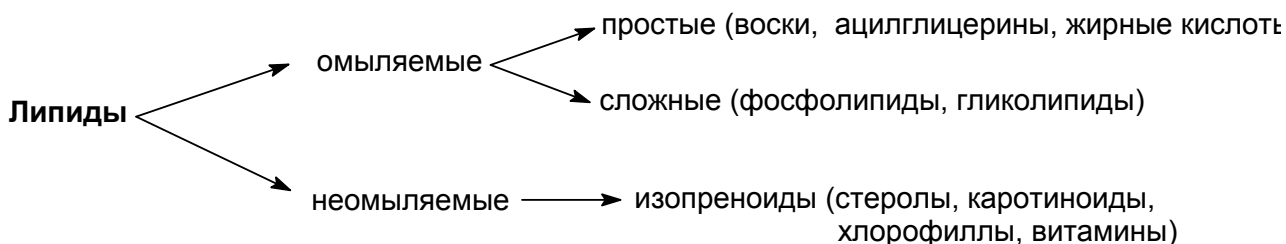
### Липиды

Термином «липиды» биохимики обозначают практически нерастворимые в воде компоненты клетки, которые могут быть экстрагированы из нее малополярными органическими растворителями.

**Классификация липидов.** *Свободными* называется основная масса липидов масличных растений, которая сравнительно легко отделяется от других органических веществ семян (экстрагирующие агенты – гексан, эфир, бензол). *Связанными* называют липиды, которые образуют с белками и полисахаридами более прочные связи. Для их извлечения действуют более полярными растворителями (этанол, ацетон) при нагревании или интенсивном измельчении семян. *Прочносвязанными* называют такие липиды, полное разрушение связи которых с белками и полисахаридами и их извлечение из семян происходит при обработке измельченных семян в условиях щелочного гидролиза.

**По взаимодействию с щелочами.** *Омыляемые липиды* – при взаимодействии с щелочами гидролизуются с отщеплением жирных кислот и образуют соли высших жирных кислот – мыла. Омыляемые делятся на простые и сложные липиды. *Простые* не содержат атомов N, P, S. К ним относят производные высших карбоновых кислот (14-22 атома углерода) и одно-, двух- или трехатомных спиртов. Наиболее важные и распространенные – *ацилглицерины*. Они и составляют основную массу липидов (иногда до 95 %), и именно их называют маслами и жирами. Широко распространены *воски*. Наиболее важная и распространенная группа сложных липидов – *фосфолипиды*. Сюда относят также *гликолипиды* и *сфинголипиды*.

В клетках содержатся также, хотя и в меньшем количестве, липиды другого класса, которые называют *неомыляемыми*, т.к. они не гидролизуются с высвобождением жирных кислот. В эту группу входят *изопреноиды* – стеролы, каротиноиды, хлорофиллы, жирорастворимые витамины и провитамины.



**В зависимости от биохимических функций.** Запасные липиды выполняют в клетках энергетическую функцию, легко извлекаются из тканей семян и относятся к свободным липидам. У масличных растений это триацилглицерины (ТАГ). Структурные липиды образуют биомембраны клетки (фосфолипиды, гликолипиды). По массе их значительно меньше чем запасных. Это трудноизвлекаемые связанные и прочносвязанные липиды.

### **Жирные кислоты**

Структурное многообразие, физико-химические свойства липидов в основном обусловлены наличием в их составе жирных кислот (ЖК).

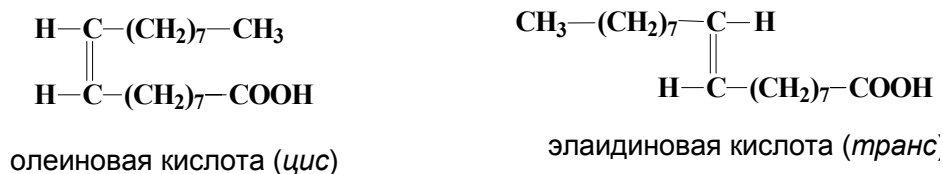
Жирные кислоты подразделяют на насыщенные ( $C_nH_{2n}O_2$ ) и ненасыщенные, которые, в свою очередь, бывают мононенасыщенные ( $C_nH_{2n-2}O_2$ ), диненасыщенные ( $C_nH_{2n-4}O_2$ ), триненасыщенные ( $C_nH_{2n-6}O_2$ ) и др. (табл. 2).

Как правило, жирные кислоты:

- прямоцепочечные;
- с четным числом атомов углерода;
- одноосновные;
- содержат двойную связь в *цис*-конфигурации.

В большинстве растительных жирных кислот двойная связь находится между 9-м и 10-м атомами углеводородной цепи. Полиненасыщенные жирные кислоты чаще всего являются несопряженными (двойные связи в них изолированы, то есть разделены одной метиленовой группой,  $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ ). Сопряженные двойные связи ( $-CH=CH-CH=CH-$ ) в жирных кислотах встречаются реже (например, элеостеариновая кислота).

Наличие двойной связи создает возможность образования *цис-транс*-изомеров. Известны изомерные формы 9-октадеценовой кислоты:



В то время как насыщенные ЖК относительно устойчивы к окислению, ненасыщенные ЖК легко могут быть окислены. **Окисление** медленно и самопроизвольно происходит под действием кислорода воздуха (автоокисление) и является частью процесса, называемого прогорканием масла. Предполагается, что в этой реакции двойные связи атакуются пероксидными радикалами ( $HOO^\bullet$ )

с образованием неустойчивых гидропероксидов и пероксидов (первичные продукты окисления), которые разлагаются с образованием альдегидов, кетонов (вторичных продуктов окисления) и далее до низкомолекулярных и двухосновных кислот, оксикислот, кетокислот, эпоксидов и т.д. (третичных продуктов). Катализаторами окисления выступают: свет, высокие температуры, перекиси, переходные металлы.

Таблица 2. Некоторые растительные жирные кислоты

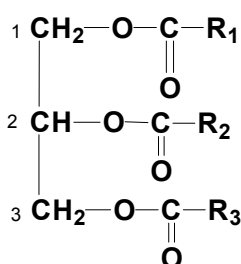
Обозначение	Точка плав., °С	Систематическое название	Тривиальное название	Источник (масло плодов и семян)
1	2	3	4	5
<b>Насыщенные жирные кислоты</b>				
C <sub>4:0</sub>	-8	Бутановая	Масляная	Следы в большинстве растений
C <sub>6:0</sub>	-4	Гексановая	Капроновая	Масла плодов кокосовой и масличных пальм
C <sub>8:0</sub>	17	Октановая	Каприловая	
C <sub>10:0</sub>	31	Декановая	Каприновая	
C <sub>12:0</sub>	43	Додекановая	Лауриновая	
C <sub>14:0</sub>	54	Тетрадекановая	Миристиновая	В большинстве растений
C <sub>16:0</sub>	63	Гексадекановая	Пальмитиновая	
C <sub>18:0</sub>	70	Октадекановая	Стеариновая	Арахис
C <sub>20:0</sub>	75	Эйкозановая	Арахиновая	Растения семейства капустных
C <sub>22:0</sub>		Докозановая	Бегеновая	
C <sub>24:0</sub> – C <sub>30:0</sub>		Тетра-, гекса- октакозановая, триакотоновая		Растительные воски
<b>Мононенасыщенные ЖК</b>				
C <sub>4:1</sub>		2-Бутеновая	Кротоновая	Растения семейства молочайных
C <sub>6:1</sub>		3-Гексеновая	Тиглиновая	
C <sub>10:1</sub>		3-Деценовая	Лауроолеиновая	Масла плодов семейства пальмовых
C <sub>12:1</sub>		9-Додеценовая		
C <sub>14:1</sub>		9-Тетрадеценовая	Миристоолеиновая	В большинстве растений
C <sub>16:1</sub>	0,5	9-Гексадеценовая	Пальмитоолеиновая	
C <sub>18:1</sub>	16	<i>цис</i> -9-Октадеценовая	Олеиновая	
C <sub>18:1</sub>		<i>транс</i> -9-Октадеценовая	Элаидиновая	Семена петрушки
C <sub>18:1</sub>		6-Октадеценовая	Петрозелиновая	
C <sub>20:1</sub>	25	9-Эйкозеновая	Гадолеиновая	Жожоба, семена семейства капустных
C <sub>20:1</sub>		11-Эйкозеновая	Гондоиновая	Семена семейства капустных
C <sub>22:1</sub>	33	13-Докозеновая	Эруковая	

1	2	3	4	5
<b>Полиненасыщенные ЖК</b>				
C <sub>18:2</sub>	5	9,12-Октадекадиеновая	Линолевая	В большинстве растений
C <sub>18:3</sub>	-11	9,12,15-Октадекатриеновая	α-Линоленовая	В большинстве растений
C <sub>18:3</sub>		6,9,12-Октадекатриеновая	γ-Линоленовая	
C <sub>18:3</sub>		9,11,13-Октадекатриеновая	Элеостеариновая	Плоды тунга
<b>Окси- и кетокислоты</b>				
C <sub>18</sub>		12-Оксиоктадецен-9-овая	Рицинолевая	Семена клещевины
C <sub>18</sub>		4-Кетоктадекатриен-9,11,13-овая	Ликановая	Семена растений семейства розоцветных

Температуры плавления ЖК возрастают с увеличением длины углеводородной цепи. С увеличением числа двойных связей температура плавления значительно снижается (табл. 2), а их растворимость в неполярных растворителях возрастает. Все обычные природные ненасыщенные ЖК при комнатной температуре жидкости.

### *Запасные липиды*

К запасным липидам в первую очередь относятся триацилглицерины (ТАГ)



где R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – остатки одинаковых или разных жирных кислот, связанных с глицерином сложноэфирной связью.

В природных растительных ТАГ положения 1 и 3, как правило, заняты остатками насыщенных жирных кислот, а 2 – ненасыщенных. Например, в семенах подсолнечника линолевая кислота преимущественно находится в положении *sn*-2, стеариновая и олеиновая кислоты – в *sn*-3, пальмитиновая – в *sn*-1.

В масличных семенах также могут присутствовать продукты неполного синтеза или гидролиза ТАГ – диацилглицерины (ДАГ), моноацилглицерины (МАГ) и свободные ЖК.

ТАГ в химически чистом виде бесцветны, без вкуса и запаха. Окраска масел, их вкусовые свойства и запах зависят от находящихся в них ароматических веществ и пигментов (каротиноидов, хлорофиллов).

Физико-химические свойства триацилглицеринов определяются жирными кислотами, входящими в их структуру.

Показатель преломления  $n$  (коэффициент рефракции) специфичен для каждого вида масла и зависит от степени насыщенности жирных кислот. Причем чем больше полиненасыщенных жирных кислот, тем он выше и находится в пределах от 1,44 до 1,48, кроме того, он зависит от присутствия продуктов разрушения липидов.

ТАГ способны растворять газы, а также сорбировать летучие вещества, растворять эфирные масла. Это свойство используют в парфюмерной промышленности.

Растительные ТАГ имеют высокую молекулярную массу (от 860 до 940); имеют высокую температуру кипения, но при достижении температуры 240-250 °С они интенсивно распадаются с образованием летучих продуктов термического разложения. Плотность при температуре 15 °С от 0,900 до 0,980 г/см<sup>3</sup>, при нагревании уменьшается. Температура застывания жидких растительных масел обычно ниже 0 °С, твердых масел – ниже 10 °С. Чем жир богаче остатками короткоцепочечных и ненасыщенных жирных кислот, тем ниже его температура плавления; так, при комнатной температуре тристеарин представляет собой твердое вещество (т. пл. 71 °С), а триолеин – жидкость (т. пл. –17 °С).

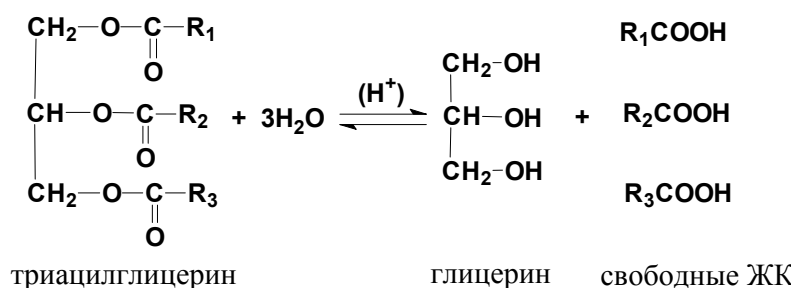
Полиненасыщенные ЖК легко подвергаются окислению, что и определяет физические свойства высыхающих масел, способных образовывать пленки (например, льняное, тунговое масла). Процесс высыхания обусловлен присоединением кислорода по месту двойных связей при одновременной полимеризации полученного продукта. Высыхание ускоряется ферментом липоксигеназой, а также металлами.

### ***Некоторые химические реакции с участием ТАГ***

Для нас важны следующие реакции с участием триацилглицеринов:

**1. Гидролиз** – протекает довольно медленно в кипящей воде, но значительно ускоряется каталитическими количествами  $H^+$  (*ацидолиз*). В растительных тканях реакция гидролиза катализируется ферментом липазой.

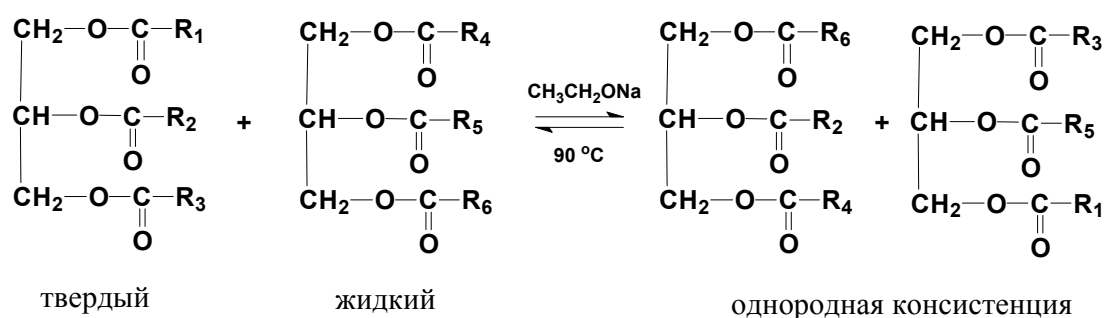




Гидролиз нейтральных жиров щелочами называется *омылением*. Конечные продукты реакции – мыла ( $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  соли жирных кислот) и глицерин – растворимы в воде и нерастворимы в неполярных растворителях.

**2. Гидрогенизация** – насыщение двойных связей водородом с целью получения из жидких растительных масел твердых (саломасов). Гидрогенизацию проводят газообразным водородом в присутствии катализаторов – тонкоизмельченной Pt, Pd или активированного Ni. В процессе гидрогенизации параллельно протекают несколько реакций: последовательное гидрирование (восстановление) остатков полиненасыщенных ЖК, например, остатка линолевой кислоты до остатков олеиновой и стеариновой; *цис-транс*-изомеризация (превращение остатка олеиновой кислоты в остаток элаидиновой), а также миграция двойных связей, приводящая к образованию изо-олеиновых кислот (например, пальмитоолеиновой).

**3. Переэтерификация** - обмен остатками жирных кислот как внутри молекулы ТАГ (внутримолекулярная), так и между разными молекулами (межмолекулярная) под действием катализаторов (метилат или этилат натрия, металлический натрий и др.) и ферментов.



Примером межмолекулярной переэтерификации может служить взаимодействие двух ТАГ - тристеарина и триолеина. Полученные смешанные ТАГ имеют температуру плавления более низкую, чем исходный тристеарин, и более высокую, чем триолеин.

Переэтерификация позволяет получать новые виды пищевых жировых продуктов с заданными свойствами, дает возможность регулировать содержание в пищевых жирах высокоплавких жирных кислот. При переэтерификации смесей растительных масел и животных жиров, а также тройных смесей (например, с саломасом) получают продукты высокого качества (по структуре и органолептическим показателям), такие как кулинарные жиры или основа для производства маргарина. При переэтерификации исключаются нежелательные побочные реакции, протекающие при гидрогенизации (образование транс-изомеров жирных кислот).

### **Структурные липиды**

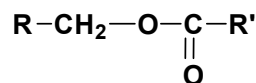
Структурные липиды имеют следующие функциональные особенности:

- 1) повышают пищевую ценность масел (липиды, имеющие витаминную активность; фосфолипиды);
- 2) обуславливают специфический цвет, вкус и запах масел;
- 3) обуславливают стойкость к окислению и гидролизу при хранении;
- 4) выполняют защитные функции (воски и их производные и др.);
- 5) являются составными компонентами биомембран (фосфолипиды, гликолипиды).

Содержание структурных липидов в маслах составляет 3-5 %; их количество и состав зависят от условий обезжиривания семян.

**Воски** образуют налет на листьях, семенах и плодах и предохраняют их от переувлажнения и высыхания, механических повреждений и действия микроорганизмов. В оболочках семян подсолнечника содержится 0,2 % восков от массы оболочки, в семенах сои – 0,01 %, риса – 0,05 %.

*Простые воски* представляют собой эфиры высших жирных кислот ( $R'COOH$ ) и первичных спиртов ( $ROH$ ) с длинной цепью, содержащих от 18 до 34 атомов углерода.



*Сложные воски* - это эфиры разветвленных одно- и двухатомных спиртов и разветвленных жирных кислот и оксикислот. Так, поверхность клеточных стенок внешних покровных тканей (обращенная к окружающей атмосфере) содержит сложные воски кутин: (рис. 5) и суберин.

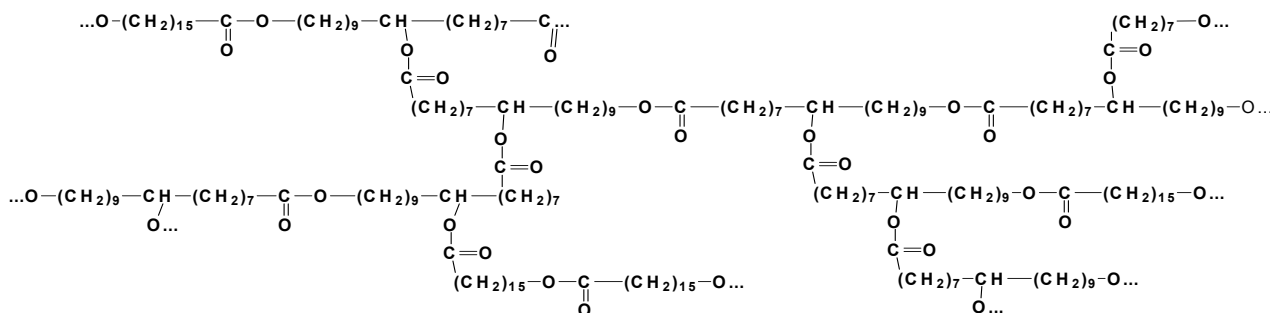


Рис. 5. Фрагмент молекулы кутина, состоящей из эфиров оксикислот, образующих трехмерную пространственную структуру

Как и другие сложные эфиры, воски могут гидролизироваться, но для этого требуются значительно более жесткие условия. Такой стойкостью к химическим воздействиям и определяется защитная роль восков.

Переход в масло восков нежелателен, так как они имеют высокую температуру плавления ( $63-91^{\circ}C$ ) и при комнатной температуре кристаллизуются - масло становится мутным, ухудшается его товарный вид. Кроме того, в составе восков присутствуют продукты окисления ЖК, которые инициируют протекание в масле окислительных процессов. Поэтому для освобождения от взвешенных в масле кристаллов твердого воска проводят его дополнительную обработку, например, вымораживание.

**Фосфолипиды (ФЛ)** являются главными компонентами биологических мембран. Общим структурным компонентом всех ФЛ является *глицерофосфат*, в котором остаток фосфорной кислоты замещает одну из гидроксильных групп глицерина. При замещении двух оставшихся  $OH$ -групп на остатки жирных кислот сложноэфирной связью получают фосфолипиды:



Под действием гидролитических ферментов происходит последовательное отщепление жирно-кислотных остатков от молекулы ФЛ, и образуются сначала

*лизофосфолипиды* и в конечном итоге глицерофосфат. В нормальных клетках лизоформы отсутствуют, они токсичны и вызывают разрушение мембран.

Таблица 3. Некоторые ФЛ, выделенные из тканей масличных семян и плодов

Фосфолипид	ОХ=
Фосфатидная кислота	ОН
Фосфатидилэтаноламин (кефалин)	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>
Фосфатилдихолин (лецитин)	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Фосфатидилсерин	-O-CH <sub>2</sub> -CHNH <sub>2</sub> -COOH
Фосфатидилглицерин	-O-CHОН-CH <sub>2</sub> -ОН

Массовая доля фосфолипидов в масличных семенах (% к массе семян): соя, хлопчатник 1,8; лен, подсолнечник 0,7; клещевина 0,3.

Общие свойства фосфолипидов в значительной степени обусловлены природой жирных кислот, входящих в их состав. Химически чистые фосфолипиды представляют собой белые воскообразные вещества. На воздухе они желтеют из-за образования сложных продуктов окисления ненасыщенных жирных кислот. Хорошо растворяются во многих неполярных растворителях и в масле. Наиболее полно из растительной ткани их можно извлечь смесью хлороформа со спиртом. Фосфолипиды, которые содержат в основном ненасыщенные ЖК, имеют мазеобразную консистенцию, в то время как фосфолипиды, содержащие насыщенные ЖК, - твердую консистенцию. Жирно-кислотный состав фосфолипидов отличается большей насыщенностью по сравнению с жирно-кислотным составом триацилглицеринов соответствующего масла. Например, ЖК-состав липидов ядра подсолнечника:

	В триацилглицеринах, %	В фосфолипидах, %
Сумма насыщенных жирных кислот	≈ 13,4	≈ 32
Сумма ненасыщенных жирных кислот	≈ 86,6	≈ 68

Фосфолипиды в условиях получения и переработки масел взаимодействуют с редуцирующими углеводами и продуктами их распада. Эта реакция приводит к образованию гаммы разнообразных темноокрашенных соединений – меланофосфатидов, что приводит к увеличению цветного числа масел в процессе их получения и переработки.

Фосфолипиды являются биологически ценными веществами. Они необходимы любому живому организму для построения новых и регенерации старых мембран. Кроме того, они обладают слабым антиокислительным действием и усиливают действие других антиокислителей, таких как токоферол и др. За счет

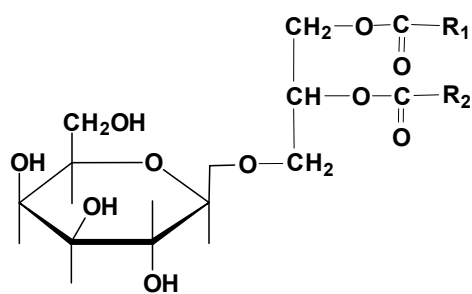
присутствия в молекуле ФЛ реакционноспособной фосфорной группы, фосфолипиды более легко (по сравнению с триацилглицеринами) взаимодействуют со свободными радикалами кислорода и перекисей с образованием неактивных продуктов и прерывают таким образом реакции свободнорадикального окисления. Фосфолипиды способны также инактивировать ионы металлов переменной валентности, являющиеся инициаторами окисления липидов.

Однако в процессе хранения масла они, выстраиваясь на поверхности раздела фаз масло-воздух, поглощают влагу из окружающей среды и образуют в резервуарах осадки (*самогидратация фосфолипидов*), ухудшающие товарный вид масла. Чтобы исключить этот процесс, проводят гидратацию – технологическую обработку растительных масел небольшими количествами воды. При действии воды вокруг полярных молекул фосфолипидов возникают гидратные оболочки, и гидратированные ФЛ выпадают в осадок, который потом высушивают и получают фосфатидный концентрат, использующийся в пищевых и кормовых продуктах. Но и после гидратации в масле остаются негидратируемые фосфолипиды. Они не образуют в масле осадка, но их присутствие затрудняет дальнейшую переработку масла. Для их гидратации необходимо применять более активные, чем вода, гидратирующие агенты (например, водные растворы лимонной кислоты).

**Гликолипиды** (ГЛ), как и ФЛ, локализованы в биомембранах клетки и выполняют метаболические и структурные функции. У гликолипидов голову молекулы образуют полярные гидрофильные углеводные группы, соединенные гликозидными связями с гидрофобной частью липидной молекулы. В качестве углеводных фрагментов чаще всего выступают галактоза и глюкоза, аминоксахара и др.

Простейшими гликолипидами являются гликозилдиацилглицерины, например, галактозилдиацилглицерины, которые являются главными липидами мембран хлоропластов.

Гликолипиды менее полярны, чем фосфолипиды, их гораздо труднее гидратировать, и их содержание в гидратированном масле превышает содержание фосфолипидов.



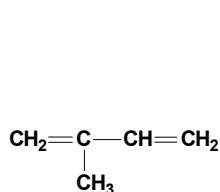
галактозилдиацилглицерин

## Неомыляемые липиды

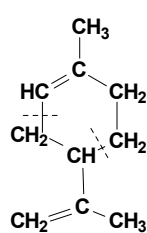
Массовая доля неомыляемых липидов в растительных маслах значительно колеблется в зависимости от сорта и условий выращивания растений, а также от способа извлечения масла из семян и составляет 0,4-3 %. При извлечении масла холодным прессованием без тепловой обработки в масло переходит минимальное количество неомыляемых липидов; при экстракции растворителями их количество в масле значительно увеличивается.

Известны два основных типа неомыляемых липидов - стероиды и терпены. Эти химические соединения относятся к двум разным классам, но все они построены из одних и тех же пятиуглеродных строительных блоков.

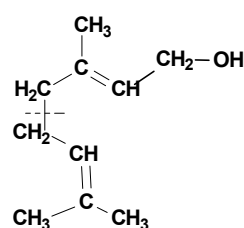
**Терпены.** Их молекулы построены из нескольких молекул *изопрена*. Моно-терпены содержат две изопреновые группировки; сесквитерпены – 3; дитерпены – 4; тритерпены – 6, тетратерпены – 8. Молекулы терпенов могут иметь линейное или циклическое строение. В растениях обнаружено очень большое число моно- и сесквитерпенов, которые придают растениям свойственный им аромат и служат главными компонентами эфирных масел. Так, моно-терпены гераниол, лимонен, ментол, камфора и карвон - главные компоненты соответственно гераниевого, лимонного, мятного, камфорного и тминного масел. К дитерпенам относятся фитол, являющийся компонентом фотосинтетического пигмента хлорофилла, а также витамин А. К группе тетратерпенов принадлежат каротиноиды.



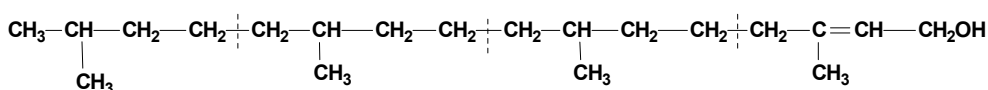
изопрен



лимонен



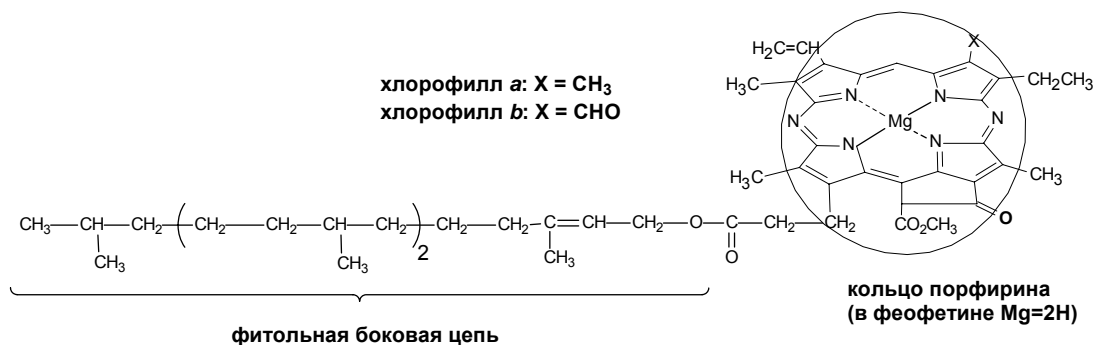
гераниол



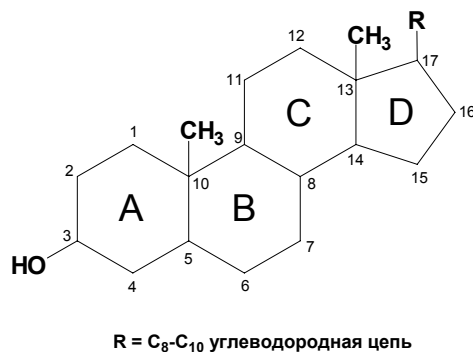
фитол

**Хлорофиллы** высших растений представляют собой смесь хлорофилла *a* и *b* в соотношении 3:1. Недозревшие масличные семена содержат значительное

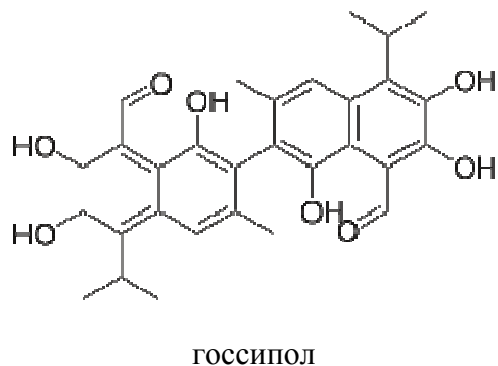
количество хлорофиллов. По мере созревания семян они исчезают – от них отщепляется магний, и они превращаются в феофитины. Хлорофиллы обнаружены в конопляном, льняном, хлопковом, соевом маслах. Хлорофилл инициирует окислительные процессы, и масло, содержащее много хлорофилла, неустойчиво при хранении.



**Стерины** содержатся в биомембранах митохондрий, ЭПС и в составе плазмалеммы. Наиболее распространенные из *фитостеринов* (т.е. стеринов растений) – *стигмастерин*, *ситостерин*, *брассикастерин*, которые входят в состав неомыляемых липидов хлопчатника, подсолнечника, сои, арахиса, рапса, пшеницы. Содержание стероловой фракции в растительных маслах различных культур колеблется 0,25-0,7 % от массы масла.

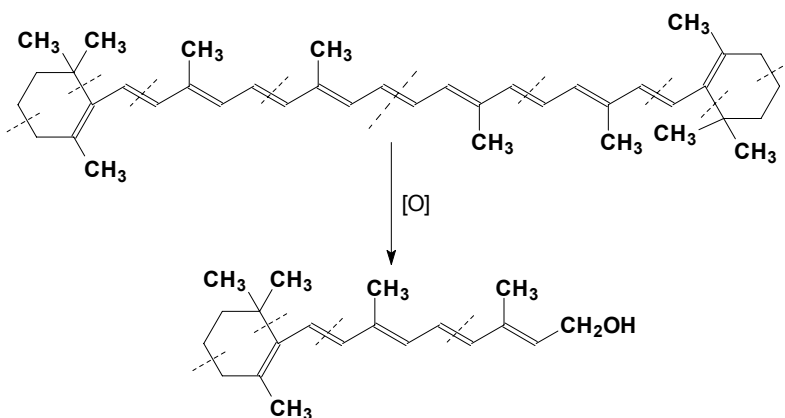


**Госсипол.** В хлопковых семенах содержится группа пигментов, растворимых в жирах и органических растворителях, главным из которых является госсипол (производное нафталина). Он содержится в ядре хлопковых семян в количестве до 6,5% и придает нерафинированному хлопковому маслу бурую окраску. Госсипол и его производные являются клеточным, сосудистым и нервным ядом. Содержание госсипола в шротах в количестве 0,2% губительно для животных.

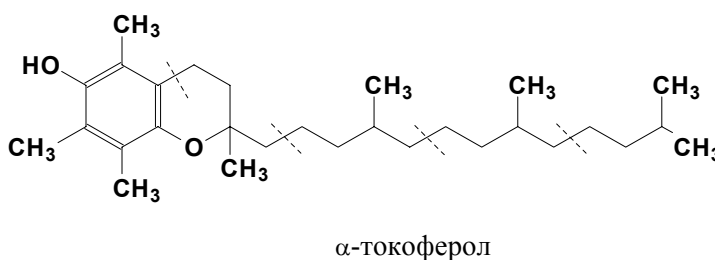


**Жирорастворимые витамины семян.** К ним принадлежат витамины А, Е, К и F. *Витамин F* - группа ненасыщенных ЖК (олеиновой, линолевой, линоленовой и арахидоновой). Молекулы витаминов А, Е и К построены из изопреновых единиц.

Растения содержат провитамины А –  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -каротины (тетратерпены), окислительное расщепление которых дает ретинол (витамин А).

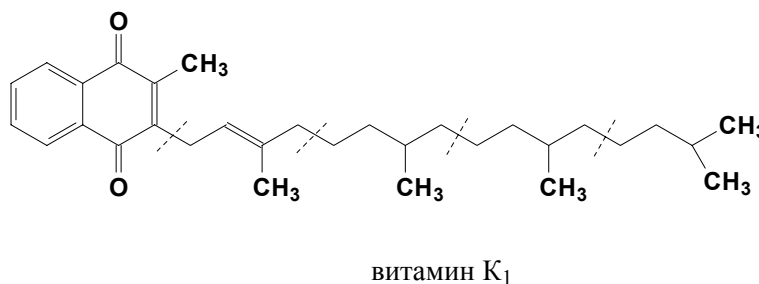


Витамин Е представлен целой группой витамеров – токоферолов и токотриенолов. Наиболее распространен  $\alpha$ -токоферол:



Токоферолы содержатся главным образом в проросших зернах пшеницы и риса, маслах, а также в зеленых частях растений (салат, шпинат). Массовая доля токоферолов в масле: подсолнечном 0,05 %; соевом 0,06 %; кукурузном и хлопковом 0,08 %; арахисовом 0,2 %. Токоферолы препятствуют свободнорадикальному окислению остатков ненасыщенных ЖК в липидах мембран («ловушка радикалов»). Наиболее сильные антиокислительные свойства у  $\gamma$ - и  $\delta$ -токоферолов. Наиболее биохимически активны  $\alpha$ -токоферолы.

Витамины группы К представляют собой производные нафтохинона. В растениях обнаружен витамин К<sub>1</sub> – *филлохинон*, который регулирует систему свертывания крови (витамин коагуляции).





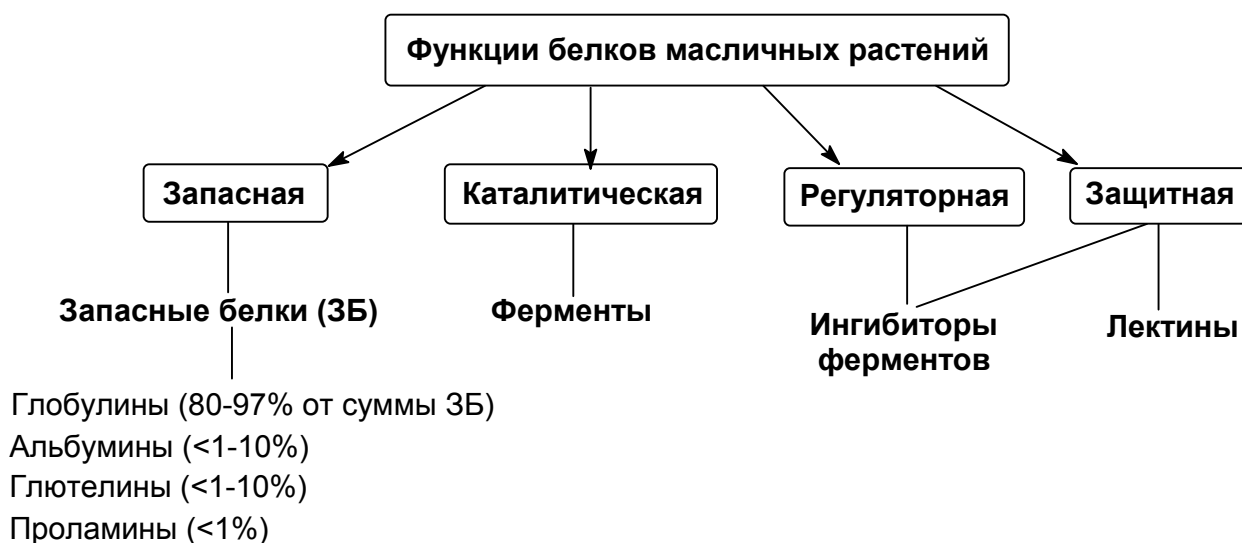
При рафинации содержание всех групп неомыляемых липидов снижается, особенно сильно при дезодорации. В нерафинированном масле они содержатся в количестве 1,16 % от суммы всех липидов; нейтрализованном и вымороженном масле (7-10 °С) – 0,86 %; нейтрализованном и дезодорированном (210 °С, 266 Па) – 0,69 %; в нейтрализованном, вымороженном и дезодорированном – 0,55 %.

### Азотсодержащие вещества

К азотсодержащим веществам масличных семян относятся белки и небелковые вещества органического и неорганического характера. В основном это, конечно, белки, которые составляют 20-50 % сухого вещества. В семенах подсолнечника это в среднем 16 %, хлопчатника 20,5 %, льна 25 %, клещевины 23 %, сои 35 % в пересчете на сухое вещество.

*Белки* – высокомолекулярные природные полимеры с  $M=5$  тыс. до 1 млн, построенные из остатков аминокислот, соединенных амидной (пептидной) связью  $-CO-NH-$ .

*Функции белков.* Белки-ферменты осуществляют каталитическую функцию, часто встроены в структуры биомембран. Запасные белки составляют основную часть всех белков семян (>80 % общей суммы белков) и находятся в клетке в виде дискретных тел (алеированных зерен). Токсичные белки (лектины) и ингибиторы протеаз выполняют защитную функцию – предохраняют растения от повреждения другими живыми организмами.



Белки исследуют методом аналитического центрифугирования в центрифуге Сведберга, в которой белки осаждаются из растворов в сильном гравитационном поле. Для каждого белка характерен свой коэффициент осаждения, или седиментации, который зависит от размера и формы молекулы. Коэффициент седиментации измеряют в секундах. Для удобства его умножают на  $10^{13} \text{ с}^{-1}$  и получают безразмерную константу Сведберга S (табл. 4).

Таблица 4. Распределение белковых веществ масличных семян по коэффициентам седиментации

Коэффициент седиментации	Молекулярная масса, кДа	Белки	Примеры (источник)
11S	300-400	Основная форма запасных белков	Глицинин (соя), арахин (арахис), гелиантин (подсолнечник)
7 S	110-220	Запасные белки (до 5 %), лектины	Конарахин (арахис), конглицинин (соя)
2 S	10-70	Альбумины, продукты распада запасных белков, полипептиды, низкомолекулярные глобулины, ферменты и ингибиторы ферментов	

### *Запасные белки*

Запасные белки (ЗБ) накапливаются в клетках при созревании семян, а при их прорастании гидролизуются до аминокислот или низкомолекулярных пептидов, которые используются потом в различных метаболических процессах. Они составляют 80-95 % общей суммы белков в семенах. Основную часть запасных белков семян бобовых и масличных культур относят к глобулинам (85-97 %).

По растворимости белки делят: 1) на глютелины – растворяются только в растворах щелочей (глютенин – клейковинный белок пшеницы); 2) проламины - растворяются в спирте. Это характерные белки семян злаков, например, глиадин – пшеницы и ржи, зеин – кукурузы); 3) альбумины – хорошо растворяются в воде и разбавленных растворах солей (например, белок яйца, овальбумин; принят за эталон качества белков для человека); 4) глобулины – растворяются в 10 % растворе соли, составляют основную часть семян бобовых и масличных культур (в масличных - около 90 % от всех белков). Глобулины сои имеют высокую биологическую ценность –72 % биологической ценности яичного белка и наиболее сбалансированы по аминокислотному составу.

В молекулах белков большое количество функциональных групп (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH), поэтому они химически активны и вступают в химические реакции практически со всеми веществами семян. Связывание белков с липидами и образование липопротеинов происходит преимущественно по двойным связям остатков ЖК; прочность связи повышается по мере увеличения ненасыщенности ЖК. При окислении липидов в присутствии белков возникает связь между продуктами окисления и белками. Денатурирование белка также существенно облегчает взаимодействие липидов и белков.

*Аминокислотный состав запасных белков:* дефицит метионина, цистеина и триптофана. Повышенное содержание аспарагина, глутамина, аргинина – это аминокислоты, в боковых цепях которых содержатся дополнительные аминокислотные группы, служащие резервом азота, который накапливается при распаде белков в процессе прорастания семян и расходуется при дальнейшем развитии проростков. Повышено также содержание пролина. Его окисленное производное (окси-пролин) участвует в построении клеточных стенок прорастающих семян.

*Физиологический смысл четвертичной структуры запасного белка* в том, что при ее образовании запасной белок переходит в метаболически инертную форму, которая предохраняет его от действия собственных протеиназ (т.е. ферментов, расщепляющих пептидные связи) во время созревания и в начале прорастания. Это способствует накоплению белка в созревающих семенах и исключает его преждевременный распад при прорастании.

### ***Важнейшие ферменты масличных семян***

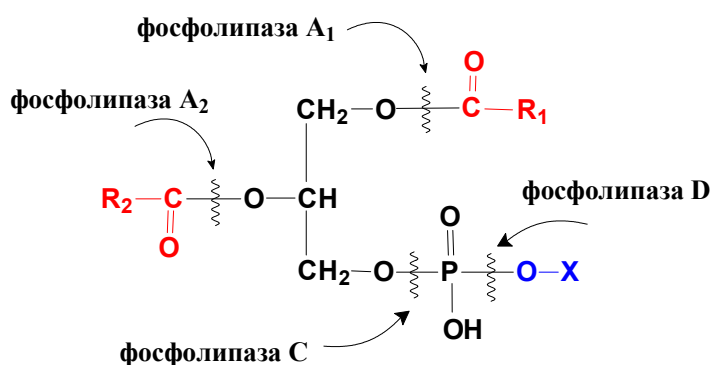
Ферменты, или энзимы, - биологические катализаторы белковой природы, которые определяют направленность, последовательность и скорость биохимических реакций в клетках. Молекула фермента может состоять только из белка или из белковой части и небелковой – кофактора, или простетической группы. Кофакторами могут быть витамины, нуклеотиды или ионы металлов.

***Гидролазы*** – катализируют гидролиз простых и сложных липидов.

*Липазы* катализируют трехступенчатый гидролиз триацилглицеринов (см. с. 23). Первой действует триацилглицероллипаза, затем диацилглицероллипаза и, наконец, моноацилглицероллипаза. Липазы представляют собой липопротеины, связанные с неорганическим кофактором – ионом кальция. Известны 2 формы липаз: первая наиболее активна у покоящихся семян при pH около 5; вторая – у прорастающих семян при pH 7. Активность липаз существенно зависит также: а) от влажности и температуры. Например, для семян подсолнечника

при 37 °С липаза максимально активна при влажности семян 12-14 %, а при повышении влажности при этой же температуре ее активность снижается из-за денатурации; б) состава газовой среды. Например, активность липаз снижается при понижении содержания кислорода до 1-2 %. Это используется при хранении семян в регулируемых газовых средах.

*Фосфолипазы* действуют на молекулы фосфолипидов. Фосфолипазы А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub> гидролизуют сложноэфирные связи у остатков жирных кислот. Фосфолипазы В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub> (лизофосфолипазы) – действуют так же только в фосфолипидах, в которых отсутствует один из остатков жирных кислот. Фосфолипаза С гидролизует сложноэфирную связь между замещенной фосфорной кислотой и глицериновым остатком. *Фосфолипаза D* гидролизует сложноэфирную связь между остатком фосфорной кислоты и азотистым основанием.



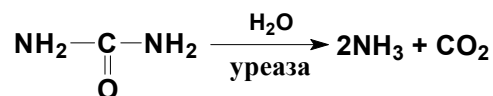
В масличных семенах наибольшее значение имеет фосфолипаза D, под действием которой фосфолипиды превращаются в трудногидратируемые фосфатидные кислоты. Активная фосфолипаза D обнаружена в семенах хлопчатника и подсолнечника, ее максимальная активность проявляется при влажности семян 14-15 % и температуре 50 °С. Другие фосфолипазы находятся только в клетках бактерий, насекомых и животных.

В масличных растениях находятся также гидролазы, действующие на гликозидные связи в полисахаридах. Например, β-амилаза в семенах сои, β-глюкозидаза в семенах льна.

Особое положение среди гидролаз занимает *уреаза*. Субстрат уреазы – мочевина, кофактор – никель. Уреаза из семян сои имеет высокую активность. Соевый шрот<sup>5</sup> используют в качестве белкового компонента комбикормов, содер-

<sup>5</sup> Шрот, как и жмых – отходы производства при получении растительных масел. Шрот получают при экстрагировании масла из семян, жмых - при отжиме масла методом прессования. Оба этих продукта богаты высококачественными белками и используются на корм животных.

жащих мочевины, и при повышенной активности уреазы животные могут отравиться выделяющимся аммиаком. Поэтому при обработке соевого шрота проводят снижение активности уреазы.



**Оксидоредуктазы** - катализируют окислительно-восстановительные реакции.

**Липоксигеназа** – катализирует окисление полиненасыщенных жирных кислот до гидрооксикислот, содержит  $\text{Fe}^{3+}$ . Образующиеся гидропероксиды обладают высокой окислительной способностью и могут окислять каротиноиды и их производные. Активная липоксигеназа обнаружена в семенах сои и льна (рис. 6). В семенах подсолнечника, рапса и конопли активность липоксигеназы «просыпается» только при прорастании семян после возникновения в тканях свободной воды. Липоксигеназа – типичный глобулин. Оптимум pH 6,5-7,5, температурный оптимум – 20-40 °C.

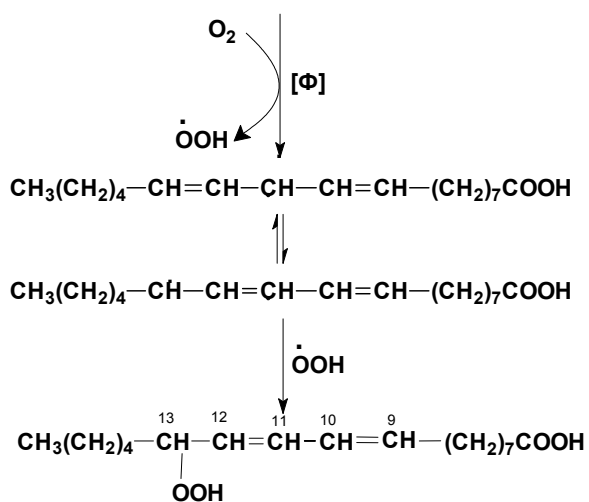
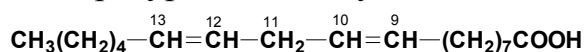


Рис. 6. Схема окисления линолевой кислоты под действием фермента ([Φ]) липоксигеназы сои

**Пероксидаза** при помощи пероксидов катализирует отщепление одного атома углерода от жирных кислот с выделением  $\text{CO}_2$  и воды. Активно действует на миристиновую и пальмитиновую кислоты. Пероксидаза играет важную роль в процессе дыхания растений.

**Трансферазы** - в масличных семенах ответственны за перенос остатков жирных кислот и принимают участие в синтезе триацилглицеринов (см. *Синтез фосфолипидов и триацилглицеринов*).

## ***Растительные белки-ингибиторы***

Белки-ингибиторы (БИ) образуют с ферментами устойчивые комплексы, в составе которых ферменты полностью теряют каталитические свойства. В основном это ингибиторы протеолитических ферментов, расщепляющих пептидные связи (трипсина и химотрипсина). Много таких белков-ингибиторов обнаружено в семенах семейства бобовых, особенно в сое.

Растительные БИ – это низкомолекулярные белки массой 8-22 кДа, растворимые в воде или разбавленных растворах кислот. В полипептидной цепи *БИ* содержится большое количество серосодержащей аминокислоты цистеина (около 20%), что приводит к образованию большого числа дисульфидных связей (-S-S-). В результате молекула *БИ* приобретает жесткую пространственную структуру и устойчива к денатурации. Они очень термостойки, некоторые выдерживают кратковременное кипячение, не теряя своей активности. *БИ* протеиназ локализованы в цитоплазме клетки.

Семена подсолнечника и сои содержат так называемый *ингибитор Кунитца* (1 молекула ингибитора связывает 1 молекулу фермента 1:1) и *ингибитор Баумана-Бирка* (ВБИ) (связывание 1:2).

**Функции.** 1. *БИ* обратимо связывают собственные протеолитические ферменты и переводят их в неактивное состояние. Это предотвращает преждевременный (до прорастания) гидролиз запасных белков семян. 2. Они нейтрализуют чужеродные ферменты, вводимые в семена насекомыми-вредителями, и ферменты вредной для семян микрофлоры. При прорастании семян растворенные *БИ* проникают в почву, создавая вокруг семян зону защиты от микроорганизмов.

*БИ* вызывают снижение протеолиза белков в пищеварительном тракте, белки не расщепляются и не усваиваются организмом. Поэтому при технологической обработке семян, содержащих *БИ* (соя, арахис, подсолнечник), для их инактивации проводят интенсивную влаготепловую обработку измельченных и обезжиренных семян.

## ***Лектины***

Лектинами называют растительные белки, способные связывать углеводные компоненты на поверхности клеток. Лектины вызывают агглютинацию (склеивание и агрегация частиц) эритроцитов крови человека и животных, клеток бактерий и других микроорганизмов, оказывают противовирусное дейст-

вие, препятствуя таким образом болезням растений. Лектины содержатся в семенах растений и локализованы в цитоплазме клеток семядолей зародыша. Первый лектин был выделен в 1888 г. из семян клещевины (рицин). Сейчас известно свыше 500 лектинов, около половины из них выделено из растений.

Большинство растительных лектинов – гликопротеины, содержащие до 15 % углеводов, их молекулы состоят из 2 или 4 субъединиц. Обычно лектины имеют более одного углеводсвязывающего центра. Лектины классифицируют по моносахаридной специфичности, причем лектины семян отличаются по специфичности от лектинов корней, лектины листьев – от лектинов стеблей и т.д. Всего у сои выявлено 6 лектинов с разной углеводной специфичностью, у арахиса 3, по несколько лектинов у клещевины, подсолнечника, кунжута. Например, лектин сои распознает  $\alpha$ -D-галактозу,  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-ацетилгалактозамин и др. углеводы; лектин арахиса и лектин клещевины –  $\beta$ -D-галактозу.

Попадая в организм человека или животных, лектины связываются с полисахаридными ворсинками кишечника и таким образом затрудняют процесс пищеварения. Высокое содержание лектинов в семенах снижает пищевую ценность белков шрота. Для снижения токсичности лектинов, семена подвергают интенсивной влаготепловой обработке или обработке пропионовой кислотой в течение 15-20 минут. В целом лектины инактивируются легче, чем белки-ингибиторы.

### ***Азотсодержащие вещества небелковой природы***

Общее содержание небелкового азота в масличных семенах относительно невелико: в подсолнечнике 1,5 %, в хлопчатнике до 6 %, в сое около 8 % от общей суммы азота. В листьях, в прорастающих и портящихся семенах содержание небелкового азота значительно выше.

Небелковые азотсодержащие вещества в масличных семенах – это азотистые основания в фосфолипидах, нуклеиновых кислотах, а также продукты гидролиза белков – пептиды и свободные аминокислоты. Сюда относят также витамины, гликозиды и алкалоиды. Алкалоидами богаты масличные растения семейств капустных и молочайных, а также семена конопли, мака и хлопчатника.

## Углеводы

Растительные углеводы в зависимости от выполняемых функций подразделяют:

- на запасные. В основном это крахмал, а также некоторые олигосахариды. Кроме того, сахароза является главной транспортной формой углеводов в растениях. Она образуется во время фотосинтеза в листьях, затем поступает в «капилляры» растений – ситовидные трубки; вслед за ней под действием осмоса в них поступает вода. Вместе с током воды сахароза транспортируется к другим частям растений;

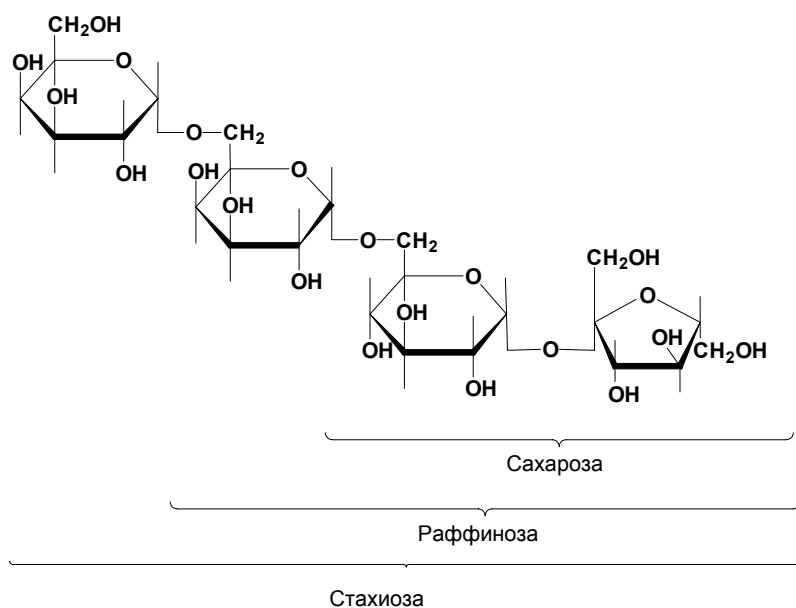
- структурные. Целлюлоза и гемицеллюлоза образуют прочный остов; в комплексе с белками и липидами они входят в состав биомембран клеток. Роль пектинов – поддержание водного баланса;

- защитные. В эту группу входят меланины, защищающие семена от внешних воздействий благодаря своей инертности; а также производные углеводов – гликозиды, при гидролизе которых образуются токсичные для чужеродных микроорганизмов вещества.

В зрелых масличных семенах обычно содержится незначительное количество углеводов, основная часть которых представлена защитными углеводами, локализованными в оболочке семян.

Содержание *моносахаридов* (глюкозы, фруктозы, галактозы) исчисляется долями процента: в ядре семян подсолнечника 0,4 %, хлопчатника 0,22 % (от массы семян).

Из *олигосахаридов* в зрелых масличных семенах присутствуют в основном дисахариды: сахароза, мальтоза, а также трисахарид раффиноза, тетрасахарид стахиоза. Их общее содержание составляет 1-4 % от массы семян. В семенах подсолнечника содержится 50 % сахарозы, 34 % раффинозы и 16 % глюкозы от суммы растворимых сахаров.





*Крахмал* представляет собой смесь полисахаридов – амилозы и амилопектина. Амилоза построена из остатков D-глюкозы, соединенных  $\alpha$ -1,4-связями. Амилопектин отличается от амилозы высоковетвленным строением. По мере созревания семян масличных растений содержание крахмала в них уменьшается, и в зрелых семенах его количество уже незначительно.

*Целлюлоза*, или клетчатка, и *гемицеллюлоза* составляют основную массу клеток растений. Целлюлоза состоит из остатков D-глюкозы, соединенных  $\beta$ -1,4-связями. Гемицеллюлоза состоит из полимерных ангидридов гексоз и пентоз; ее состав зависит от вида растения. В ядрах семян подсолнечника и хлопчатника обнаружено примерно по 2 % целлюлозы и гемицеллюлозы, в лузге 40-45 % целлюлозы и 25-30 % гемицеллюлозы.

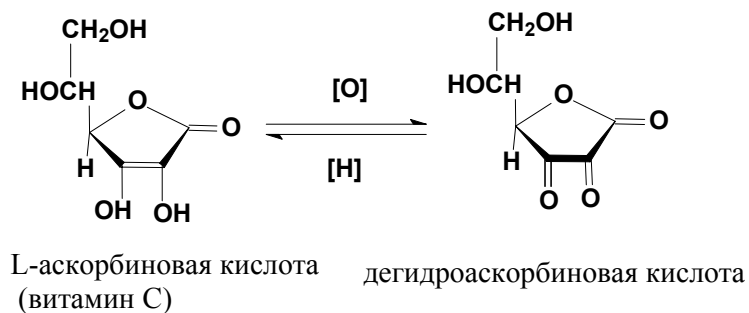
В плодовой оболочке семян подсолнечника и сафлора содержатся фитомеланы, или *меланины*. Меланины – нерастворимые пигменты полимерной природы черного, коричневого или красного цвета. Считается, что меланины защищают жирные кислоты от сильного окислительного действия радикалов кислорода и синглетного кислорода.

При переработке семян подсолнечника без снятия лузги меланины переходят в масло и придают ему черный цвет. Меланины удаляют из масла фильтрацией или осаждением в баках при хранении.

*Слизи* – гетерополисахариды сложного состава и строения, являются продуктом метаболизма растений. При растворении в воде образуют очень вязкие растворы, а при кипячении с кислотами распадаются на гексозы и пентозы. В семенах льна содержится около 8,5 % слизистых веществ (см. с. 13 *Покровные ткани*).

### ***Производные углеводов***

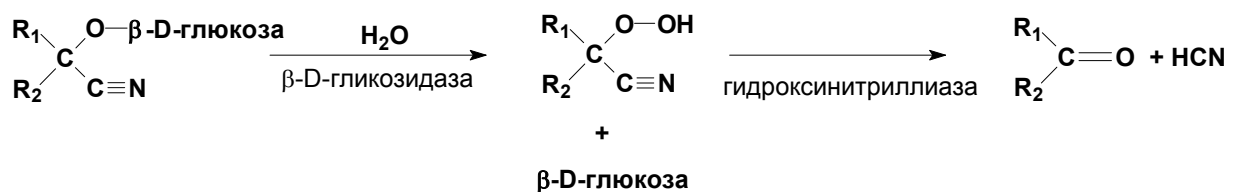
*Аскорбиновая кислота, витамин С* – производное моносахарида гулозы. Является самым сильным восстановителем живого организма. Участвует во многих биохимических процессах транспорта электронов, а образуемая при этом дегидроаскорбиновая кислота восстанавливается обратно специальной редуктазой.



Наибольшее содержание аскорбиновой кислоты в ядрах незрелых грецких орехов – до 3%. В покоящихся масличных семенах аскорбиновой кислоты немного, ее содержание увеличивается только при прорастании семян.

**Гликозиды** – представляют собой соединения моносахаридов (чаще всего глюкозы) с различными органическими веществами. Углеводная часть называется гликоном, неуглеводная – агликоном. Гликозиды – твердые, кристаллизующиеся вещества, растворимые в воде и спирте, часто обладают горьким вкусом и ароматом. Многие гликозиды масличных семян ядовиты, и по их содержанию можно судить о доброкачественности продуктов переработки семян.

**Нитрилгликозиды** в агликоне содержат синильную кислоту, которая отщепляется при ферментативном или кислотном гидролизе. Сначала нитрилгликозиды гидролизуются под действием фермента гликозидазы, при этом образуется  $\alpha$ -гидроксинитрил. Затем под действием гидроксинитриллиазы идет распад с выделением синильной кислоты:

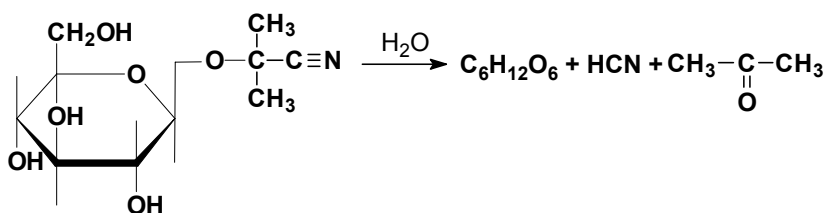


$\text{R}_1, \text{R}_2$  – водород, алифатическая или ароматическая группа

Гидролиз может наступить при пережевывании или переваривании растения животными, увядании растений, хранении свежесобранных семян насыпью. Все, что нарушает нормальный рост и развитие растений, способствует увеличению содержания синильной кислоты. Процесс ферментативного расщепления нитрилгликозидов идет в присутствии воды при оптимальной для действия фермента температуре 35-50 °C.

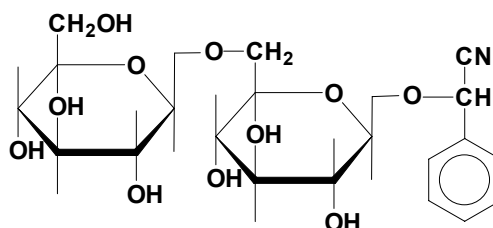
Ферментативное расщепление гликозидов с образованием HCN может протекать и в неповрежденных клетках, но этот процесс идет очень медленно, а образующаяся HCN включается в образование аспарагиновой кислоты.

Самый важный представитель нитрилгликозидов – *линамарин* – очень горький на вкус, легко растворяется в воде. При полном кислотном гидролизе распадается на глюкозу, ацетон и синильную кислоту:

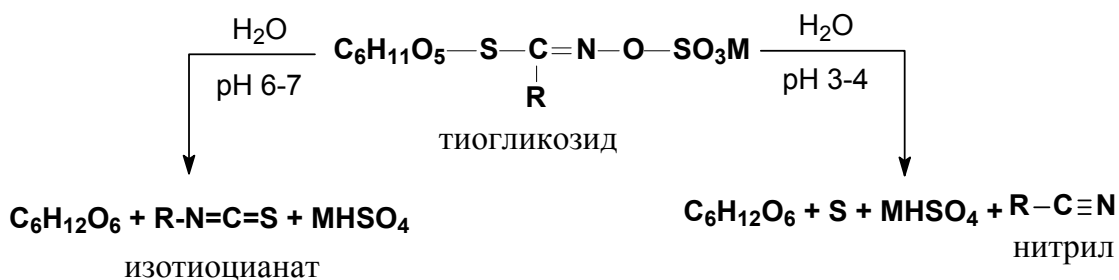


Линамарин накапливается во всех частях растений, но больше всего – в семенах (в проросших семенах льна 1,5 %). При его гидролизе выделяется 0,03 % синильной кислоты от массы семян. Содержание HCN в шроте около 0,05 %. Установлено, что доза 1 мг HCN на 1 кг массы тела смертельна.

Другой представитель нитрилгликозидов – *амигдалин* – содержится в косточках абрикоса, миндаля, вишни, сливы и персика. При его гидролизе образуются две молекулы глюкозы, бензальдегид и синильная кислота. Содержание в миндале 3,5 % от сухого вещества, в сливе 1,8 %, в вишне 0,8 %. Каждая косточка абрикоса (урюка) содержит до 1 мг амигдалина, и, если съесть 10-30 ядрышек, можно получить тяжелое отравление.



В *тиогликозидах* связь с агликоном осуществляется через серу, а не через кислород. Тиогликозиды растворяются в воде и под действием фермента мирозиназы гидролизуются чаще всего до изотиоцианатов или нитрилов:

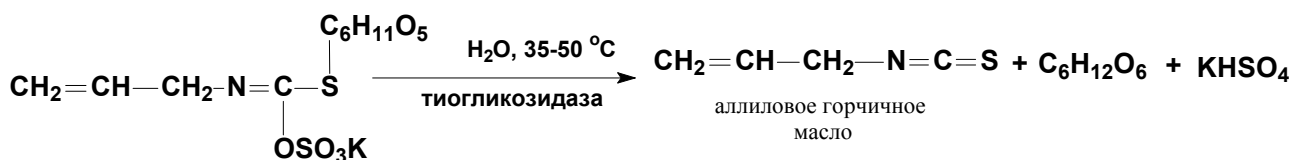


M – щелочной металл или фенол, R – органический радикал

Продукты гидролиза, содержащие серу, более токсичны, чем сами тиогликозиды (они вызывают угнетение роста, повышенную смертность у птиц, кровоизлияния). У них разные физико-химические свойства, и поэтому единого способа их обезвреживания в шротах семян нет.

В семенах растений семейства капустных (в частности рапса) содержание тиогликозидов достигает 8 % в пересчете на сухое вещество. Селекционеры вывели сорта рапса с содержанием тиогликозидов менее 1 %. Рапсовый шрот в качестве кормов для животных можно использовать, только если содержание тиогликозидов в нем не превышает 1%.

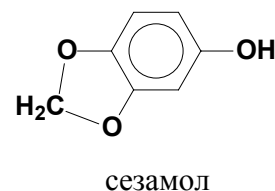
В семенах черной и сарептской горчицы присутствует тиогликозид *синигрин*. При его ферментативном гидролизе кроме глюкозы образуются эфирные аллиловые горчичные масла, придающие пищевой горчице характерный горький и жгучий вкус:



*Сапонингликозиды* – хорошо растворимые, ядовитые вещества на основе фенантрена, с водой образуют устойчивую пену (ПАВ). При гидролизе распадаются на неуглеводную часть, глюкозу, галактозу, арабинозу и метилпентозы. В семенах сои содержится 0,1 % сапонинов от массы семян, в семенах чая 9,1 %.

*Флавогликозиды и антоциангликозиды* обнаружены в семенах сои. Содержат окрашенный неуглеводный компонент – производные соответственно флавона и антоцианидина, которые придают специфическую бледно-желтую окраску семенам сои и продуктам их переработки.

*Фенолгликозиды*. Из них наиболее изучен сезамолин ( $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$ ), найденный в семенах кунжута. В кунжутном масле содержится до 0,4 % сезамолина. При его кислотном гидролизе образуется сезамол – активный ингибитор окисления жиров, благодаря чему кунжутное масло очень устойчиво при хранении.



*Таннингликозиды* – относятся к группе дубильных веществ, которые разделяются на гидролизуемые и конденсированные.

Гидролизуемые – это соединения типа сложных эфиров фенолкарбоновых кислот, при гидролизе распадаются на глюкозу и ароматические соединения. Наиболее известна хлорогеновая кислота, обнаруженная в семенах подсолнечника (более 1,5 %). В результате разрушения клеточных структур нарушаются окислительно-восстановительные процессы с ее участием, и она переходит в неактивную коричневую форму. Поэтому при влаготепловой обработке измельченные ядра подсолнечных семян становятся коричневыми.

Конденсированные дубильные вещества – это в основном продукты поликонденсации катехинов и антоцианидинов, не гидролизуются ферментами. В шелухе семян хлопчатника обнаружено 8,5% катехинов (от массы шелухи).

### **Органические кислоты**

Органические кислоты в бóльшем количестве содержатся в незрелых и прорастающих семенах, чем в зрелых. Лимонная кислота ( $C_6H_8O_7$ ) обнаружена в семенах подсолнечника, конопли, кедровых орехах; яблочная ( $C_4H_6O_4$ ) – в семенах клещевины и мака; винная ( $C_4H_6O_6$ ) – в семенах хлопчатника. В семенах многих масличных растений присутствует уксусная кислота (до 85% всех органических кислот).

В проростках масличных семян много глиоксиловой кислоты, что указывает на важную роль глиоксилатного цикла в обмене веществ растений. В созревающих семенах и проростках обнаружены предшественники многих аминокислот, такие как оксипировиноградная кислота, фенилпировиноградная и др.

### **Локализация запасных липидов, белков и углеводов в растительной клетке**

Запасные липиды в клетке распределены в виде липидных сферосом.

Запасные белки откладываются во внутриклеточных образованиях – белковых телах, или алейроновых зернах. Алейроновые зерна находятся в клетках запасяющих тканей семян – семядолях и эндосперме. Встречаются в виде аморфных или кристаллических отложений (0,2-20 мкм) разнообразной формы и строения. Они образуются при созревании семян из высыхающих вакуолей и

покрыты однослойной мембраной. В них содержится 60-80 % общего белка семян. Крупные сложные алейроновые зерна состоят из белкового кристаллоида, содержащего запасные белки и окруженного белками с ферментативной активностью; некоторые из них содержат кристаллы оксалата кальция. В зоне некристаллического белка содержатся гликопротеины, лектины, а также гидролитические ферменты. При прорастании семян алейроновые зерна набухают и подвергаются ферментативному расщеплению, продукты которого используются растущими частями растения.

В начале созревания масличных семян часть углеводов находится в виде крахмала, который образует временные отложения в клетке и исчезает по мере созревания семян. В клетках полностью созревших масличных семян углеводы в запас практически не откладываются. Подвижные углеводы (моно-, ди-, трисахариды) в периоды созревания и прорастания семян локализованы в клеточном соке вакуолей. Значительная часть углеводов локализована в клетках покровных тканей семян. Это целлюлоза, гемицеллюлоза, слизи, пектины. Гликозиды, дубильные вещества и органические кислоты находятся в вакуолях. По мере созревания семян и обезвоживания вакуолей эти соединения откладываются в виде аморфных или кристаллических образований, например в виде оксалатов кальция.

## Минеральные элементы

Элементы, соединения которых остаются в золе растительного сырья после сжигания, называются зольными, или минеральными. Как правило, в запасных тканях семян зольных элементов больше, чем в покровных тканях. Содержание золы в масличных семенах в 2 раза выше, чем в семенах других культур, и составляет от 1 до 9 %.

Фосфор, калий, натрий, кальций, магний и железо составляют десятые доли и даже целые проценты от массы растений. Это *макроэлементы*. При сжигании они образуют нелетучие оксиды и остаются в золе. До 90 % массы золы масличных семян составляют оксиды фосфора, калия, кальция, магния.

*Фосфор* находится на первом месте по содержанию. Резервный органический фосфор содержится в фитине (кальций-магниевая соль инозитфосфорной кислоты) семян масличных растений. Фосфор входит также в состав фосфолипидов, которые являются структурным элементом биомембран клеток; фосфорной кислоты, связанной с белками в нуклеопротеинах; ряда витаминов и ферментов. При участии фосфора образуются высокоэнергетические связи в со-

единениях типа АТФ, которые являются универсальными переносчиками и аккумуляторами химической энергии в живых клетках.

*Калий* играет существенную роль в превращении и образовании углеводов, в основном локализован в тех тканях, где идет интенсивный обмен веществ.

*Магний* входит в структуру хлорофилла и некоторых ферментов; концентрируется в оболочке и зародыше семян; вместе с кальцием входит в состав фитина.

*Кальций* в клетках масличных семян содержится в виде оксалатов, а также входит в состав ряда ферментов в качестве кофактора. Определяет коллоидно-химические свойства цитоплазмы.

*Железо и медь* входят в состав ферментов класса оксиредуктаз. При технологической обработке переходят в масло, где катализируют окисление жирных кислот.

*Сера* в растениях встречается в виде различных сульфатов, входит в состав белков, витаминов группы В, кофермента А, тиогликозидов.

Содержание **микроэлементов** в растениях измеряется тысячными и сотыми долями процента. Это бор, марганец, цинк, молибден, хлор, йод и мышьяк. Микроэлементы входят в состав ферментов или являются их активаторами. Для растений микроэлементы необходимы для образования органических веществ. Например, для синтеза триацилглицеринов необходимы бор и медь; фосфолипидов – цинк; каротинов и хлорофилла – бор, марганец, медь и молибден.

**Ультрамикроэлементы** составляют от  $10^{-12}$  до  $10^{-5}$  долей процента. Это радий, уран, торий, цезий, лантан, самарий и другие естественные радиоактивные и редкоземельные элементы.

### Раздел 3. ОБМЕН ВЕЩЕСТВ В ЖИЗНЕННОМ ЦИКЛЕ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН

Семена растений – это живые системы, приспособленные для воспроизводства нового растения.

Интенсивность обмена веществ в семенах меняется в зависимости от этапа развития растения. В начале созревания семян все силы растения направлены на накопление запасных веществ - наиболее активно работают ферменты, принимающие участие в синтезе запасных веществ; обмен веществ в семенах достигает максимума. В конце созревания уменьшается приток органических соединений из листьев и корней, за счет интенсивного накопления липидов увеличивается гидрофобизация химического состава семян, ткани семян обезвоживаются, и активность ферментов уменьшается. Наступает состояние покоя, соответствующее минимальной активности биохимических процессов. При этом накопление запасных веществ в семенах максимально. Покоящиеся семена представляют собой биологическую систему с повышенной стойкостью к неблагоприятным воздействиям, поэтому *поддержание семян в этом состоянии является основой качественного хранения семян до промышленной переработки*.

При увлажнении (выше критической влажности 14-16 %), повышении температуры (выше 10 °С) и при доступе кислорода воздуха зародыш семян выходит из состояния покоя и прорастает. При этом ускоряются процессы гидролиза и окисления запасных веществ семян и синтеза новых химических компонентов проростка до тех пор, пока у него не появится способность к фотосинтезу.

#### **Биохимические процессы, протекающие при прорастании семян**

Проявлением обмена веществ в семенах является *дыхание* – окислительный процесс, при котором молекулы запасных веществ (крахмал – у злаковых культур, ТАГ - у масличных) окисляются до CO<sub>2</sub>, а энергия, которая при этом образуется, запасается в виде АТФ (аденозинтрифосфата). Дыхание включает три стадии: 1) образование ацетильного производного кофермента А (ацетил-КоА); 2) ацетил-КоА вступает в цикл лимонной кислоты<sup>6</sup> (в митохондриях) либо в глиоксилатный цикл (в глиоксисомах), обеспечивающий электронами

---

<sup>6</sup> Цикл лимонной кислоты (цикл трикарбоновых кислот, цикл Кребса) здесь не рассматривается, т.к. изучается студентами в курсе «Биохимия»



следующий этап; 3) перенос электронов к молекулярному кислороду по дыхательной цепи, где энергия электронов трансформируется в химическую энергию макроэргических<sup>7</sup> связей АТФ. Общая схема процесса дыхания представлена на рис. 7:

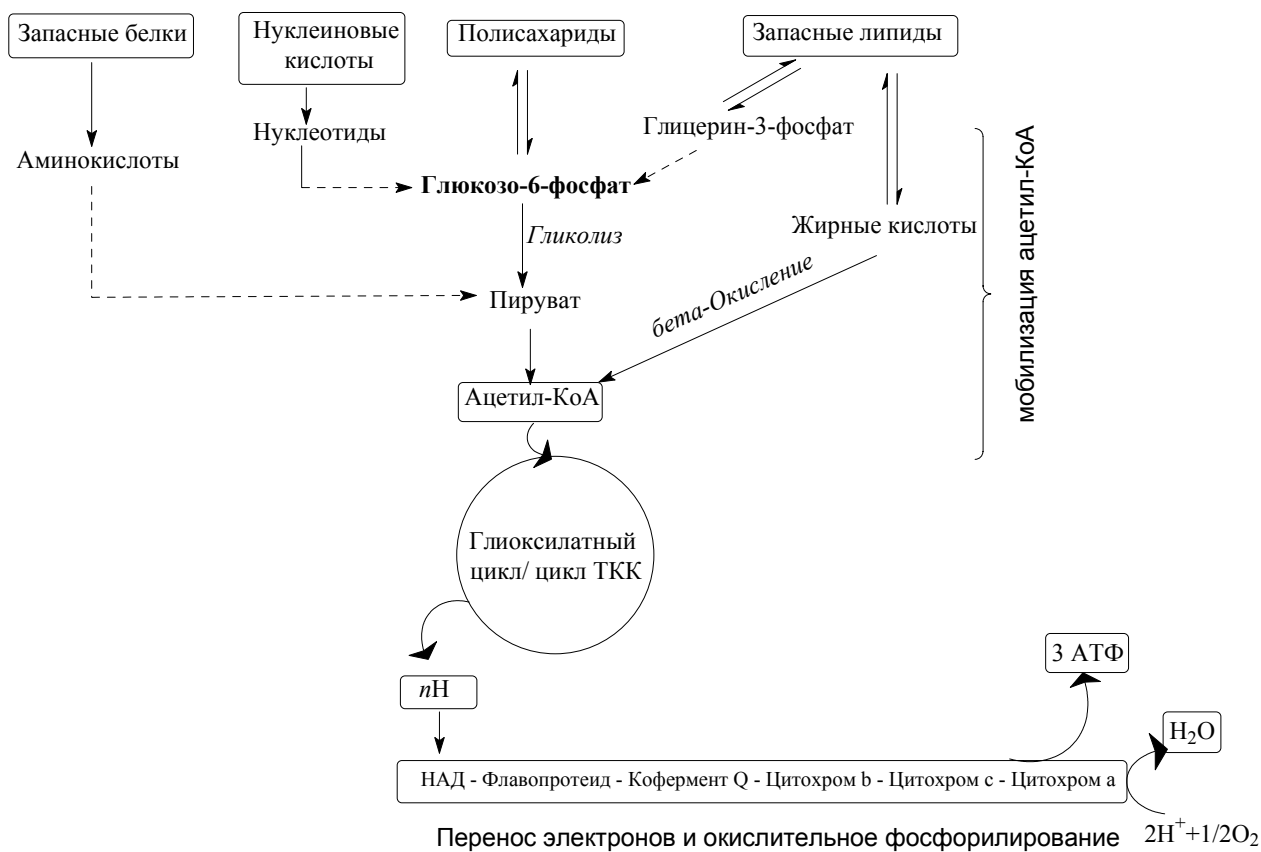


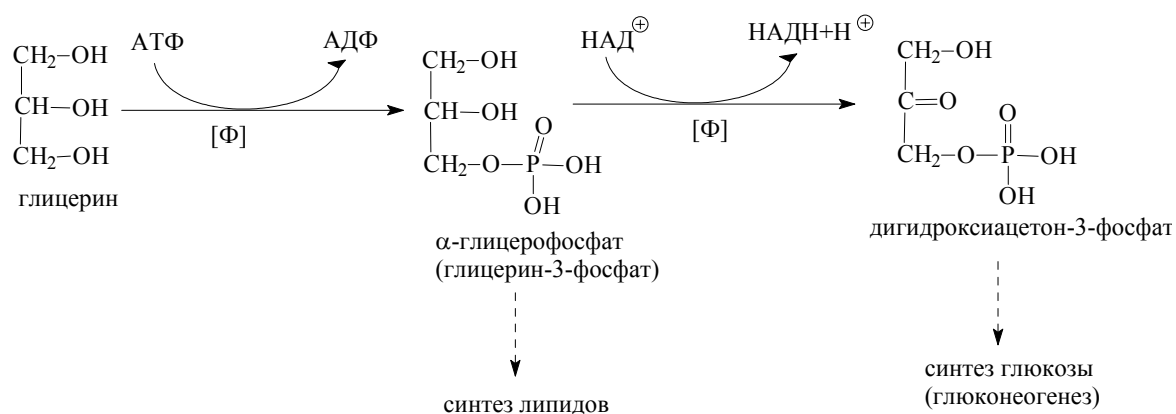
Рис. 7. Общая схема дыхания растительных клеток

**1 стадия.** При прорастании масличных семян процесс образования ацетил-КоА идет по наиболее короткому пути.

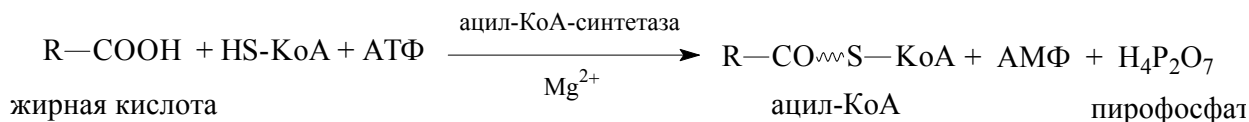
В начале прорастания масличных семян запасные белки распадаются до свободных аминокислот, из которых в дальнейшем образуются ферменты, необходимые для мобилизации запасных липидов. В число этих ферментов входят липазы, которые катализируют гидролиз ТАГ до глицерина и свободных ЖК (см. с. 34).

<sup>7</sup> Макроэргические связи – связи, при гидролизе которых энергетическая выгода составляет более 30 кДж/моль. К соединениям, обладающим такими связями, относят аденозинтрифосфат (АТФ), некоторые тиоэфиры (ацил-КоА) и др.

Образовавшийся глицерин после фосфорилирования с образованием глицерин-3-фосфата и последующего окисления до дигидроксиацетонфосфата может далее участвовать в глюконеогенезе:



Свободные жирные кислоты, образовавшиеся при гидролизе ТАГ, далее подвергаются окислению. Сначала они превращаются в активированную высокоэнергетическую форму, образуя тиоэфиры с коферментом А (ацил-КоА). Активация требует затраты одной молекулы АТФ, присутствия кофермента А и ионов Mg<sup>2+</sup> и фермента ацил-КоА-синтетазы (тиокиназы):



Затем происходит окисление активированной ацильной группы (ацил-КоА): отщепляется двухуглеродный фрагмент в виде CH<sub>3</sub>CO-S-CoA (ацетил-КоА) и окисляется β-углеродный атом кислоты. Поэтому этот процесс называют β-окислением (рис. 8). Он происходит в глиоксисомах. β-Окисление катализируется четырьмя ферментами, известными под общим названием оксидазы жирных кислот - две дегидрогеназы (1-я и 3-я реакции цикла); гидратаза (2-я реакция) и трансфераза (тиолаза) (рис. 8).

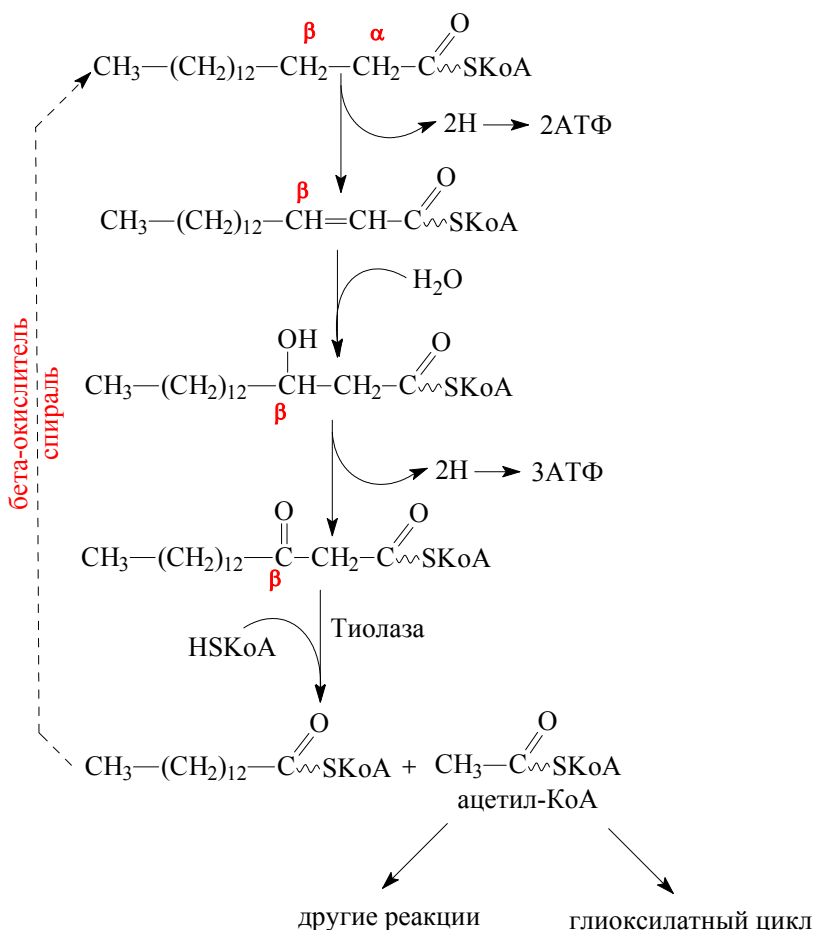


Рис. 8. Схема  $\beta$ -окисления жирной кислоты (на примере пальмитиновой кислоты) до ацетил-КоА: первой протекает реакция дегидрирования; затем гидратации; снова дегидрирования; тио-летического расщепление

Образовавшийся укороченный ацил-КоА вновь вступает в следующий цикл  $\beta$ -окисления, и так до полного распада жирной кислоты до ацетил-КоА. Так, например, при окислении одной молекулы пальмитоил-КоА образуется восемь молекул ацетил-КоА в процессе семи циклов  $\beta$ -окисления.

Окисление ЖК сопровождается выделением большого количества метаболической энергии. Например, при окислении  $\text{C}_{16:0}$  выигрыш энергии, запасаемой в фосфатных связях АТФ, составляет  $\sim 4000$  кДж.

**2 стадия.** В энергетическом обмене растений важную роль играет глиоксилатный цикл, который является модификацией цикла Кребса и специфичен для высших растений. Он связан не только с процессами разложения запасных веществ (липидов), но и поставляет промежуточные соединения для реакций биосинтеза (глюконеогенеза). Как и  $\beta$ -окисление, глиоксилатный цикл происходит в глиоксисомах.

В глиоксилатном цикле ацетил-КоА взаимодействует с оксалоацетатом (соль щавелево-уксусной кислоты) с образованием лимонной кислоты (цитрата). Лимонная кислота изомеризуется в изолимонную. Потом идет расщепление изолимонной кислоты на глиоксиловую (глиоксилат) и янтарную (сукцинат).

Далее глиоксиловая кислота конденсируется с новой молекулой ацетил-КоА и образуется яблочная кислота (малат). Яблочная кислота окисляется до щавелево-уксусной кислоты, которая вновь может взаимодействовать с молекулой ацетил-КоА (рис. 9).

В итоге из двух молекул ацетил-КоА образуется одна молекула сукцината, которая выходит из глиоксилатного цикла. Сукцинат далее транспортируется в митохондрии, где окисляется при помощи части ферментов цикла Кребса до оксалоацетата. Оксалоацетат покидает митохондрию и в цитоплазме превращается в фосфоеноилпируват, который является предшественником для синтеза гексоз в процессе глюконеогенеза, а также других биосинтетических процессов.

**3 стадия.** Электроны, соответствующие атомам водорода, которые высвобождаются при каждом обороте глиоксилатного цикла, включаются в дыхательную цепь, состоящую из серии переносчиков электронов. Процесс переноса электронов по дыхательной цепи к конечному акцептору электронов – молекулярному кислороду – сопровождается выделением большого количества энергии, запасаемой в форме АТФ (см. рис. 7).

Таким образом, при прорастании семян масличных культур идет распад запасных веществ (запасных липидов), продукты которого в конечном итоге служат источником энергии и материалом для построения тканей развивающегося зародыша.

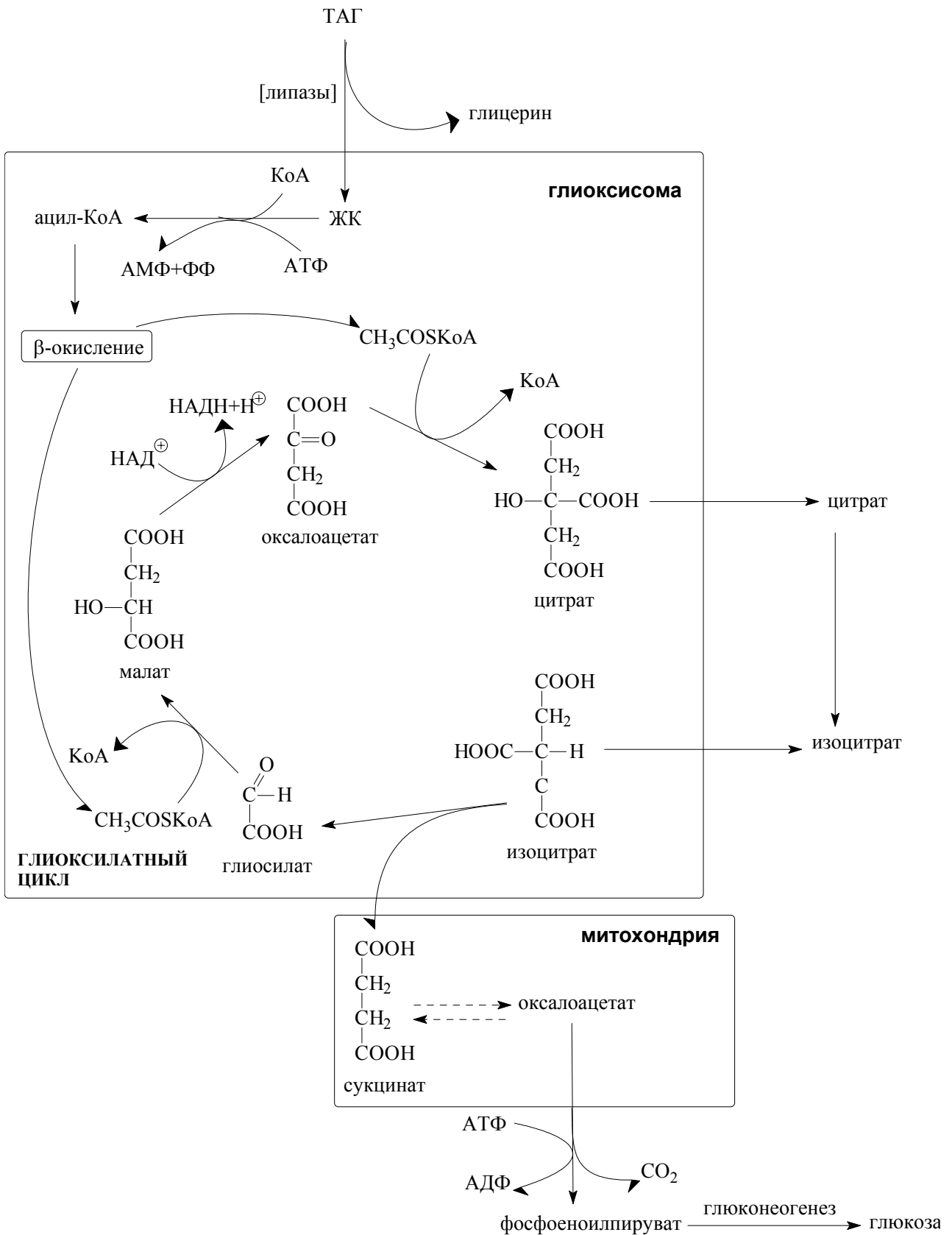
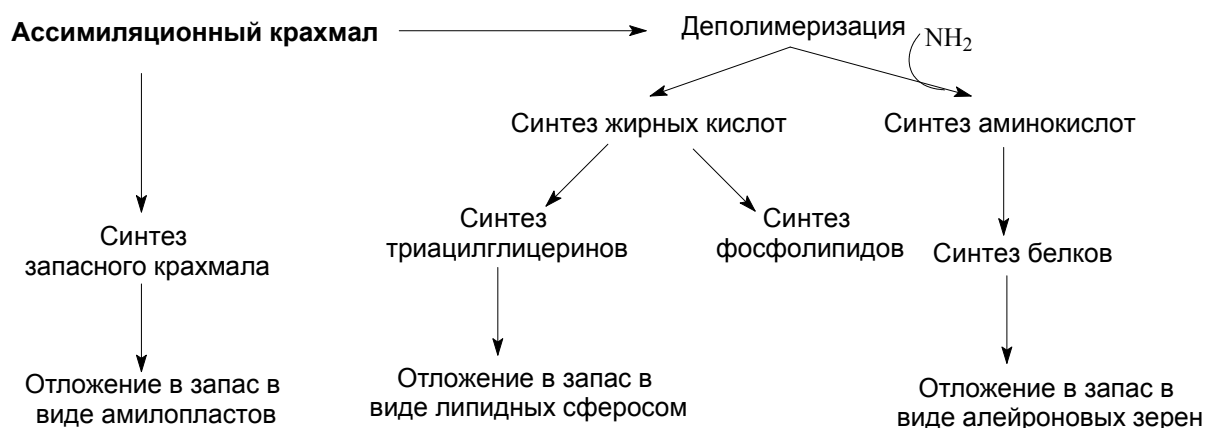


Рис. 9. Схема глиоксилатного цикла

## Биохимические процессы при созревании семян и накоплении сухого вещества

Запасные вещества семян (липиды, белки, крахмал) в основном синтезируются из углеводов, образующихся в процессе фотосинтеза в зеленых частях растения из  $\text{CO}_2$  атмосферы и воды. Только азот, фосфор и другие минеральные элементы поступают из почвы.

Моносахарид фруктозо-6-фосфат (промежуточный продукт темновой фазы фотосинтеза, предшественник в биосинтезе глюкозы) через стадию образования глюкозо-6-фосфата превращается в сахарозу. Из фотосинтезирующих органов сахароза поступает в запасяющие клетки семян и там полимеризуется в так называемый *ассимиляционный крахмал*, который подвергается дальнейшим превращениям:



Значительное количество аминокислот и пептидов, углеводов и органических кислот накапливается в стеблях и листьях растения до цветения и в начале созревания. К концу созревания эти соединения практически все переходят в семена. В самом конце созревания в результате гидролиза полисахаридов стебля и соцветия образуются подвижные углеводы, которые поступают в семена и откладываются в запас.

В процессе формирования и созревания семени проходят 4 основные *фазы развития*:

- 1) эмбриональная (происходит интенсивное деление клетки тканей семян);
- 2) растяжения (наиболее интенсивный рост тканей семян);
- 3) накопления запасных веществ;
- 4) созревания (зародыш семян переходит в состояние покоя, и достигается уборочная спелость семян).

Формирование семян сопровождается их непрерывным обезвоживанием. На первых стадиях в семенах содержится до 80 % воды, которая в основном сосредоточена в ядре семян. К концу 4-й фазы в ядре накапливаются гидрофобные масла, и влажность оболочки становится больше влажности ядра.

## Накопление липидов

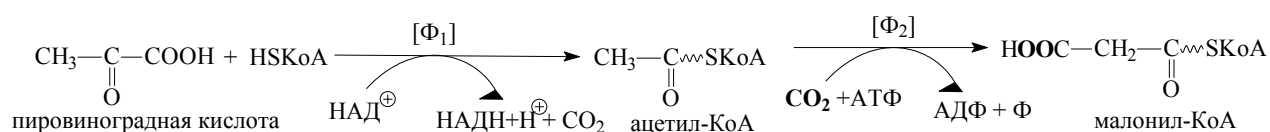
В клетках созревающих семян подсолнечника, горчицы, рапса, льна липиды появляются на 5-7 сутки после окончания цветения в пластидах тканей зародыша. Одновременно происходит интенсивное деление клеток зародыша. Через 2 недели после окончания цветения деление клеток заканчивается, и липиды выходят из пластид в цитоплазму. В виде липидных сферосом они заполняют все свободное пространство клетки.

В начале созревания в липидном комплексе содержатся в основном структурные липиды (гликолипиды и фосфолипиды). В ходе созревания их количество мало изменяется, но начинается быстрое накопление запасных липидов (триацилглицеринов), и к концу созревания они становятся преобладающими.

В созревающих масличных семенах в составе триацилглицеринов преобладают ненасыщенные жирные кислоты с 18 атомами углерода – олеиновая (C<sub>18:1</sub>) и линолевая (C<sub>18:2</sub>). В семенах подсолнечника их содержание составляет ~90 % от суммы жирных кислот. По мере роста масличности семян относительное содержание олеиновой кислоты падает. Поэтому ТАГ высокомасличных сортов более ненасыщенные, т.е. содержат в основном линолевую кислоту, которая по сравнению с олеиновой легче подвергается окислению. Таким образом, у масла, полученного из высокомасличных сортов подсолнечника, химическая стойкость к окислению ниже, чем у масла, полученного из низкомасличных сортов.

## Синтез жирных кислот

Структурным предшественником для синтеза ЖК является ацетил-КоА. Ацетил-КоА образуется преимущественно из пирувата в пластидах, которые, как и митохондрии, содержат фермент пируватдегидрогеназу (Φ<sub>1</sub>), ответственный за реакцию его окислительного декарбоксилирования. Затем из ацетил-КоА и CO<sub>2</sub> с помощью ацетил-КоА-карбоксилазы (Φ<sub>2</sub>) образуется малонил-КоА:

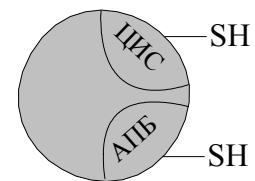


Ацетил-КоА-карбоксилаза является начальным ферментом в биосинтезе жирных кислот, поэтому скорость его работы определяет скорость синтеза ЖК в целом. В хлоропластах активность ацетил-КоА-карбоксилазы регулируется светом: при хорошем освещении этот фермент активен, а в темноте его активность сильно падает. Это является одной из причин того, что биосинтез ЖК, в котором принимает участие малонил-КоА, происходит в основном в течение дня.

Далее образовавшиеся ацетил-КоА и малонил-КоА вступают в биосинтез жирных кислот, в котором можно выделить два этапа: 1) синтез пальмитиновой кислоты ( $C_{16:0}$ ); 2) удлинение углеродной цепи и ее дегидрирование.

**1 этап.** За синтез пальмитиновой кислоты ответственны 6 ферментов, объединенных в мультиферментный комплекс – синтетазу жирных кислот. В состав синтетазы входит ацилпереносящий белок (АПБ). Реакционной группой АПБ является сульфгидрильная (-SH) группа. Действие этого белка сходно с действием HS-КоА, и его можно сравнить с рукой, которая последовательно переносит ацильный радикал от одного фермента к другому.

Для проявления синтетазной активности необходимо участие двух сульфгидрильных групп комплекса. Одна реакционная HS-группа принадлежит HS-АПБ («цепляет» остаток малонила), другая – цистеину, входящему в состав кетоацил-АПБ-синтазы, одного из шести ферментов синтетазы ЖК («цепляет» остаток ацетила).





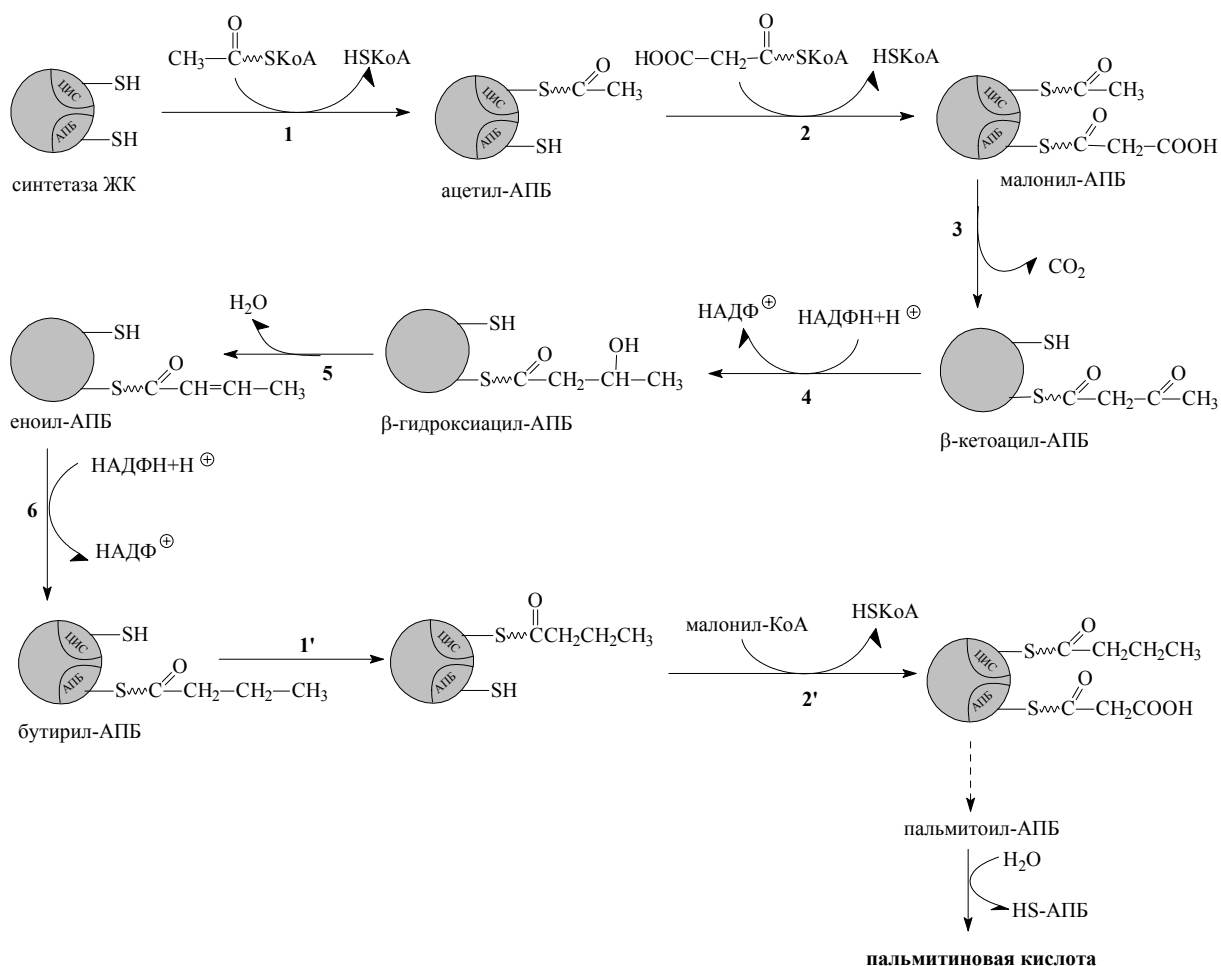


Рис. 10. Схема биосинтеза пальмитиновой кислоты. Цифрами обозначены ферменты и номера катализируемых ими реакций: 1 – ацетил (или ацил)-АПБ-трансфераза; 2 – малонил-АПБ-трансфераза; 3 – β-кетоацил-АПБ-синтаза (конденсирующий фермент); 4 – β-кетоацил-АПБ-редуктаза; 5 – β-гидрокси-АПБ-дегидратаза; 6 – еноил-АПБ-редуктаза

Первый цикл синтеза начинается с последовательного присоединения ацетил-КоА и малонил-КоА (рис. 10, реакции 1 и 2). Далее идет реакция конденсации ацетила с  $-CH_2-$  группой малонила (3), восстановление β-кетоацильной группы (4), дегидратация (5) и восстановление (6), в результате чего образуется насыщенный ацил-АПБ (бутирил-АПБ). Завершается первый этап синтеза перемещением насыщенного ацильного радикала на свободную SH-группу цистеина (1'), а новая молекула малонил-КоА взаимодействует с HS-АПБ (2'). Цикл реакций повторяется еще 6 раз, каждый из которых заканчивается удлинением цепи на два атома углерода, до тех пор, пока не образуется 16-углеродный пальмитоил-АПБ. Он уже не может быть удержан «рукой» ацилпереносящего белка, и под действием фермента деацилазы, не входящей в состав комплекса синтетазы ЖК, отделяется пальмитиновая кислота (рис. 10).

Таким образом, суммарная реакция синтеза пальмитиновой кислоты:



**2 этап.** Удлинение углеродной цепи пальмитиновой кислоты и ее дегидрирование происходят путем присоединения к карбоксильному концу молекулы двууглеродных единиц:  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$ ---...--- $\text{C}_{30}$

Масличные растения имеют две мультиферментные системы, аналогичные синтетазе жирных кислот.

Ферментная система  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$  находится в пластидах и осуществляет процесс:



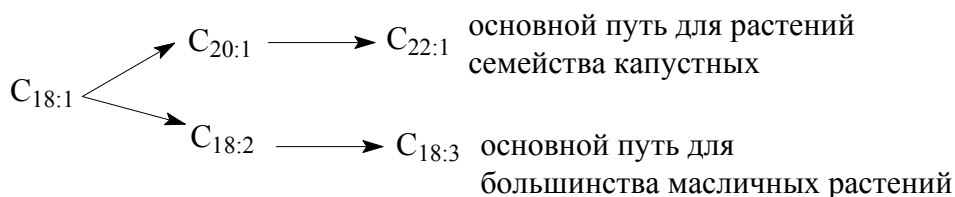
Удлинение цепи жирных кислот, превышающих  $\text{C}_{18}$ , происходит практически по тем же механизмам, как и синтез ЖК, при участии ферментов *элонгаз*, которые локализованы в мембранах ЭПС.

Внедрение двойных связей осуществляется с помощью ферментов *десатураз*. Так, стеароил-АПБ-десатураза, локализованная в хлоропластах или других пластидах, катализирует реакцию превращения стеароил-АПБ ( $\text{C}_{18:0}$ ) в ненасыщенный олеил-АПБ ( $\text{C}_{18:1}$ ). Эта растворимая в воде десатураза может внедрить лишь одну двойную связь. Введение дополнительных двойных связей происходит при помощи других десатураз, которые являются мембранными белками ЭПС. В соответствии с субстратом эти ферменты называют ациллипиддесатуразами.

Для действия всех десатураз необходимы кислород и НАДФН (никотинамидадениндинуклеотидфосфат).

В созревающих семенах подсолнечника синтез  $\text{C}_{16:0}$ ,  $\text{C}_{18:0}$  и  $\text{C}_{18:1}$  происходит в основном днем, а  $\text{C}_{18:2}$  – ночью. Ночью усиливается снабжение тканей семян атмосферным кислородом, и в то же время снижается интенсивность дыхания - образующийся избыток кислорода расходуется в основном на десатурацию жирных кислот. Кроме того, немаловажную роль здесь играет характер работы ацетил-КоА-карбоксилазы (см. с. 54, образование малонил-КоА).

Для растений семейства капустных (горчицы, рапса) существуют два пути синтеза ненасыщенных ЖК. На определенном этапе в семенах этих растений начинают накапливаться эйкозеновая ( $C_{20:1}$ ) и эруковая ( $C_{22:1}$ ) кислоты:



Биосинтез фосфолипидов и триацилглицеринов протекает в мембранах ЭПС. Для участия в дальнейшем синтезе, молекулы ацил-АПБ, образовавшиеся в пластидах, гидролизуются с образованием свободных жирных кислот (это в основном  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$  и  $C_{18:1}$ ). Свободные ЖК покидают пластиды и немедленно под действием ацил-КоА-синтетаз превращаются в ацил-КоА.

Таким образом, жирные кислоты с составом  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$  и  $C_{18:1}$  поступают из пластид, а остатки ЖК с большей длиной или степенью ненасыщенности образуются в ЭПС.

### ***Синтез фосфолипидов и триацилглицеринов***

Синтез фосфолипидов и триацилглицеринов на первых этапах происходит с образованием общего предшественника – фосфатидной кислоты, которая образуется при ацилировании глицерин-3-фосфата (его образование см. с. 49) двумя молекулами КоА-производного жирной кислоты (рис. 11).

***Биосинтез фосфатидилхолина.*** Фосфатидная кислота под действием фосфатазы превращается в диацилглицерин (ДАГ). Для участия в синтезе фосфатидилхолина нужна активация холина – при взаимодействии с нуклеотидом цитидинтрифосфатом (ЦТФ) он превращается в цитидиндифосфат(ЦДФ)-холин. Активированный холин переносится на диацилглицерин, вытесняя цитидинмонофосфат (ЦМФ) с образованием фосфатидилхолина (лецитина) (рис. 11).

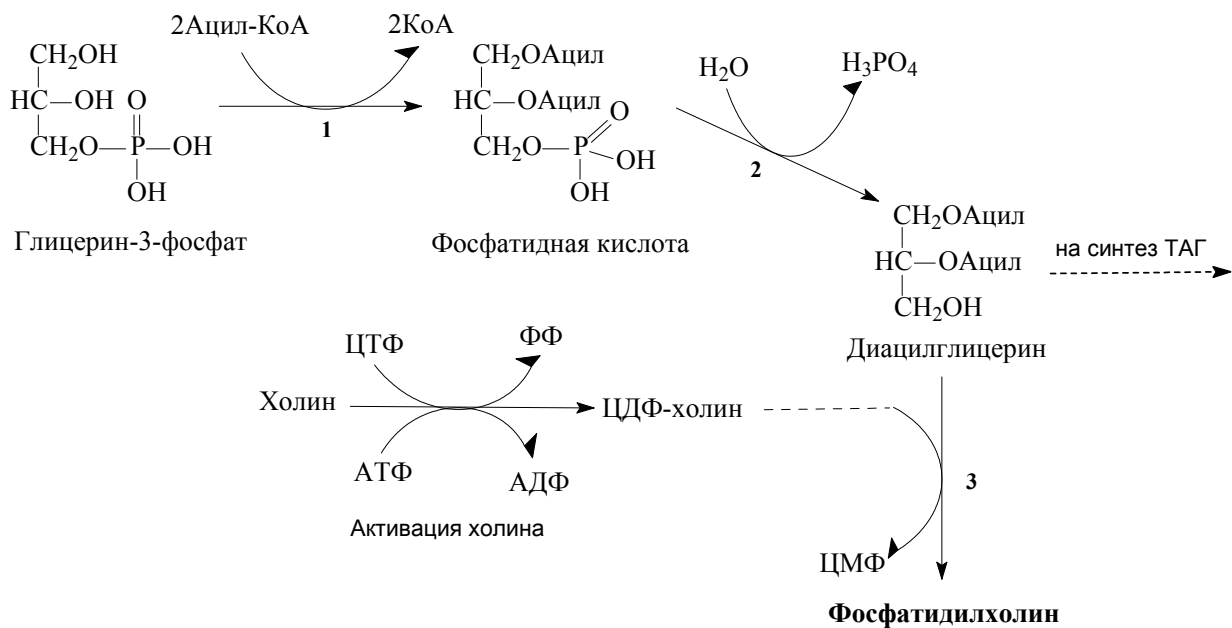
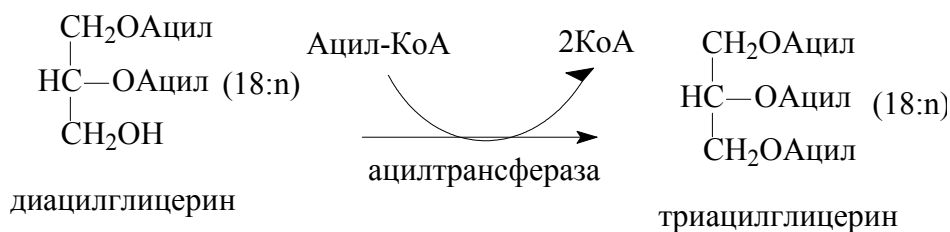


Рис. 11. Схема образования фосфатидилхолина. Ферменты реакций: **1** - ацилтрансферазы, **2** – фосфатаза, **3** – холинфосфат трансфераза. Остатки ЖК, поступающих в реакцию 1 из пластид ( $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$ ,  $C_{18:1}$ ), удлиняются при помощи элонгаз ЭПС, а десатурация  $C_{18:1}$  до  $C_{18:2}$  и  $C_{18:3}$  происходит при помощи соответствующих десатураз ЭПС

Аналогичным образом осуществляется синтез фосфатидилэтаноламина.

**Синтез триацилглицеринов.** Обнаружено по крайней мере 4 пути биосинтеза ТАГ, однако наиболее значимыми оказались 2 из них.

1. Первые 2 реакции протекают аналогично описанным для синтеза фосфолипидов. Далее ДАГ этерифицируется третьей жирной кислотой. Во втором положении обычно находится  $C_{18}$ -ацильный остаток.



2. Первым синтезируется фосфатидилхолин, затем его ацильные радикалы становятся ненасыщенными при помощи десатураз ЭПС. Холинфосфатная группа отделяется, а оставшийся ДАГ этерифицируется третьей жирной кислотой (рис. 12). По этому пути идет биосинтез полиненасыщенных ЖК.

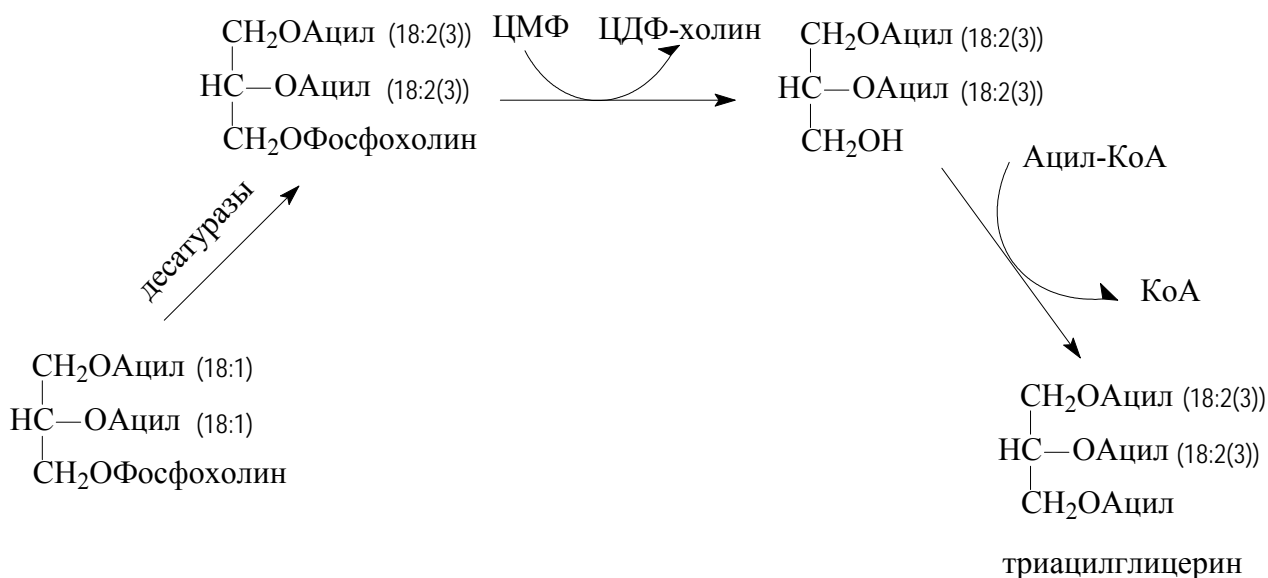


Рис. 12. Один из путей биосинтеза триацилглицеринов

Образование ТАГ в созревающих семенах можно проследить по изменению содержания в них свободных жирных кислот, т.е. кислотного числа (к.ч.) масла – по мере созревания к.ч. быстро снижается и к концу созревания становится меньше 1.

### ***Влияние внешних условий на накопление и состав липидов***

На количество масла и липидный состав масличных растений большое влияние оказывает географическое положение района возделывания. Например, в семенах горчицы, выращенной в районах Среднего Поволжья, содержится около 30 % масла, а выращенной в районах Западной Сибири - 40-50 %. То есть маслообразовательные процессы усиливаются при продвижении на север.

На содержание масла в семенах влияет также высота расположения района возделывания – чем выше над уровнем моря, тем больше масла накапливается.

Климатические условия оказывают влияние не только на количество, но и на жирно-кислотный состав триацилглицеринов. Климатическое правило С.Л. Иванова: в мягком южном климате растения синтезируют в основном насыщенные кислоты, а из ненасыщенных главным образом олеиновую кислоту (C<sub>18:1</sub>); в суровом северном климате и высокогорных районах в растениях синтезируются преимущественно ненасыщенные жирные кислоты, главным образом линолевая кислота (C<sub>18:2</sub>). Такой зависимости можно дать следующее объяснение. Во-первых, как полагал С.Л. Иванов, это энергетически выгодно для

прорастающих семян. При окислении ненасыщенных жирных кислот выделяется больше энергии, и они начинают накапливаться там, где внешнего тепла недостаточно для развития проростков. Во-вторых, нужно учитывать характер использования кислорода растениями. В созревающих масличных семенах кислород расходуется в основном на два процесса: дыхание и превращение насыщенных жирных кислот в ненасыщенные (окислительная десатурация). При пониженной температуре из-за низкой интенсивности дыхания семян преобладает процесс десатурации ( $C_{18:1} + 1/2O_2 \rightarrow C_{18:2} + H_2O$ ). При более высокой температуре содержание кислорода в тканях семян становится меньше (растворимость газов уменьшается с ростом температуры) -  $O_2$  расходуется в основном на процесс дыхания, и в семенах накапливаются жирные кислоты с меньшей степенью ненасыщенности.

Современные представления о структуре биомембран клетки, основанные на представлении о том, что липидный бислой является жидкокристаллической структурой, также дает объяснение правилу Иванова. Подвижность бислоя и активность встроенных в него ферментов зависят от вязкости и фазового состояния липидов, которые определяются температурой и степенью ненасыщенности жирных кислот. Поэтому растения синтезируют фосфолипиды и триацилглицерины с таким жирно-кислотным составом, который обеспечивал бы оптимальную вязкость и жидкокристаллическое состояние липидного бислоя мембран при температурах роста и развития проростка.

На ЖК состав влияет также влажность почвы: при уменьшении количества осадков степень ненасыщенности масла в созревающих семенах и плодах снижается.

### **Накопление белков**

Исходным материалом для синтеза белков и ферментов в созревающих семенах являются аминокислоты, поступающие из корней и листьев. Высшие растения могут синтезировать все (20) аминокислоты, используя в качестве источника азота нитраты или аммоний, содержащиеся в воде или почве.

Формирование семян сопровождается их непрерывным обезвоживанием. Начало синтеза запасных белков совпадает со снижением массовой доли влаги с 90 % до 80 %. При 75 % влажности интенсивность синтеза максимальна. После достижения влажности 45-50 % синтез и отложение в запас белков практически прекращаются.

На начальных стадиях созревания семена содержат только 2S-белки. Более высокомолекулярные белки образуются позже, и уже к концу созревания их содержание достигает 70%.

Алейроновые зерна, содержащие запасные белки, могут образовываться двумя путями: 1) в процессе расширения и удлинения гранулярной эндоплазматической сети; 2) при последовательном осаждении химических компонентов вакуолей по мере их обезвоживания.

### Накопление углеводов

Глюкоза, образовавшаяся в процессе фотосинтеза, служит предшественником для синтеза типичных растительных углеводов – сахарозы, крахмала, целлюлозы. Донорами гликозильных остатков являются нуклеозиддифосфаты: УДФ (уридиндифосфат), АДФ (аденозиндифосфат), ГДФ (гуанозиндифосфат), ЦДФ (цитидиндифосфат). Акцепторами гликозильных остатков, переносимыми нуклеозиддифосфатами, являются затравочные олигосахариды, состоящие из четырех и более мономерных единиц.

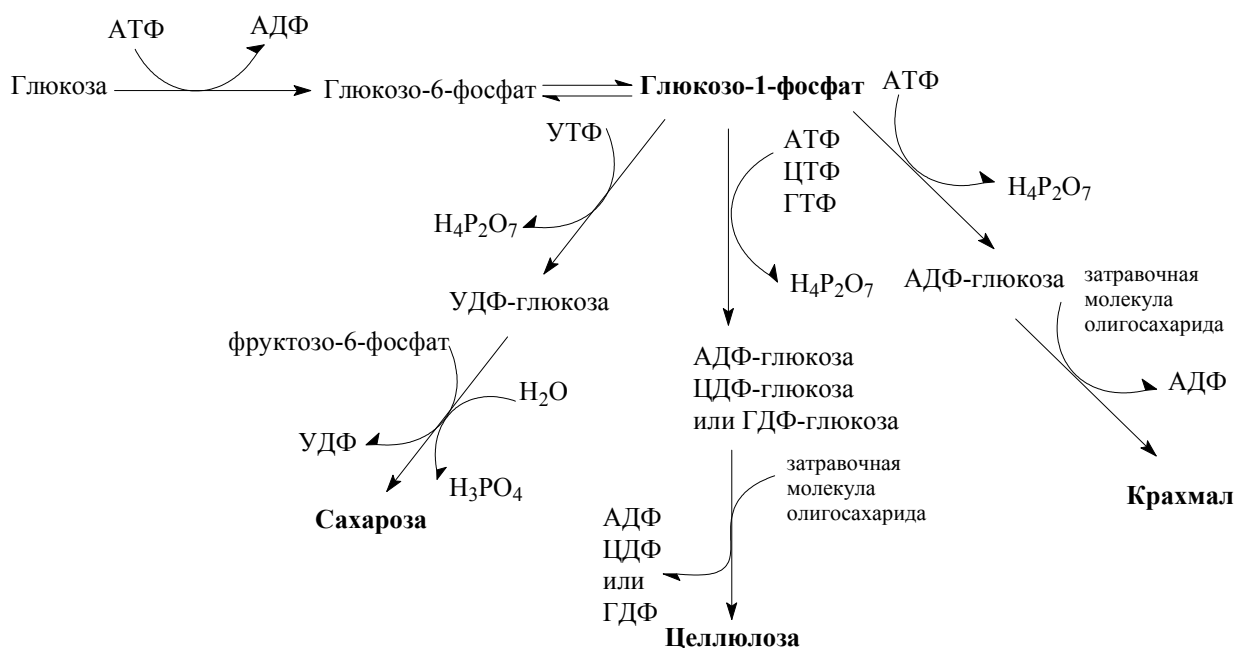


Рис. 13. Схема процессов биосинтеза сахарозы, крахмала и целлюлозы из фосфорилированной глюкозы

## Процессы, протекающие в семенах в стадии уборочной спелости

Уборку масличных семян обычно начинают несколько раньше их полного созревания, и биохимические процессы в семенах еще достаточно интенсивны. Такие свежееубранные семена очень неустойчивы к воздействию внешних неблагоприятных факторов. Чтобы направить биохимические процессы на созревание масличных семян и максимальное накопление в них запасных липидов, необходимо создать специальные условия их хранения.

В зависимости от внешних условий развитие процессов в семенах после их уборки может идти по нескольким путям: дозревание в поле; послеуборочное дозревание; самосогревание и прорастание (при неблагоприятных условиях).

### *Дозревание в поле*

Дозревание в поле – это естественное продолжение созревания семян, при котором семена остаются на соцветии до их полного осыпания.

*Дозревание на растении (поздняя уборка).* Семена достигают на растении своей физиологической спелости. При *благоприятных* погодных условиях такие семена имеют низкую влажность, а интенсивность обмена веществ небольшая. Поэтому такие семена наиболее устойчивы при хранении.

В подсолнечных семенах, оставшихся на растении после достижения уборочной спелости, еще какое-то время продолжается накопление масла. Синтез масла идет в недозревших семенах центральной зоны. Постепенно масличность и влажность семян всех зон выравниваются, лузжистость<sup>8</sup> снижается. Эти положительные изменения продолжаются до осыпания семян из соцветия.

*Раздельная (двухфазная) уборка* – скашивают только соцветия, проводят для ускорения дозревания в поле. *Отличия от дозревания на растении:* 1) выше скорость обезвоживания семян (вода из корней не поступает, только из тканей соцветия); 2) выше лузжистость семян; 3) более быстрое снижение интенсивности дыхания.

Таким образом, семена поздней и двухфазной уборки лучше хранятся и более пригодны для технологической обработки в качестве масличного сырья, однако только при благоприятных погодных условиях, прежде всего, при отсутствии дождей в период созревания. Высокая влажность воздуха, дожди могут вызвать гидролитические и окислительные процессы. Поэтому позднюю

---

<sup>8</sup> Лузжистость – процентное содержание в семенах плодовых оболочек (лузги).



уборку семян применяют ограниченно. Из-за более короткого срока дозревания целесообразна раздельная уборка.

### ***Послеуборочное дозревание***

Так как дозревание семян в поле ограничивается погодными условиями, большинство масличных семян собирают в стадии уборочной спелости и подвергают послеуборочной обработке. В этом случае происходят взаимопревращения только тех веществ, которые уже есть в свежесобранном семене, т.к. исключается приток веществ из растения. Казалось бы, что при послеуборочном дозревании синтез триацилглицеринов в семенах не может протекать. Но при специальных условиях послеуборочной обработки семян масличность все же повышается за счет более полного использования уже имеющихся в семенах подвижных углеводов.

***Факторы, влияющие на дозревание:*** 1) влажность - чтобы исключить гидролитические и окислительные процессы должна быть пониженная; 2) температура. Если семена хранятся без снижения влажности, температуру необходимо понижать до 10-0 °С. С другой стороны, дозревание свежесобранного семени ускоряется при более высокой температуре. То есть пределы допустимой температуры зависят от влажности семени и в зависимости от условий хранения составляют 25-60 °С; 3) состав газовой среды. Необходимо обеспечить подвод к семенам атмосферного воздуха для доступа кислорода, который требуется для аэробного дыхания и для отвода CO<sub>2</sub> и паров воды, а также теплоты, выделяющейся в процессе дыхания.

Таким образом, с одной стороны, повышение температуры и доступ кислорода содействуют дозреванию свежесобранного семени. С другой стороны - чем выше влажность и температура семени, тем интенсивнее обмен веществ в нем и тем труднее исключить течение в нем разрушительных процессов.

***Обработка семян перед хранением.*** У свежесобранного семени влажность выше, чем это необходимо для устойчивого хранения, поэтому для снижения влажности перед длительным хранением семени требуется их послеуборочная обработка. Наиболее распространены два метода – тепловая сушка и активное вентилирование воздухом. Но они не могут справиться со всей массой свежесобранного семени в сжатые сроки уборки урожая. Чтобы замедлить течение биохимических и микробиологических процессов, перед обработкой тепловой сушкой применяют *временное хранение* влажных свежесобранного семени.

Для временного хранения или консервации используют следующие способы:

1. *Хранение при низких температурах.* Известны два способа охлаждения семян – наружным атмосферным воздухом, подаваемым ночью, и воздухом, охлажденным с помощью холодильных устройств. При влажности семян 15 % температуру снижают до 15 °С, при 20 % - до 0 или даже –10 °С.

2. *Хранение при недостатке кислорода.* В герметичных условиях (т.е. при перекрытии доступа кислорода) семена можно сохранить, только если содержание кислорода в атмосфере насыпи семян не превышает 0,2 %. Сначала кислород очень быстро расходуется на дыхание. В то же время растет содержание CO<sub>2</sub>, и семена переходят к анаэробному дыханию. Происходит самоконсервация семян.

При герметичном хранении в семенах протекают следующие биохимические процессы: 1) слабое спиртовое брожение, вызванное дрожжами, которые способны жить при недостатке кислорода (у семян появляется спиртовой запах); 2) в первые часы пока есть кислород и не наступила консервация идут процессы, аналогичные самосогреванию. Это гидролиз липидов, денатурация белков; 3) снижается всхожесть семян и чем больше влажность и температура семян, тем быстрее; в результате зародыш семян гибнет. Поэтому бескислородную среду совмещают с холодом.

Кислород можно также удалить, вытеснив его из межсеменных пространств инертными газами. Для этого используют, например, азот или твердый углекислый газ (тогда испаряющийся CO<sub>2</sub> дополнительно охлаждает семенную массу).

3. *Хранение семян в регулируемых газовых средах (РГС)* – эффективный, но очень дорогой способ. Семена хранятся в газовых средах с содержанием кислорода 1-2 % при непрерывном удалении из межсеменных пространств насыпи семян паров воды и диоксида углерода и непрерывной подпитке газовой среды кислородом до заданного уровня. Это приводит к снижению влажности семян, торможению окислительных и гидролитических процессов в липидах, угнетению микроорганизмов и завершению процессов послеуборочного дозревания.

4. *Химическое консервирование семян.* В качестве консервантов используют пропионовую (в основном для промышленного использования), муравьиновую и уксусную кислоты. Снижение pH на поверхности семян приводит к гибели всех микроорганизмов. Кроме того, на поверхности семян образуется сплошная пленка кислоты, непроницаемая для кислорода и воды, т.е. наступает герметичное хранение в пределах одного семени.

**Сушка семян** - наиболее распространенный метод обработки свежесобранных семян перед длительным хранением. В семенах при высушивании протекают сложные процессы, вызывающие изменения липидного состава и величины кислотного числа (к.ч.) (рис. 14).

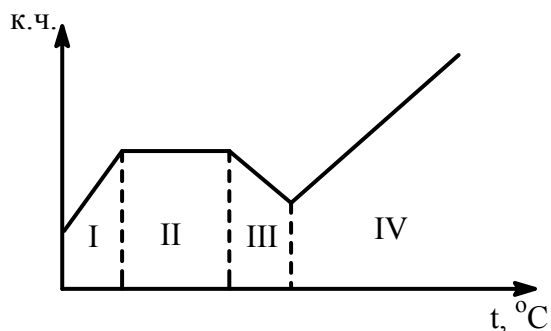


Рис. 14. Изменение кислотного числа масла в семенах при тепловой сушке

В начале сушки, когда семена еще не прогрелись до высокой температуры, происходит активирование ферментного комплекса семян и усиление процессов гидролиза триацилглицеринов. Образуются свободные жирные кислоты, и к.ч. увеличивается (зона I). По мере прогревания семян происходит инактивация гидролитических ферментов, и гидролиз ТАГ прекращается (II). В третьем периоде сушки (III) свободные жирные кислоты связываются в нерастворимые комплексы с белками (понижение к.ч.).

В IV периоде происходит термический распад жирных кислот триацилглицеринов с разрывом углеродных связей, и образуются низкомолекулярные кислоты. Величина к.ч. растет.

Таким образом, найти оптимальный температурный режим достаточно сложно: при низких температурах протекает гидролиз триацилглицеринов, а при более высоких температурах - связывание липидов и их распад. Экспериментально было найдено, что оптимальным для семян подсолнечника влажностью 6 % является нагревание до 60 °С в течение 2 часов, а влажностью 18 % менее 30 минут при такой же температуре.

**Активное вентилирование семян**, хранящихся насыпью - продувка слоя семян атмосферным воздухом при 40-45 °С. Этот метод обработки более приближен к естественному ходу процессов дозревания по сравнению с тепловой сушкой и занимает промежуточное положение между дозреванием в поле на растении и тепловой сушкой. Но его применение ограничено: чтобы избежать распада запасных веществ, семена должны иметь невысокую начальную влажность.

## *Самосогревание*

Самосогревание - это самопроизвольный распад запасных веществ семян в условиях пониженного теплообмена с окружающей средой. Возникает только в большой массе семян в том месте, где находятся семена с высокой влажностью, и развивается по типу цепной реакции. В результате усиленного процесса дыхания у влажных семян выделяется большое количество теплоты, которое передается на соседние участки семенной массы, что в свою очередь вызывает интенсификацию дыхания и выделение теплоты. Теплота образуется в результате не только интенсивного дыхания влажных семян, но жизнедеятельности микроорганизмов и насекомых (на их долю приходится до 60 % выделяющейся теплоты).

При повышении температуры в масло семян начинают переходить структурные липиды и продукты их гидролиза. Идет окислительная полимеризация жирных кислот и триацилглицеринов, происходит денатурация и распад белков, изменяется цвет, вкус и запах масла.

Температура семенной массы может повыситься от 10-15 °С до 70 °С и выше. При этом семенная масса обугливается, и масличное сырье становится полностью непригодным.

При самосогревании выделяются фенолы, аммиак, метан, сероводород и другие низкомолекулярные летучие продукты, способные образовывать взрывоопасные смеси.

## *Прорастание*

Прорастание - процесс формирования нового растения из зрелых семян. Это быстрый переход семян из неактивного состояния покоя к активации всех процессов метаболизма.

Для запуска процесса прорастания необходимы тепло, кислород и вода. Влажность большинства семян при прорастании должна составлять около 50 %, семян льна из-за присутствия слизи в семенной оболочке – 100 %.

В зависимости от минимальной температуры, необходимой для прорастания, нормально хранящиеся семена делятся на прорастающие при 1-2 °С (горчица, рапс, лядлеманция); 3-5 °С (подсолнечник, лен); выше 6 °С (соя); 9-10 °С (клещевина, кориандр, кунжут).

Уже на начальных стадиях прорастания уменьшается содержание масла в семенах, триацилглицерины и фосфолипиды подвергаются ферментативному

распаду с образованием свободных ЖК, глицерина, фосфорной кислоты и азотистых оснований, которые вовлекаются в обмен веществ. Жирные кислоты распадаются на низкомолекулярные водорастворимые кислоты, которые используются для построения элементов клетки проростка. Под действием протеаз запасные белки расщепляются до пептидов и аминокислот, возрастает содержание нуклеиновых кислот.

Таким образом, резко снижается технологическое качество семян как масличного сырья, поэтому прорастание семян при хранении совершенно недопустимо.

## Список использованной литературы

1. Щербаков, В. Г. Биохимия и товароведение масличного сырья : учеб. для вузов по специальности "Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов" направления "Производство продуктов питания из растительного сырья" / В.Г. Щербаков. - 5-е изд., перераб. и доп. - М.: КолосС, 2003. - 360 с.
2. Щербаков, В.Г. Лабораторный практикум по биохимии и товароведению масличного сырья / В.Г. Щербаков, В.Г. Лобанов. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2007. - 247 с.
3. Масложировая промышленность (научно-технический журнал). – М.: Пищевая промышленность, 2010-2015.
4. Хелдт, Г.В. Биохимия растений / Г.В. Хелдт; пер. с англ.; под ред. А. М. Носова, В. В. Чуба. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. - 472 с.
5. Комов, В.П. Биохимия / В.П. Комов, В.Н. Шведова. - М.: Высшее образование: Современный учебник, 2008. - 638 с.

## Приложение

### Предлагаемые темы докладов и презентаций

1. Промышленное масличное сырье: хлопчатник, лен.
2. Промышленное масличное сырье: подсолнечник.
3. Промышленное масличное сырье: растения семейства капустных (горчица, рапс, сурепица, рыжик, крамбе).
4. Промышленное масличное сырье: растения семейства молочайных (клещевина, тунг).
5. Промышленное масличное сырье: растения семейства бобовых (арахис, соя).
6. Промышленное масличное сырье: растения семейства пальмовых (кокосовая пальма, масличная пальма).
7. Промышленное масличное сырье: масличный мак, конопля.
8. Промышленное масличное сырье: маслина (оливковое дерево), кунжут.
9. Промышленное масличное сырье: какао-плоды.
10. Редкие и перспективные масличные растения: сосна кедровая сибирская, бразильский орех, макадамия, лещина.
11. Редкие и перспективные масличные растения: катальпа, ойтисика (ликания), растения семейства яснотковых (перилла, ляллеманция).
12. Редкие и перспективные масличные растения: растения семейства ореховых (пекан, грецкий орех) и растения семейства сумачовых (кешью, фисташка).
13. Редкие и перспективные масличные растения: карите (ши), иллипе жожоба (симмондсия).
14. Нетрадиционные виды масел. Особенности химического и жирнокислотного состава, применение (ежевичное, гранатовое, виноградное, тыквенное).
15. Нетрадиционные виды масел. Особенности жирнокислотного состава, применение (масло чуфы, чайное, амаранта).
16. Использование зерновок злаковых для получения масла.
17. История развития биохимии масличных растений. Их значение для человека.
18. Трансгенные масличные растения: польза или вред?
19. Надо ли бояться *транс*-изомеров жирных кислот?
20. Монотерпены как основные компоненты эфирных масел.
21. Алкалоиды. Химическая природа и биологическая роль.
22. Витамины масличных растений.

План изложения доклада по видам масличного сырья:

1. Морфологическое описание внешнего вида растения, его плода, где произрастает, как часто плодоносит.
2. Особенности химического состава семян; содержание белков, жиров, углеводов. Особенности жирно-кислотного состава;
3. Область применения. Как жирно-кислотный состав определяет область применения данного масла.

Требования к докладам с презентациями:

1. Доклад рассказывать, не читать по бумажке.
2. Презентация должна иллюстрировать текст доклада, а не повторять его. Не должно быть много текста (только основные тезисы, подписи к рисункам); в приоритете – иллюстрации – изображения растений, портреты ученых, графики/диаграммы, а не таблицы.
3. Слайды не перегружать информацией.
4. Один слайд – 1-2 мин.
5. Использовать шрифты типа, Arial,Tahoma, т.е. без засечек, размер 28 (для подписи)-44 (заголовка).



Учебное издание

**Иванова** Светлана Сергеевна  
**Петрова** Светлана Николаевна

## **Биохимия растительного сырья**

Учебное пособие

Редактор О. А. Соловьева

Подписано в печать 28.04.2015. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Усл.печ.л. 4,19. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический  
университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры  
экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7