

TUYÊN BỐ BẢN QUYỀN

Giáo trình “Hóa sinh thực phẩm” do chúng tôi biên soạn là tài liệu thuộc loại sách giáo trình nên các nguồn thông tin có thể được phép dùng nguyên bản hoặc trích dùng cho các mục đích về đào tạo và tham khảo.

Mọi mục đích khác mang tính lệch lạc hoặc sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

LỜI MỞ ĐẦU

Biên soạn giáo trình là một hoạt động thuộc Tiểu hợp phần 3.1: Tăng cường năng lực quản lý, giảng dạy và cải tiến giáo trình - trong khuôn khổ Dự án Khoa học công nghệ Nông nghiệp - vay vốn ADB. Cuốn giáo trình “Hóa sinh thực phẩm” là một sản phẩm của Dự án được chúng tôi biên soạn dùng cho việc giảng dạy và học tập ngành Công nghệ Chế biến thủy sản - hệ cao đẳng.

Cuốn giáo trình này được biên soạn dựa trên cơ sở tham khảo các tài liệu trong và ngoài nước được xuất bản trong những năm gần đây, nhằm phục vụ cho sinh viên ngành Chế biến thủy sản. Giáo trình này nhằm trang bị cho sinh viên những kiến thức sinh hóa cơ bản nhất, làm nền tảng để sinh viên có cơ sở đi sâu học tập nghiên cứu về môn Sinh hóa

Giáo trình Hóa sinh thực phẩm được biên soạn dựa trên cơ sở tập hợp các tài liệu trong và ngoài nước được xuất bản trong những năm gần đây, nhằm phục vụ cho sinh viên ngành Chế biến thủy sản. Giáo trình này nhằm trang bị cho sinh viên những kiến thức sinh hóa cơ bản nhất, làm nền tảng để sinh viên có cơ sở đi sâu học tập nghiên cứu về môn Sinh hóa và Hóa học thực phẩm. Giáo trình còn cung cấp cho sinh viên những kiến cơ bản về cấu tạo, giá trị dinh dưỡng, tính chất và quy luật biến đổi chất của các chất thực phẩm.

Giáo trình gồm 6 chương đề cập đến cấu tạo, tính chất, chức năng của các chất tham gia vào cấu tạo tế bào và các quá trình phân giải các chất đó trong cơ thể.

Trong quá trình biên soạn giáo trình tác giả đã nhận được nhiều ý kiến đóng góp của các đồng nghiệp và các chuyên gia trong ngoài trường. Xin chân thành cảm ơn sự đóng góp chân thành và vô cùng quý báu của quý vị.

Mặc dù đã rất cố gắng, song việc biên soạn giáo trình này khó tránh khỏi sót. Chúng tôi rất mong tiếp tục nhận được nhiều ý kiến đóng góp của bạn đọc để cuốn giáo trình được, bổ sung, chỉnh sửa ngày một hoàn thiện hơn.

Chúng tôi chân thành cảm ơn Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, Ngân hàng phát triển châu Á (ADB), Ban Quản lý Trung ương Dự án Khoa học công nghệ Nông nghiệp đã tạo điều kiện cho giáo viên Trường Cao đẳng Cơ điện và Nông nghiệp Nam Bộ trong việc nâng cao năng lực, kinh nghiệm về biên soạn cải tiến giáo trình giảng dạy, góp phần nâng cao chất lượng dạy và học trong nhà trường.

Tham gia biên soạn

1. Nguyễn Thanh Trung - Chủ biên
2. Võ Thị Anh Minh

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU.....	ii
MỤC LỤC	iii
DANH SÁCH BẢNG	vii
DANH SÁCH HÌNH.....	viii
DANH SÁCH CÁC TỪ VIẾT TẮT	xii
Chương 1. PROTEIN	1
1.1. KHÁI QUÁT CHUNG VỀ PROTEIN.....	1
1.1.1. Cấu tạo và phân loại	1
1.1.2. Chức năng.....	2
1.2. ACID AMIN.....	3
1.2.1. Cấu tạo chung và phân loại	3
1.2.2. Tính chất của acid amin.....	7
1.3. PROTEIN	16
1.3.1. Peptide	16
1.3.2. Cấu trúc của protein.....	18
1.3.3. Tính chất của protein	27
1.4. CÁC PROTEIN THỰC PHẨM	33
1.4.1. Protein của thịt.....	33
1.4.2. Protein của cá	35
1.4.3. Hệ thống protein của sữa	36
1.4.4. Protein của trứng	36
1.5. CÁC BIẾN ĐỔI CỦA PROTEIN CÓ ỨNG DỤNG TRONG THỰC PHẨM.....	37
1.5.1. Khả năng tạo gel.....	37
1.5.2. Khả năng tạo bột nhào	39
1.5.3. Khả năng tạo màng.....	40
1.5.4. Khả năng nhũ hóa.....	40
1.5.5. Khả năng tạo bọt.....	42
1.5.6. Khả năng cố định mùi.....	43
CÂU HỎI ÔN TẬP	43
Phần tự luận.....	43
Phần trắc nghiệm	44

Chương 2. ENZYME	46
2.1. CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA ENZYME	46
2.1.1. Khái niệm	46
2.1.2. Bản chất hóa học của enzyme	46
2.1.3. Danh pháp của enzyme.....	47
2.1.4. Cấu tạo hóa học của enzyme	50
2.1.5. Hiệu lực xúc tác và tính đặc hiệu của enzyme	51
2.2. CƠ CHẾ TÁC DỤNG CỦA ENZYME	52
2.2.1. Năng lượng hoạt hóa	52
2.2.2. Cơ chế tác dụng của enzyme	53
2.3. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT ĐỘNG CỦA ENZYME	55
2.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ	55
2.3.2. Ảnh hưởng của độ pH.....	55
2.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ cơ chất.....	57
2.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ enzyme	59
2.3.5. Ảnh hưởng của chất hoạt hóa	59
2.3.6. Ảnh hưởng của chất kìm hãm.....	59
2.4. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ENZYME	60
2.4.1. Phương pháp xác định độ hoạt động của enzyme	60
2.4.2. Phương pháp tách và làm sạch enzyme	61
2.5. CÁC PHẢN ỨNG CỦA ENZYME TRONG SẢN XUẤT THỰC PHẨM	62
2.5.1. Phản ứng thủy phân	62
2.5.2. Phản ứng oxy hóa khử	63
CÂU HỎI ÔN TẬP	64
Phần tự luận	64
Phần trắc nghiệm.....	64
Chương 3. VITAMIN	66
3.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ VITAMIN	66
3.1.1. Khái niệm	66
3.1.2. Phân loại	67
3.2. CÁC VITAMIN HÒA TAN TRONG CHẤT BÉO	67
3.2.1. Vitamin A (Retinol).....	67
3.2.2. Vitamin D (Canxipherol).....	69

3.2.3.	Vitamin E (Tocopherol)	71
3.2.4.	Vitamin K	73
3.2.5.	Vitamin Q	74
3.3.	CÁC VITAMIN HÒA TAN TRONG NƯỚC	75
3.3.1.	Các vitamin nhóm B	75
3.3.2.	Vitamin C (Acid ascorbic).....	83
3.3.3.	Vitamin H (Biotin)	85
3.4.	CÁC ANTIVITAMIN	87
	CÂU HỎI ÔN TẬP	87
	Phần tự luận	87
	Phần trắc nghiệm.....	88
4.1.	KHÁI QUÁT CHUNG VỀ GLUCID	91
4.1.1.	Cấu tạo và phân loại	91
4.1.2.	Chức năng.....	91
4.2.	MONOSACCHARIDE	93
4.2.1.	Phân loại, danh pháp và cấu tạo phân tử	93
4.2.2.	Tính chất vật lý	100
4.2.3.	Tính chất hóa học	100
4.2.4.	Các monosaccharide tiêu biểu	105
4.3.	OLIGOSACCHARIDE	108
4.3.1.	Khái niệm chung.....	108
4.3.2.	Các oligosaccharide tiêu biểu.....	108
4.4.	POLYSACCHARIDE	110
5.2.1.	Đặc tính chung.....	110
5.2.2.	Các polysaccharide tiêu biểu	111
	CÂU HỎI ÔN TẬP	117
	Phần tự luận	117
	Phần trắc nghiệm.....	117
	Chương 5. LIPID	120
5.1.	ĐẠI CƯƠNG.....	120
5.2.3.	Khái niệm	120
5.2.4.	Vai trò	120
5.2.5.	Phân loại	121

5.2.	LIPID ĐƠN GIẢN	121
5.2.1.	Triacylglycerols	121
5.2.2.	Sáp	127
5.2.3.	Sterid.....	129
5.3.	LIPID PHỨC TẠP	131
5.3.1.	Phospholipid	131
5.3.2.	Glycolipid	134
	CÂU HỎI ÔN TẬP	136
	Phần tự luận	136
	Phần trắc nghiệm.....	136
Chương 6.	PHÂN GIẢI SINH CHẤT.....	139
6.1.	SỰ PHÂN GIẢI GLUCID	139
6.1.1.	Phân giải tinh bột và glycogen	139
6.1.2.	Phân giải các disaccharide	140
6.1.3.	Phân giải glucose	141
6.2.	SỰ PHÂN GIẢI LIPID	153
6.2.1.	Sự chuyển hóa của lipid trong quá trình tiêu hóa và hấp thụ	153
6.2.2.	Sự phân giải triacylglycerols	154
6.2.3.	Sự β oxy hóa các acid béo	155
6.2.4.	Chuyển hóa lipid trong bảo quản và chế biến	161
6.3.	SỰ PHÂN GIẢI PROTEIN.....	162
6.3.1.	Sự tiêu hóa protein ở động vật.....	162
6.3.2.	Những đường hướng chuyển hóa của acid amin	162
	CÂU HỎI ÔN TẬP	164
	Phần tự luận	164
	Phần trắc nghiệm.....	164
	TÀI LIỆU THAM KHẢO	166

DANH SÁCH BẢNG

Bảng 1.1. Những acid amin thường gặp trong protein	4
Bảng 1.2. Giá trị pKa và pI của các acid amin	11
Bảng 1.3. Khối lượng phân tử của một vài protein.....	27
Bảng 1.4. Giá trị pI của một vài protein	28
Bảng 2.1. Một số ion kim loại là coenzyme	50
Bảng 2.2. pH tối thích của một vài enzyme.....	56

DANH SÁCH HÌNH

Hình 1.1. Công thức cấu tạo chung của acid amin	3
Hình 1.2. Công thức cấu tạo của acid amin vòng thơm.....	4
Hình 1.3. Công thức cấu tạo của acid amin có tính acid	5
Hình 1.4. Công thức cấu tạo của các acid amin không phân cực kỵ nước	5
Hình 1.5. Công thức cấu tạo của các acid amin phân cực với điện tích dương.....	6
Hình 1.6. Công thức cấu tạo của các acid amin phân cực không tích điện	6
Hình 1.7. Hai đồng phân cấu tạo của leucine	8
Hình 1.8. Đồng phân lập thể của alanine	9
Hình 1.9. Acid amin ở dạng không tích điện (1) và dạng lưỡng cực (2).....	9
Hình 1.10. Công thức cấu tạo của glutamate theo pH	10
Hình 1.11. Sự phân bố các nguyên tố trong liên kết peptide	17
Hình 1.12. Cấu tạo và tên gọi của một pentapeptide	18
Hình 1.13. Cấu trúc bậc 1 ribonuclease	19
Hình 1.14. Xác định trình tự acid amin bằng phản ứng Edman	20
Hình 1.15. Xác định trình tự acid amin bằng phản ứng Senger.....	21
Hình 1.16. Trình tự acid amin một đoạn hemoglobin	22
Hình 1.17. Cấu trúc xoắn α của protein	23
Hình 1.18. Cấu trúc gấp nếp song song của protein	24
Hình 1.19. Cấu trúc gấp nếp đôi song song của protein	24
Hình 1.20. Cấu trúc bậc 3 của ribonuclease	25
Hình 1.21. Cấu trúc bậc 4 của deoxyhemoglobin.....	26
Hình 1.22. Sơ đồ tích điện của phân tử protein	28
Hình 1.23. Sơ đồ hình thành hạt keo protein	30
Hình 1.24. Công thức cấu tạo của hem	34
Hình 2.1. Cấu trúc bậc ba của chymotrypsin.....	51
Hình 2.2. Biến dạng năng lượng của phản ứng	53
Hình 2.3. Sơ đồ minh họa thuyết chìa khóa - ổ khóa” của Fise.....	54
Hình 2.4. Sơ đồ minh họa thuyết “tiếp xúc cảm ứng” của Kosland	54
Hình 2.5. Dạng chung của đường biểu diễn sự phụ thuộc vận tốc phản ứng enzyme vào nhiệt độ.....	55

Hình 2.6: Ảnh hưởng của pH tới độ hoạt động của pepsin và glucose 6-phosphatase.....	56
Hình 2.7. Dạng chung của đường biểu diễn sự phụ thuộc vận tốc phản ứng enzyme vào nồng độ cơ chất	58
Hình 2.8. Đường biểu diễn tuyến tính sự phụ thuộc vận tốc phản ứng enzyme vào nồng độ cơ chất	58
Hình 2.9: Cơ chế hoạt động của chất kìm hãm.....	60
Hình 3.1. Công thức cấu tạo của vitamin A.....	67
Hình 3.2. Sự hình thành vitamin A ₁ từ β caroten.....	68
Hình 3.3. Sự hình thành vitamin D từ sterol.....	70
Hình 3.4. Công thức cấu tạo của vitamin E	71
Hình 3.5. Công thức cấu tạo của vitamin K.....	73
Hình 3.6. Công thức cấu tạo của vitamin Q.....	74
Hình 3.7. Công thức cấu tạo của vitamin B ₁	75
Hình 3.8. Công thức cấu tạo của vitamin B ₂	77
Hình 3.9. Công thức cấu tạo của vitamin B ₆	78
Hình 3.10. Công thức cấu tạo của vitamin PP	79
Hình 3.11. Công thức cấu tạo của vitamin B ₅	79
Hình 3.12. Công thức cấu tạo của acid folic.....	Error! Bookmark not defined.
Hình 3.13. Cấu tạo của cyanocobalamin	82
Hình 3.14. Cấu tạo của vitamin C.....	83
Hình 3.15. Cấu tạo phân tử biotin.....	85
Hình 3.16. Cấu tạo của biocytin	86
Hình 3.17. Các antivitamin của vitamin B ₁	87
Hình 4.1. Công thức cấu tạo của D-glucose và D-fructose	93
Hình 4.2. Công thức cấu tạo của monosaccharide có tính kiềm và tính acid	94
Hình 4.3. Cấu hình D và L của glucose	95
Hình 4.4. Công thức cấu tạo của các D-aldose	95
Hình 4.5. Glucose và hai đồng phân không đối quang của nó	96
Hình 4.6. Sơ đồ hình thành vòng của glucose	97
Hình 4.7. Công thức cấu tạo vòng của glucose và fructose.....	98
Hình 4.8. Mối quan hệ giữa công thức cấu tạo dạng Fisher và Haworth của glucose.....	99

Hình 4.9. Cấu hình dạng ghế và dạng thuyền của glucopyranose	99
Hình 4.10. Công thức cấu tạo của glyceraldehyde và dihydroxyacetone	105
Hình 4.11. Công thức cấu tạo của D-erytrose.....	105
Hình 4.12. Công thức cấu tạo của các pentose thường gặp	106
Hình 4.13. Công thức cấu tạo của D-glucose	106
Hình 4.14. Công thức cấu tạo của D-fructose.....	107
Hình 4.15. Công thức cấu tạo của D-galactose.....	107
Hình 4.16. Công thức cấu tạo của D-mannose	107
Hình 4.17. Công thức cấu tạo của sucrose.....	108
Hình 4.18. Công thức cấu tạo của maltose	109
Hình 4.19. Công thức cấu tạo của lactose.....	109
Hình 4.20. Mô hình cấu tạo của homopolysaccharide và heteropolysaccharide	110
Hình 4.21. Công thức cấu tạo của amylose	111
Hình 4.22. Mô hình cấu trúc xoắn ốc của amylose.....	112
Hình 4.22. Công thức cấu tạo của amylopectin	113
Hình 4.23. Sơ đồ minh họa cấu trúc nhánh của amylopectin	113
Hình 2.24. Công thức cấu tạo của pectin	115
Hình 2.25. Công thức cấu tạo của cellulose.....	116
Hình 4.26. Công thức cấu tạo của chitin.....	116
Hình 5.1. Công thức cấu tạo chung của triacylglycerols	121
Hình 5.2. Công thức cấu tạo của 1-Stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmytoyl glycerol.....	122
Hình 5.3. Công thức cấu tạo của các acid béo no	125
Hình 5.4. Công thức cấu tạo của các acid béo không no	126
Hình 5.5. Công thức cấu tạo của acid palmitic	126
Hình 5.6. Công thức cấu tạo của acid linoleic	127
Hình 5.7. Công thức cấu tạo chung của sáp.....	127
Hình 5.8. Công thức các gốc rượu trong sáp	127
Hình 5.9. Công thức các acid béo trong sáp	128
Hình 5.10. Công thức cấu tạo của sáp ong	128
Hình 5.11. Công thức cấu tạo của cholesterol	130
Hình 5.12. Công thức cấu tạo của các steroid hormone	130

Hình 5.13. Công thức cấu tạo chung của glycerophospholipid	132
Hình 5.14. Công thức cấu tạo của các nhóm phân cực	132
Hình 5.15. Công thức cấu tạo của sphingolipid.....	133
Hình 5.16. Công thức cấu tạo của hai galactolipid trong màng lục lạp.....	134
Hình 5.17. Công thức cấu tạo của acid N-acetylneuraminic	135
Hình 5.18. Công thức cấu tạo glycosphingolipid của tế bào máu	135
Hình 6.1. Sơ đồ thể hiện vị trí phân cắt của các loại enzyme amylase trên phân tử tinh bột .	139
Hình 6.2. Sự thủy phân glycogen bằng enzyme glycogen phosphorylase	140
Hình 6.3. Chu trình Krebs.....	146
Hình 6.4. Sơ đồ phản ứng của pha không oxy hóa	152
Hình 6.5. Sơ đồ phân giải glycerol	155
Hình 6.6. Sơ đồ vận chuyển acyl CoA qua màng trong ty thể	156
Hình 6.7. Sơ đồ β oxy hóa acid palmitic.....	157
Hình 6.8. Sự β oxy hóa oleoyl-CoA	158
Hình 6.9. Sự β oxy hóa acid linoleic.....	159
Hình 6.10. Sơ đồ chuyển hóa propionyl-CoA	160
Hình 6.11. Các con đường phân giải acid amin.....	163

DANH SÁCH CÁC TỪ VIẾT TẮT

ADP	Adenosine diphosphate.
Ala	Alanine.
Arg	Arginine.
Asn	Asparagine.
Asp	Aspartate.
ATP	Adenosine triphosphate.
Cys	Cystein.
DNA	Deoxyribonucleic acid.
FAD	flavin adenine dinucleotide.
Gal	Galactose.
GalNAc	N-acetyl-D-galactosamine.
Glc	Glucose.
Gln	Glutamine.
Glu	Glutamate.
Gly	Glycine.
His	Histidine.
Ile	Isoleucine.
Leu	Leucine.
Lys	Lysine.
Met	Methionine.
NADP	Nicotinamide adenine dinucleotide.
NADP	Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate.
Phe	Phenylalanine.
Pro	Proline.
Ser	Serine.
Thr	Threonine.
Trp	Tryptophan.
Tyr	Tyrosine.
Val	Valine.

Chương 1. PROTEIN

Protein là chất thực phẩm quan trọng nhất trong hoạt động sống. Không có protein thì không thể có sự sống, sự sinh trưởng và phát triển của sinh vật trên Trái đất. Protein là thành phần chủ yếu của nguyên sinh chất, tại đây liên tục xảy ra quá trình phân giải và tổng hợp protein từ thức ăn. Protein cũng là hợp phần quan trọng của nhân tế bào, enzyme, hormone, kháng thể...

1.1. KHÁI QUÁT CHUNG VỀ PROTEIN

1.1.1. Cấu tạo và phân loại

Giữa thế kỷ thứ XIX, nhà hóa học người Đức Gerardus Mulder đã chiết được một loại hợp chất đặc biệt, chúng vừa có mặt ở tế bào động vật, vừa có mặt ở tế bào thực vật. Hợp chất này đóng vai trò quan trọng trong sự tồn tại của mọi tế bào sinh vật trên trái đất. Theo đề nghị của Berzelius - nhà hóa học Thụy Điển nổi tiếng, G. Mulder đặt tên chất đó là protein – theo tiếng Hy Lạp "proteos" có nghĩa là quan trọng hàng đầu.

Protein là những hợp chất hữu cơ cao phân tử phổ biến nhất trong tự nhiên, có trong tất cả các loại tế bào và chiếm trên 50% so với trọng lượng khô tế bào. Khi thủy phân protein thì các acid amin được tạo thành.

Protein được tìm thấy ở mọi thành phần của mọi tế bào, nó là cơ bản cho cấu trúc và chức năng của tế bào. Protein cùng với acid nucleic tạo thành nucleoprotein giữ vai trò quyết định và là cơ sở của sự sống, quá trình sinh trưởng và phát triển của sinh vật.

Không giống với các hợp chất hữu cơ khác, protein có nhiều tính chất đặc trưng, có nhiều loại protein khác nhau và mỗi loại giữ một chức năng sinh học khác nhau. Protein có tính đặc thù cao, chức năng của nó đa dạng mà không có ở bất kỳ hợp chất hữu cơ nào.

Rất nhiều protein khác nhau đã được chiết tách ở dạng tinh thể, tinh chất, nhưng tất cả chúng đều chứa các nguyên tố cơ bản là: C: 50 ÷ 55%; O: 21,5 ÷ 23,5%; N: 15 ÷ 18%; H: 6,5 ÷ 7,3%; S: 0,3 ÷ 2,5%; P: 0,1 ÷ 2%. Ngoài ra trong thành phần protein còn có một lượng rất ít sắt, đồng, kẽm, canxi... Ví dụ: trong hemoglobin có chứa sắt, đóng vai trò quan trọng trong việc vận chuyển oxy trong quá trình hô hấp.

Để phân loại protein, người ta dựa vào thành phần hóa học trong cấu tạo phân tử của chúng. Hiện nay protein được phân làm hai nhóm lớn là:

- Protein đơn giản: trong thành phần cấu tạo của nó chỉ có acid amin, nhóm này gồm có các protein tiêu biểu: albumin, globulin, prolamin, histone, glutenin và protamin.
- Protein phức tạp: trong thành phần của nó ngoài các acid amin còn có những hợp chất khác không phải là acid amin, nhóm này có những protein quan trọng sau: nucleoprotein, chromoprotein, mucoprotein, lipoprotein và phosphoprotein.

1.1.2. Chức năng

a. Chức năng sinh học:

Mọi cơ thể sống đều có chứa protein, cơ thể càng phức tạp thì chức năng do protein đảm nhận càng phức tạp.

Protein có tính đặc thù cao, sự khác biệt giữa các loài sinh vật là do sự khác nhau giữa các loại protein đặc trưng của mình. Sự khác nhau của protein không chỉ ở những cơ thể khác loài mà ngay cả ở những cá thể cùng loài, và trong cùng một cá thể ở những cơ quan khác nhau có các loại protein khác nhau.

Protein rất đa dạng về mặt cấu trúc và chức năng. Có thể kể đến những chức năng sinh học quan trọng sau đây:

- Chức năng cấu trúc: protein là thành phần cấu tạo của tế bào, kể từ siêu khuẩn đến các tế bào có nhân. Tại các mô, protein tạo nền tảng của chất nguyên sinh của bất kỳ tế bào sống nào, protein kết hợp với lipid tạo thành hợp chất lipoprotein – là vật liệu cấu trúc cơ bản của các màng sinh học.
- Chức năng xúc tác sinh học: tất cả các enzyme đều là protein, vai trò của enzyme trong cơ thể sống là giúp cho các phản ứng hóa sinh học xảy ra, từ những phản ứng đơn giản nhất cho đến những phản ứng phức tạp.
- Chức năng điều hòa chuyển hóa: đó là các protein hormone, giúp cho các phản ứng trong tế bào xảy ra đúng chiều hướng, đúng cường độ mà cơ thể đòi hỏi.
- Chức năng vận chuyển các chất: ví dụ hemoglobin vận chuyển O_2 và CO_2 , transferrin vận chuyển sắt, cytochrome vận chuyển điện tử...
- Chức năng co duỗi, vận động: sự vận động của cơ thể là nhờ chức năng co dẫn của protein myosin và actin trong cơ.
- Chức năng bảo vệ cơ thể: các yếu tố có tính miễn dịch quan trọng và kháng thể là các protein đặc hiệu cao, chúng nhận biết và kết hợp với các chất lạ như virus, vi khuẩn và các tế bào từ các cơ thể khác. Vì thế protein giữ một vai trò quan trọng trong việc phân biệt giữa “mình” (self) và “không phải mình” (nonself).
- Chức năng trợ giúp cơ học (điểm tựa): sự kéo căng của da và xương là do collagen (một loại protein dạng sợi).
- Phát xung và vận chuyển các xung thần kinh. Sự đáp ứng của các tế bào thần kinh đối với một kích thích đặc hiệu được thực hiện qua trung gian các protein tiếp nhận (receptor). Chẳng hạn như rhodopsin là một protein nhạy cảm với ánh sáng trong các tế bào hình que ở võng mạc. Các protein receptor cũng có thể được tạo ra bởi các phân tử nhỏ đặc hiệu chẳng hạn như acetylcholine, nó đáp ứng cho sự vận chuyển xung thần kinh ở các synaps (khoảng không giữa tế bào thần kinh và các mô bào khác).

– Chức năng dự trữ dinh dưỡng: protein là chất dự trữ năng lượng, là một thành phần dinh dưỡng quan trọng, nếu thiếu protein sẽ dẫn đến sự suy nhược cơ thể, đặc biệt đối với trẻ em sẽ bị suy dinh dưỡng.

b. Vai trò của protein trong chế biến thực phẩm:

Protein là chất có khả năng tạo cấu trúc, tạo hình khối, tạo trạng thái cho các sản phẩm thực phẩm. Protein cơ sở ở thịt và cá tạo cấu trúc gel cho các sản phẩm thịt, gliadin và glutenin tạo cấu trúc xốp cho bánh mì, gelatin của da có khả năng tạo gel, albumin của trứng tạo cấu trúc cho các loại bánh và kem...

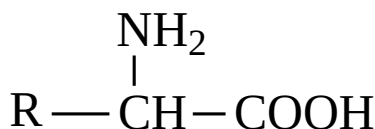
Protein còn gián tiếp tạo ra chất lượng cho các thực phẩm: tạo màu và mùi cho sản phẩm (phản ứng Maillard), cố định mùi cho sản phẩm.

1.2. ACID AMIN

1.2.1. Cấu tạo chung và phân loại

Khi thủy phân hoàn toàn phân tử protein thì ta sẽ nhận được các đơn vị cấu trúc tạo thành protein là acid amin (còn gọi là L- α -amino carboxylic). Các phân tử protein được hình thành từ 20 loại acid amin.

Về mặt hóa học thì acid amin là dẫn xuất của acid carboxylic, mà trong đó một (đôi khi hai) nguyên tử hydro của gốc alkyl được thay thế bởi nhóm amin. Phần lớn các acid amin tự nhiên có nhóm amin ở vị trí C α so với nhóm carboxyl cho nên còn được gọi là α -amino carboxylic. Công thức chung của acid amin được trình bày ở hình 1.1.



Hình 1.1. Công thức cấu tạo chung của acid amin

Trong cấu tạo của acid amin ta thấy có một nhóm carboxyl mang tính acid, một nhóm amin mang tính kiềm ở vị trí carbon α nên còn có tên là α -amino acid; một nguyên tử hydrogen và một nhóm R có bản chất khác nhau. Nhóm R được biểu thị như là một chuỗi bên, gốc R khác nhau thì tạo nên các acid amin khác nhau. Trong một số acid amin, cùng với gốc amin và carboxyl trong phân tử còn chứa gốc hydroxyl ($-\text{OH}$), gốc phenyl ($-\text{C}_6\text{H}_5$), gốc thiol ($-\text{SH}$)... Cũng có các acid amin có hai nhóm amin hoặc hai nhóm carboxyl trong phân tử

Trong tự nhiên người ta đã tìm được 250 loại acid amin. Protein trong cơ thể sinh vật mặc dù rất khác nhau, nhưng chúng cũng chỉ được cấu tạo từ 20 loại acid amin (bảng 1.1). Ngoài những acid amin kể trên thì trong thành phần của collagen và gelatin còn có acid hydroxylysine (2,6-diamino-5-hydroxyhexanoic).

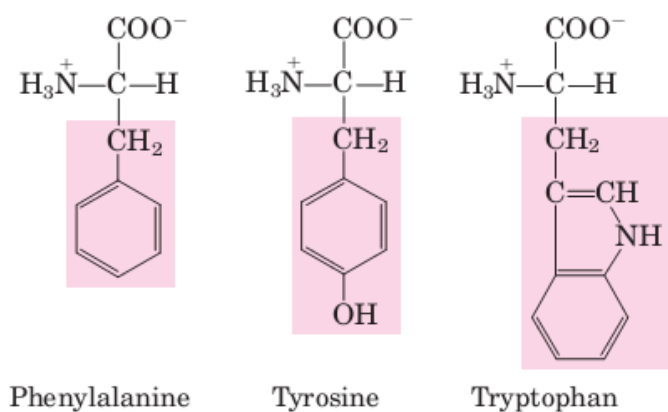
Bảng 1.1. Những acid amin thường gặp trong protein

Tên acid amin	Ký hiệu	Tên acid amin	Ký hiệu
Alanine	Ala (A)	Methionine	Met (M)
Cystein	Cys (C)	Asparagine	Asn (N)
Aspartate	Asp (D)	Proline	Pro (P)
Glutamate	Glu (E)	Glutamine	Gln (Q)
Phenylalanine	Phe (F)	Arginine	Arg (R)
Glycine	Gly (G)	Serine	Ser (S)
Histidine	His (H)	Threonine	Thr (T)
Isoleucine	Ile (I)	Valine	Val (V)
Lysine	Lys (K)	Tryptophan	Trp (W)
Leucine	Leu (L)	Tyrosine	Tyr (Y)

(Nguồn: David L. Nelson et al., 2008)

Phân loại acid amin: dựa vào đặc tính của mạch bên R có thể chia acid amin thành năm nhóm (David L. Nelson et al., 2008):

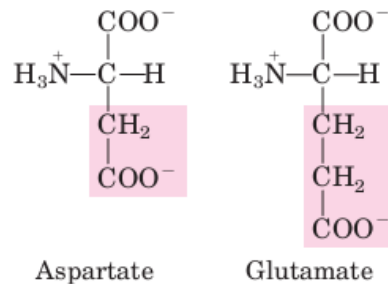
– Nhóm acid amin vòng thơm: nhóm này gồm có phenylalanine, tyrosine và tryptophan. Vì mạch bên có cấu tạo vòng thơm nên chúng không phân cực và kỵ nước, có khả năng hình thành liên kết kỵ nước. Trong công thức của tyrosine có nhóm hydroxyl nên nó có khả năng hình thành liên kết hydro, đây là đặc tính quan trọng của tyrosine. Công thức cấu tạo của 3 acid amin này được trình bày ở hình 1.2.



Hình 1.2. Công thức cấu tạo của acid amin vòng thơm

(David L. Nelson et al., 2008)

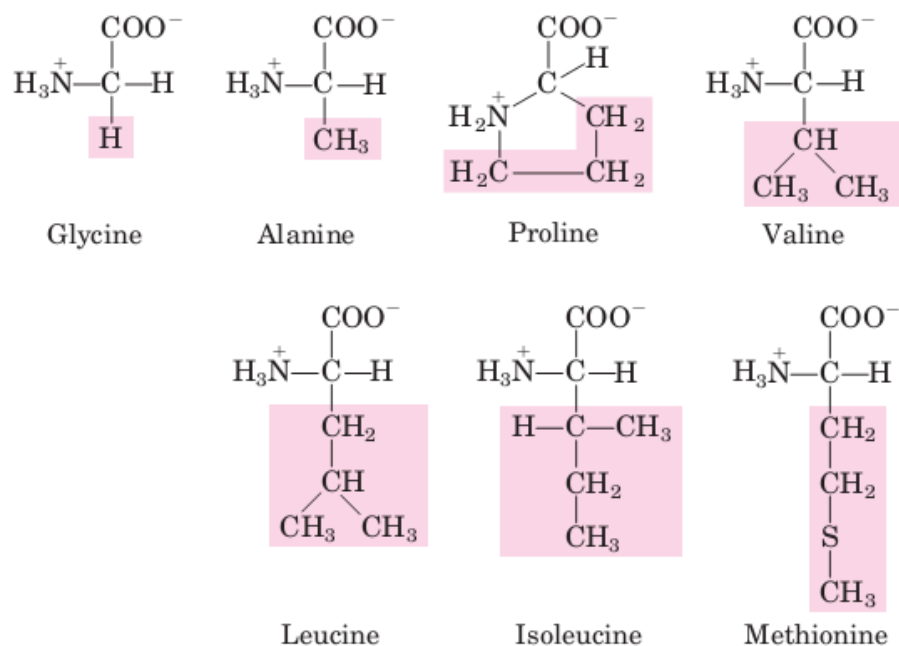
– Nhóm acid amin có tính acid: nhóm này gồm hai acid amin là aspartate và glutamate, chúng có gốc R tích điện âm ở pH = 7, trong công thức cấu tạo của chúng có hai nhóm carboxyl (hình 1.3).



Hình 1.3. Công thức cấu tạo của acid amin có tính acid

(David L. Nelson et al., 2008)

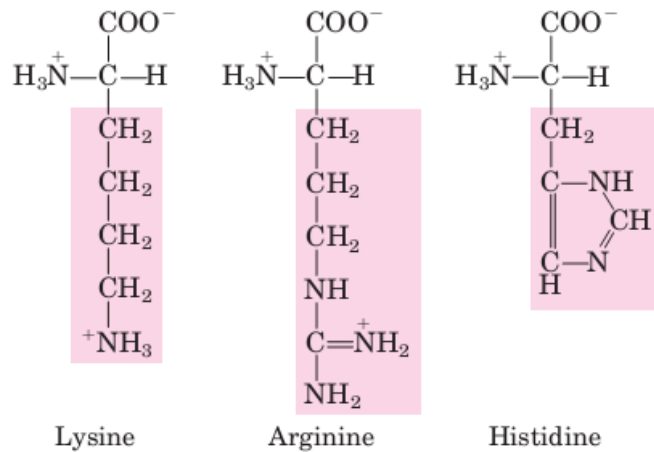
– Nhóm acid amin không phân cực kỵ nước: gốc R của các acid amin này không phân cực và kỵ nước, nhóm này gồm các acid amin: glycine, alanine, proline, valine, leucine, isoleucine và methionine (hình 1.4). Trong các acid amin thì glycine có công thức cấu tạo đơn giản nhất, gốc bên R chỉ là một nguyên tử hydro.



Hình 1.4. Công thức cấu tạo của các acid amin không phân cực kỵ nước

(David L. Nelson et al., 2008)

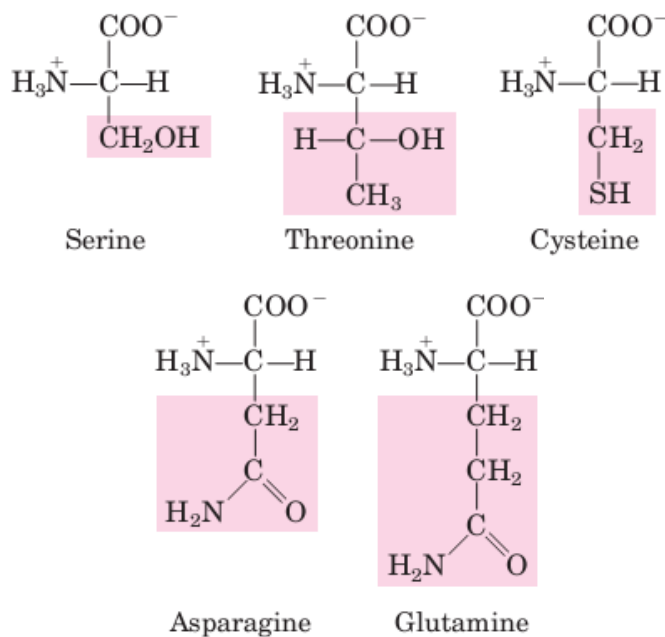
– Nhóm acid amin có tính kiềm: gồm có lysine, arginine và histidine; gốc R của các acid amin này tích điện dương ở pH = 7. Công thức cấu tạo của các acid amin này được trình bày ở hình 1.5.



Hình 1.5. Công thức cấu tạo của các acid amin phân cực với điện tích dương

(David L. Nelson et al., 2008)

– Nhóm acid amin phân cực không tích điện: những acid amin này tan được trong nước vì gốc R của chúng có khả năng hình thành liên kết hydro với nước. Nhóm này gồm các acid amin: serine, threonine, cysteine, asparagine và glutamine (hình 1.6).

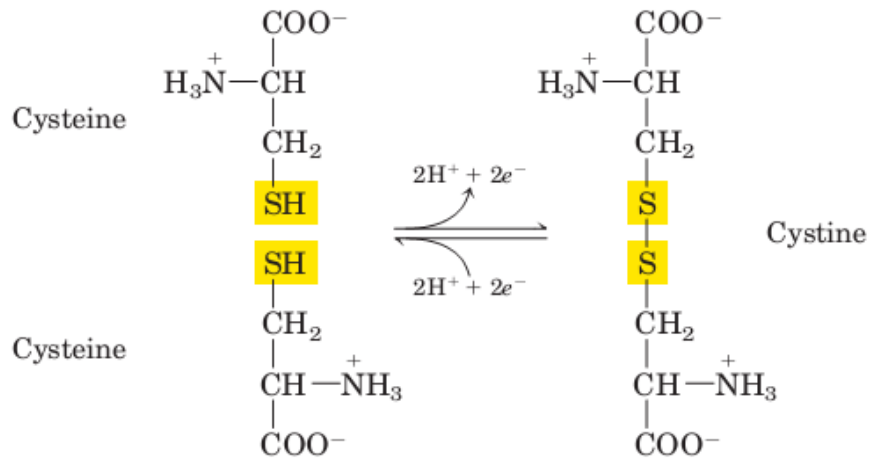


Hình 1.6. Công thức cấu tạo của các acid amin phân cực không tích điện

(David L. Nelson et al., 2008)

+ Tính phân cực của serine và threonine là do nhóm hydroxyl ở gốc R tạo thành, của cysteine là do nhóm sulfhydryl, của asparagine và glutamine là do nhóm amide.

+ Asparagine và glutamine là hợp chất amide của aspartate và glutamate, chúng dễ dàng bị thủy phân trong môi trường acid hoặc kiềm. Hai phân tử cysteine có khả năng kết hợp với nhau bằng liên kết disulfide tạo thành cystine.



Người ta cũng có thể phân loại acid amin theo đặc tính sinh lý. Theo quan điểm này thì các acid amin được phân ra làm hai loại:

– Acid amin thiết yếu: đây là những acid amin không tổng hợp được trong cơ thể động vật. Để đảm bảo với nhu cầu của sự phát triển cơ thể thì các acid amin này phải được cung cấp bằng con đường qua thức ăn. Nếu thiếu các acid amin này cơ thể động vật không phát triển bình thường. Các acid amin này bao gồm: Phe, His, Ile, Leu, Lys, Val, Met, Arg, Trp và Thr. Ở người trưởng thành thì Arg và His không phải acid amin thiết yếu do cơ thể có khả năng tự tổng hợp được.

– Acid amin thứ yếu: đây là những acid amin cơ thể động vật có thể tổng hợp được từ những nguyên liệu chuyển hóa như acid béo, glucid... Nhóm này gồm có các acid amin: Gly, Ala, Ser, Asp, Glu, Cys, Tyr, Pro, Gln, Asn.

1.2.2. Tính chất của acid amin

a. Tính chất chung của acid amin

Các acid amin tự nhiên có khả năng kết tinh thành tinh thể màu trắng, khi ở dạng tinh thể rắn nó bền ở nhiệt độ thường ($20 \div 25^\circ\text{C}$).

Khả năng hòa tan trong nước của các acid amin rất khác nhau. Ngoại trừ một vài acid amin cấu tạo vòng nên ít tan, đa số acid amin tan tốt trong nước, tan tốt nhất là proline và glycine, tan kém nhất là tyrosine và cysteine. Tính tan phụ thuộc vào mạch bên R của acid amin: tính tan trong nước giảm dần khi mạch carbon của gốc R tăng số carbon lên, nhưng khả

năng tan trong rượu thì ngược lại. Dạng muối của các acid amin (natri và clorua) tan tốt hơn khi ở dạng acid amin tự do.

Đa số acid amin đều bền trong dung dịch nước, chúng không bị phân hủy khi hấp ở nhiệt độ $100 \div 200^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 2 giờ (trừ acid glutamic và glutamine do có hiện tượng khép vòng).

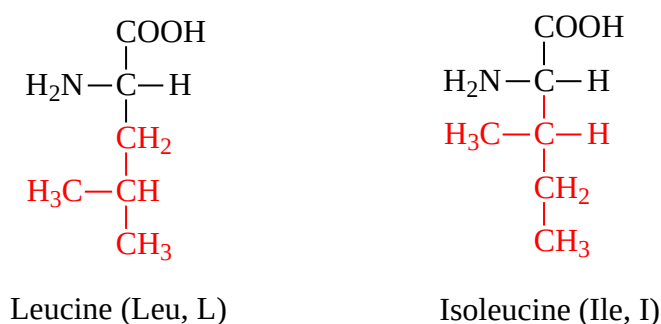
Tính bền của acid amin đối với tác dụng của acid và kiềm mạnh là rất khác nhau, tùy thuộc vào nhiệt độ, thời gian và loại acid amin. Khi thủy phân bằng acid HCl 6N ở nhiệt độ $100 \div 107^{\circ}\text{C}$ trong thời gian $20 \div 72$ giờ thì không xảy ra hiện tượng racemic hóa (sự tạo thành hỗn hợp đồng phân quang học) và đa số acid amin không bị thủy phân ngoại trừ tryptophane bị phân hủy hoàn toàn, còn các acid amin chứa lưu huỳnh thì bị oxy hóa $10 \div 30\%$. Nhưng khi thủy phân bằng dung dịch NaOH $4 \div 8\text{N}$ trong thời gian $18 \div 29$ giờ ở nhiệt độ sôi thì hầu hết các acid amin bị phân hủy và xảy ra hiện tượng racemic hóa.

b. Tính chất hoạt quang của acid amin

Trừ Gly, tất cả các acid amin khác đều là chất hoạt quang vì trong phân tử của chúng có chứa nguyên tử carbon hoạt quang (carbon bất đối xứng). Vì thế chúng có khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải hoặc sang trái.

Tồn tại hai dạng đồng phân đối với acid amin:

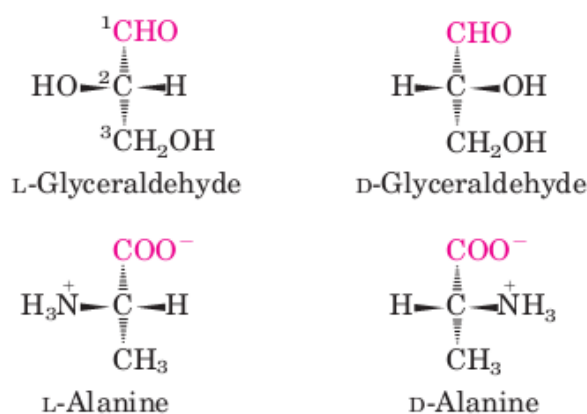
– Đồng phân cấu tạo là các phân tử với cùng công thức hóa học tổng quát và thông thường với cùng loại liên kết hóa học giữa các nguyên tử, nhưng trong đó các nguyên tử được sắp xếp khác nhau. Ví dụ: Leu và Ile có công thức phân tử giống nhau nhưng công thức cấu tạo lại khác nhau (hình 1.7).



Hình 1.7. Hai đồng phân cấu tạo của leucine

(Phạm Thu Cúc, 2002)

– Đồng phân lập thể là đồng phân với tính liên tục như nhau của các nguyên tử của hợp chất, nhưng lại khác nhau về sự phân bố của các nhóm thế trong không gian. Các acid amin có thể tồn tại dưới hai dạng đồng phân lập thể là L và D. Chất chuẩn được chọn dùng để xác định dạng đồng phân lập thể của các phân tử acid amin là phân tử L-glyceraldehyde. Các acid amin có cấu hình C_α giống như L-glyceraldehyde là dạng đồng phân L, ngược lại là đồng phân D (hình 1.8).



Hình 1.8. Đồng phân lập thể của alanine

(David L. Nelson et al., 2008)

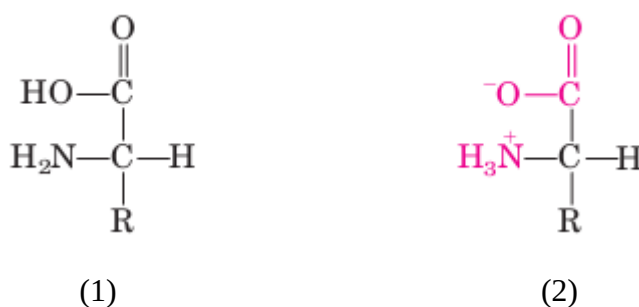
Tất cả các acid amin có trong thành phần của protein đều thuộc dạng L. Nếu thủy phân protein trong điều kiện acid (hoặc kiềm) yếu và nhiệt độ thấp thì những acid amin nhận được vẫn giữ nguyên hoạt tính quang học của mình, còn nếu đun nóng khi thủy phân (trên 2000C) bằng kiềm mạnh sẽ có hiện tượng racemic hóa.

Cấu hình D của acid amin trong thiên nhiên rất ít gặp, chúng tham gia vào thành phần vách tế bào của một vài vi sinh vật hoặc trong một số polypeptide có hoạt tính kháng sinh (actinomixin, gramixidin, tiroxydin).

Phần lớn cấu hình D có vị ngọt, khó tiêu hóa và ức chế sự trao đổi chất. Còn cấu hình L của acid amin không có vị hay có vị cay.

c. Tính lưỡng tính và điểm đẳng điện của acid amin

Tất cả acid amin tồn tại trong dung dịch nước ở dạng ion lưỡng cực (Zwitterions) do trong phân tử acid amin có chứa nhóm amin và nhóm cacboxyl (hình 1.9).

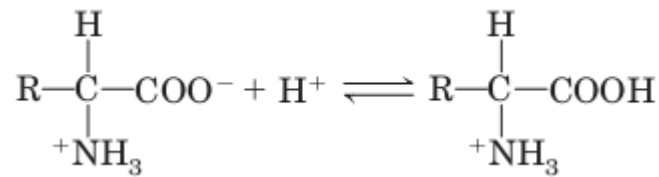


Hình 1.9. Acid amin ở dạng không tích điện (1) và dạng lưỡng cực (2)

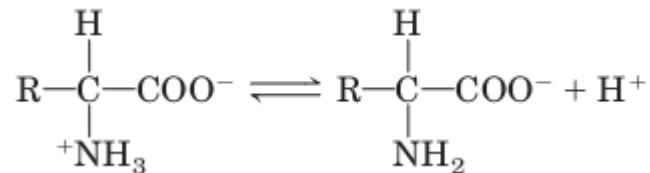
(David L. Nelson et al., 2008)

Các acid amin trong dung dịch pH trung tính chủ yếu ở dạng lưỡng cực (Zwitterions) hơn là dạng các phân tử không ion hóa. Trong dạng lưỡng cực của acid amin thì nhóm amin ở dạng $-\text{NH}_3^+$, và nhóm Carboxyl bị phân ly $-\text{COO}^-$.

Trong môi trường acid mạnh, sự phân ly của nhóm cacboxyl bị kìm hãm, phân tử acid amin tác dụng như một chất kiềm, acid amin sẽ tích điện dương.

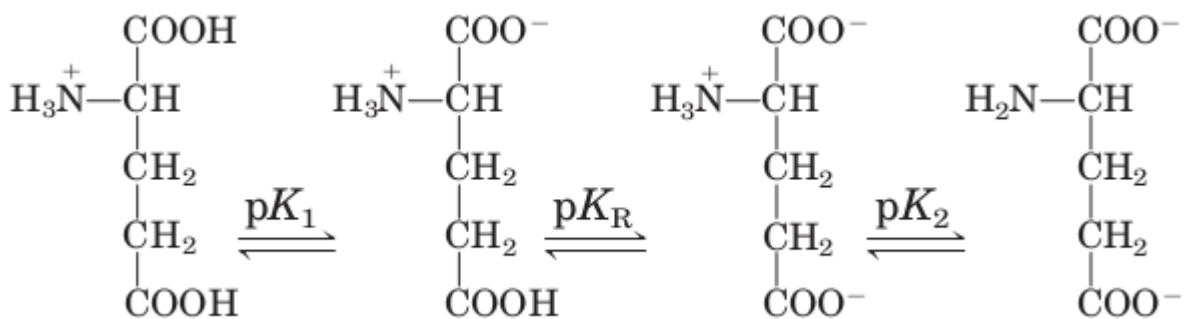


Trong môi trường kiềm, sự phân ly của nhóm amin bị kìm hãm, phân tử acid amin tác dụng như một acid, acid amin sẽ tích điện âm.



Giá trị pH tại đó phân tử acid amin trung hòa về điện được gọi là điểm đẳng điện của acid amin và ký hiệu là pI. Tại điểm đẳng điện phân tử acid amin không dịch chuyển trong điện trường. Tại pH thấp hơn pI thì acid amin tích điện dương, và ngược lại tại pH cao hơn pI thì acid amin tích điện âm. Các acid amin khác nhau có giá trị pI khác nhau đặc trưng cho từng loại, bảng 1.2 thể hiện giá trị pI của các acid amin.

Để xác định giá trị pI của mỗi acid amin thì dựa vào giá trị pKa của nhóm carboxyl và nhóm amin trong phân tử của acid amin. Giá trị pKa cho biết trạng thái ion của các acid amin theo giá trị pH dung dịch. Nếu giá trị của pH dung dịch nhỏ hơn pKa thì dạng acid hiện diện, ngược lại nếu giá trị pH lớn hơn pKa thì dạng kiềm hiện diện. Hình 1.10 thể hiện công thức cấu tạo của glutamate khi giá trị pH dung dịch thay đổi.



$$\text{p}K_1 = 2,19; \text{p}K_R = 4,25; \text{p}K_2 = 9,67$$

Hình 1.10. Công thức cấu tạo của glutamate theo pH

(David L. Nelson et al., 2008)

Người ta dựa vào điểm đẳng điện khác nhau của các acid amin khác nhau để tách các acid amin ra khỏi hỗn hợp nhiều acid amin bằng phương pháp điện di.

Bảng 1.2. Giá trị pKa và pI của các acid amin

Acid amin	Giá trị pKa			pI
	pKa ₁ (α -COOH)	pKa ₂ (α -NH ₃ ⁺)	pKa _R (nhóm R)	
Alanine	2,34	9,69		6,01
Arginine	2,17	9,04	12,48	10,76
Asparagine	2,02	8,80		5,41
Aspartate	1,88	9,60	6,35	2,77
Cystein	1,96	10,28	8,18	5,07
Glutamate	2,19	9,67	4,25	3,22
Glutamine	2,17	9,13		5,65
Glycine	2,34	9,60		5,97
Histidine	1,82	9,17	6,00	7,59
Isoleucine	2,36	9,68		6,02
Leucine	2,36	9,60		5,98
Lysine	2,18	8,95	10,53	9,74
Methionine	2,28	9,21		5,74
Phenylalanine	1,83	9,13		5,48
Proline	1,99	10,96		6,48
Serine	2,21	9,15		5,68
Threonine	2,11	9,62		5,87
Tryptophan	2,38	9,39		5,89
Tyrosine	2,20	9,11	10,07	5,66
Valine	2,32	9,62		5,97

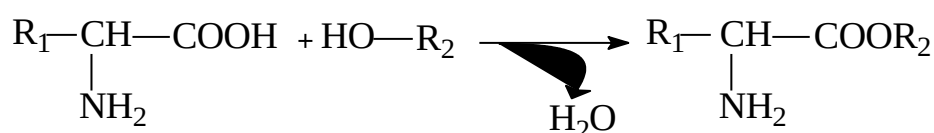
(David L. Nelson et al., 2008)

d. Tính chất hóa học của acid amin

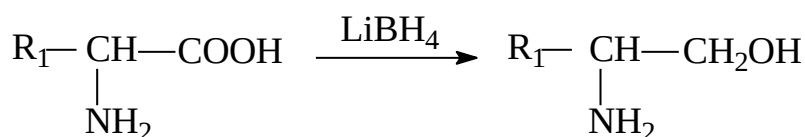
Các phản ứng của acid amin bao gồm các phản ứng của các nhóm chức trên phân tử acid amin bao gồm nhóm chức carboxyl, nhóm chức amin và các nhóm chức khác trong mạch bên R của acid amin.

Nhóm chức carboxyl của acid amin tác dụng như một acid tạo ra rượu, amide, ester và muối.

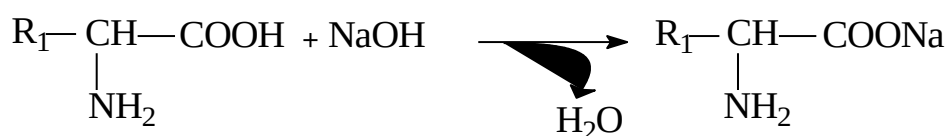
- Khi phản ứng với rượu tạo thành ester:



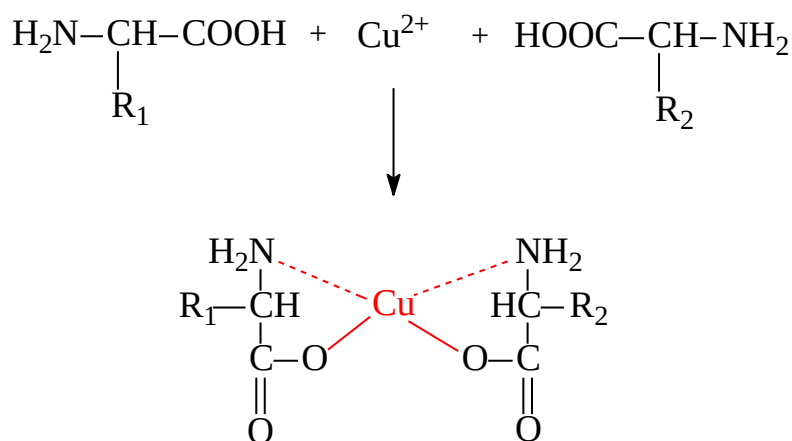
- Khi bị khử nhóm carboxyl thì tạo thành rượu bậc I:



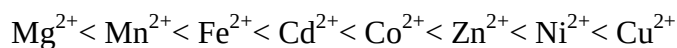
- Phản ứng với kiềm tạo muối:



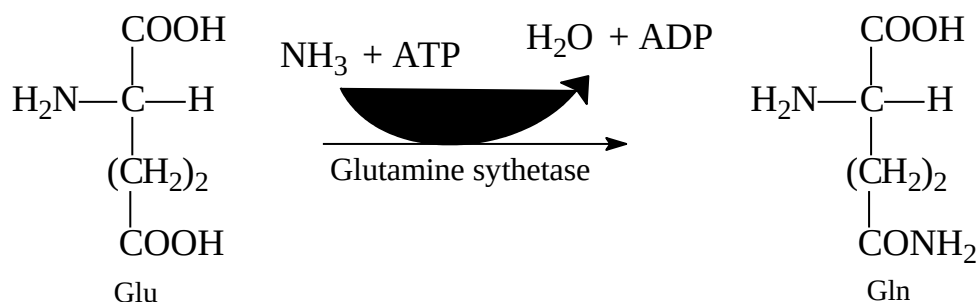
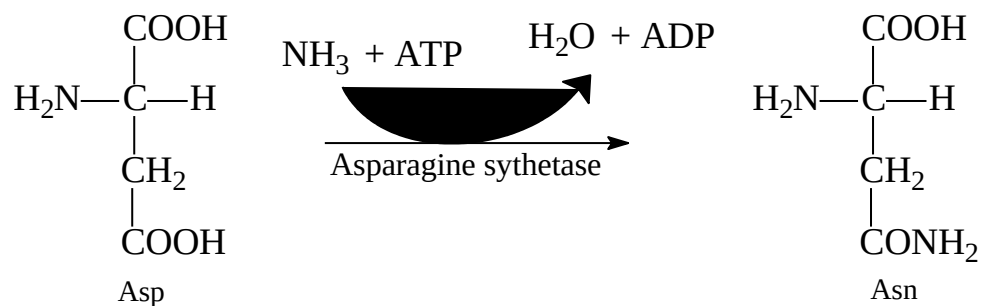
– Phản ứng tạo phức với ion kim loại hóa trị II: hầu hết các acid amin đều có khả năng tạo phức với các ion kim loại hóa trị II. Phức của các acid amin với đồng dùng để che chở nhóm α -amin khi tiến hành một số phản ứng và dùng trong định lượng acid amin bằng phương pháp so màu.



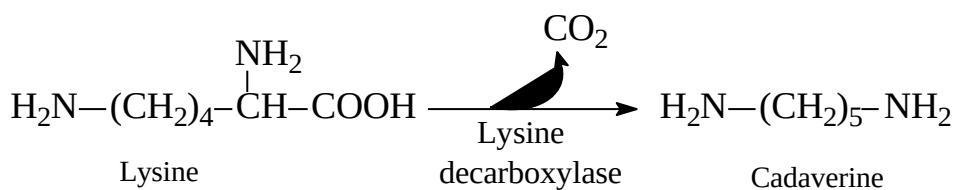
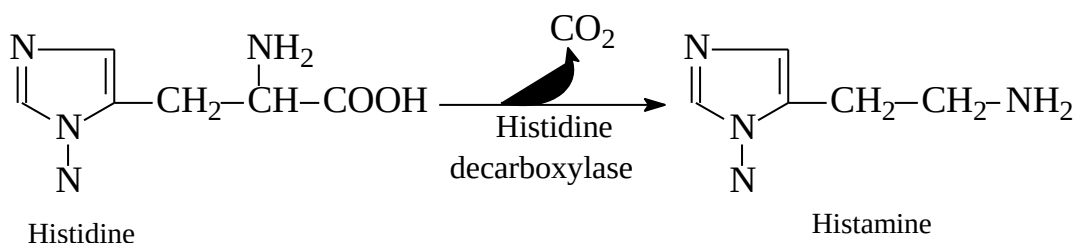
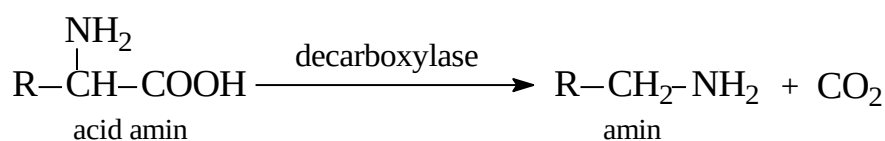
Độ bền của phức hợp tăng theo thứ tự:

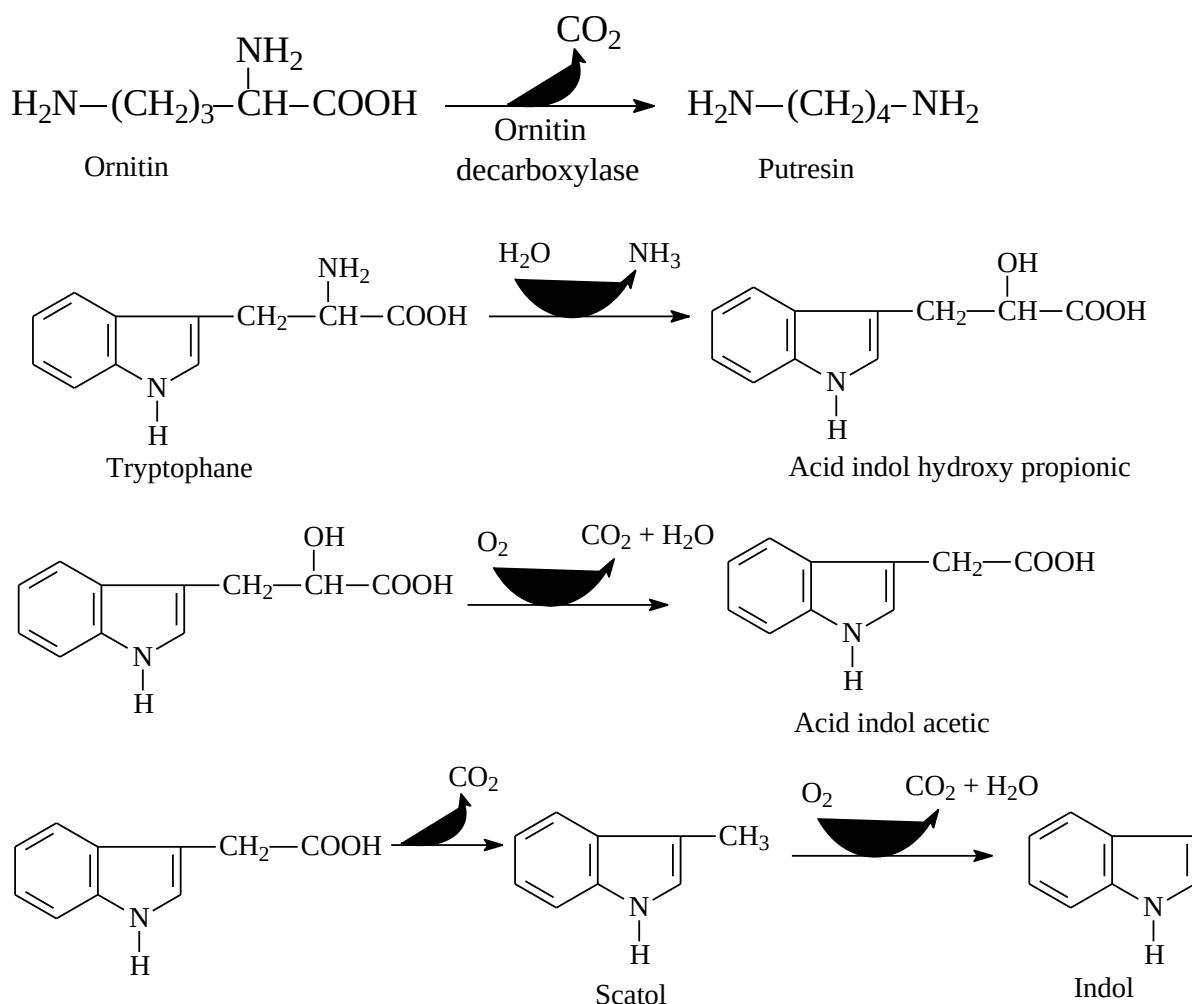


- Phản ứng tạo amide: những phản ứng này xảy ra dưới sự xúc tác của enzyme.



- Phản ứng khử nhóm carboxyl tạo thành amin dưới tác dụng của enzyme:



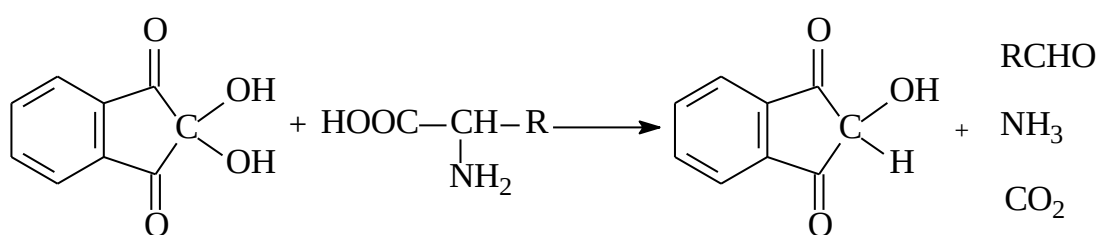


Phản ứng của nhóm chức amin

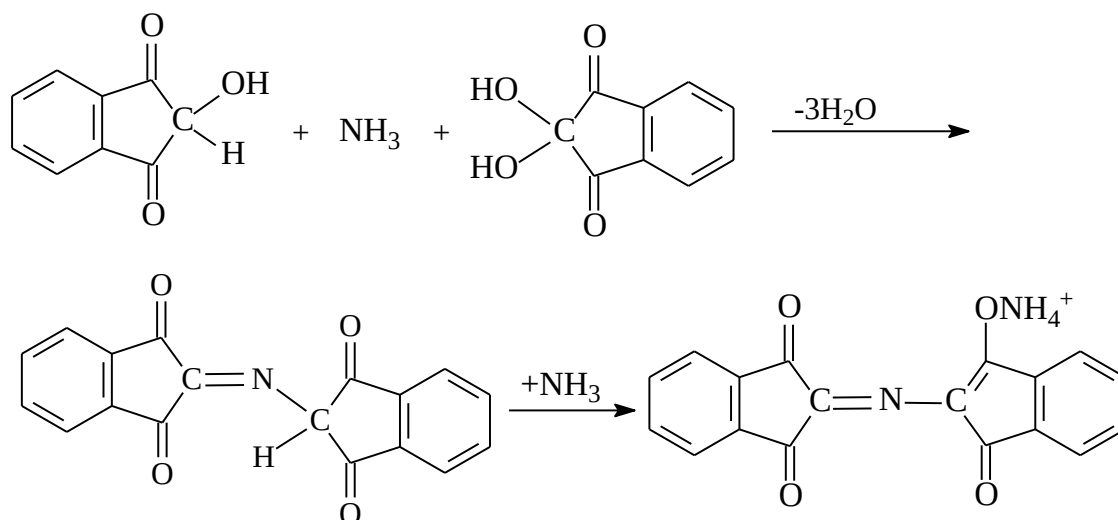
– Phản ứng với ninhydrin:

+ Đây là một trong những phản ứng đặc trưng của nhóm α -amin, phản ứng có thể sử dụng để định lượng acid amin trong dung dịch ở nồng độ không lớn. Khi pH của phản ứng cao hơn 5 thì quá trình xảy ra hai giai đoạn.

+ Giai đoạn thứ nhất: ninhydrin khử và NH_3 được tạo thành do sự oxy hóa acid amin, đồng thời xảy ra sự khử nhóm carboxyl tạo thành CO_2 .



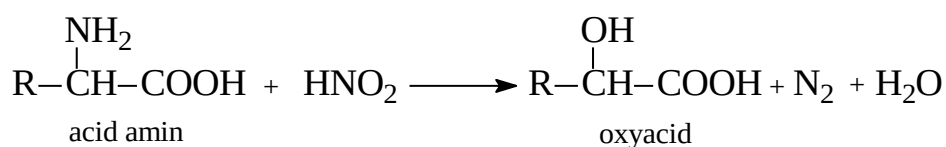
+ Giai đoạn thứ hai: xảy ra phản ứng ngưng tụ của ninhydrin khử và NH_3 mới tạo thành với phân tử ninhydrin thứ hai tạo thành hợp chất có màu tím xanh (màu tím Ruheman) có bước sóng hấp thu cực đại là 580 nm, cường độ màu tỉ lệ thuận với lượng acid amin có trong dung dịch.



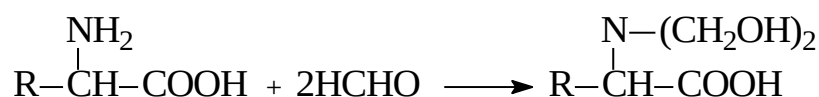
+ Proline tạo với ninhydrin hợp chất màu vàng (có bước sóng hấp thu cực đại ở 440 nm) và không tạo NH_3 .

+ Người ta ứng dụng phản ứng với ninhydrin trong sắc ký để phát hiện các acid amin, ngoài ra còn dùng để định lượng acid amin bằng cách đo cường độ màu của dung dịch bằng máy phân tích quang phổ.

– Phản ứng với acid nitơ: giống như các amin bậc I, tất cả acid amin (trừ proline và oxyproline) đều phản ứng với acid nitơ tạo thành khí nitơ và oxyacid tương ứng. Phản ứng này được Vanslyke dùng để định lượng acid amin bằng cách xác định lượng khí nitơ giải phóng ra.



– Phản ứng với formon HCHO : khi thêm một lượng dư formon trung tính vào dung dịch acid amin, formon sẽ tác dụng với nhóm amin của acid amin. Nhờ phản ứng này nên nhóm $\alpha\text{-NH}_2$ bị kìm hãm, do đó ta có thể định lượng acid amin bằng cách chuẩn độ nhóm carboxyl ($-\text{COOH}$) bằng dung dịch NaOH .

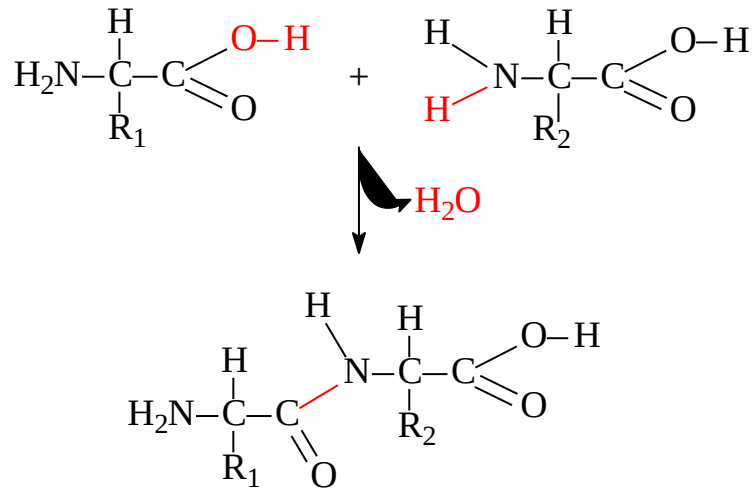


1.3. PROTEIN

1.3.1. Peptide

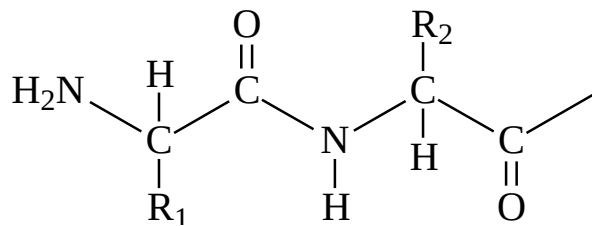
Nguyên tắc cơ bản của sự liên kết giữa các acid amin riêng biệt để tạo thành peptide (polypeptide) là liên kết peptide.

Liên kết peptide được tạo nên là do nhóm carboxyl $-\text{COOH}$ của acid amin đầu kết hợp với nhóm amin $-\text{NH}_2$ của acid amin sau và tách ra một phân tử nước.



Theo David L. Nelson *et al.*, (2008) liên kết peptide có những đặc điểm cấu tạo như sau:

- Các nguyên tử tham gia cấu tạo liên kết peptide không phân bố theo đường thẳng, mà tạo thành góc.

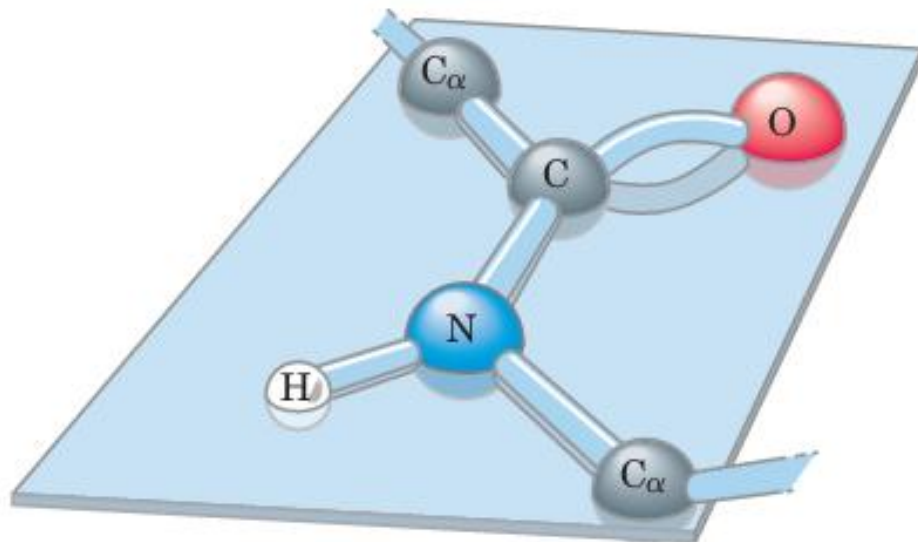


- Tất cả 4 nguyên tử của liên kết peptide (C, O, N, H) và 2 nguyên tử carbon alpha nằm trên cùng một mặt phẳng.

- Oxy của nhóm carboxyl và hydro của nhóm amin trong liên kết peptide thường xuyên ở dạng trans.

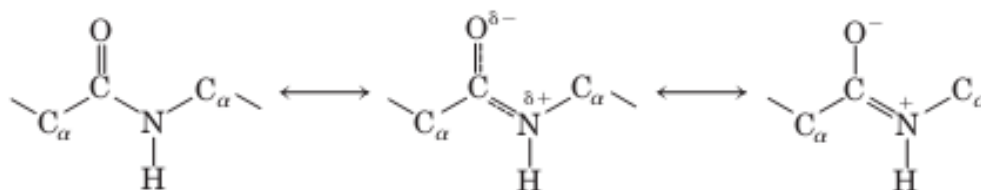
- Khoảng cách giữa các góc hóa trị, giữa các nguyên tử C, H, O, N trong liên kết peptide là như sau:

- + Nối peptide có khoảng cách bằng 1,32 Å, nhỏ hơn khoảng cách giữa nguyên tử carbon và nitơ trong liên kết đơn (1,46 Å).



Hình 1.11. Sự phân bố các nguyên tố trong liên kết peptide

+ Còn khoảng cách giữa nguyên tử oxy và carbon bằng 1,24 Å, lớn hơn khoảng cách giữa carbon và oxy trong liên kết đôi bình thường (1,21 Å). Đây là kết quả của sự hỗ biến dẫn tới hình thành dạng enol (40%) của liên kết peptide.



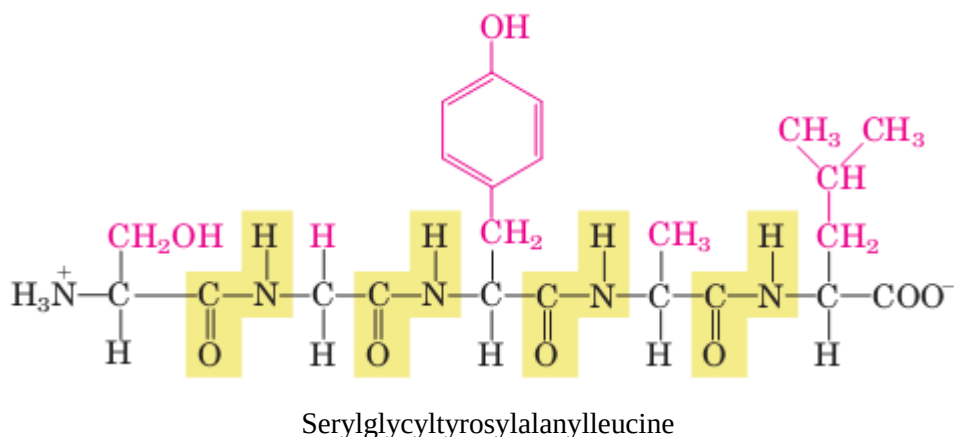
+ Nói liên kết C-N phần nào mang đặc tính của liên kết đôi nên xung quanh nó không có sự quay tự do. Chỉ có các Cα của các gốc acid amin mới có khả năng quay tự do.

Cấu tạo peptide và cách gọi tên:

– Những polyme tạo nên bởi các acid amin được gọi là peptide hay protein phụ thuộc vào số lượng gốc acid amin tham gia vào đơn vị cấu trúc của nó. Nếu có từ 2 đến 50 gốc acid amin thì gọi là peptide, còn trên 50 gốc acid amin và trọng lượng phân tử trên 6.000 Dalton thì gọi là protein.

– Theo quy ước một mạch peptide có hai đầu tận cùng: đầu N- ở bên trái và đầu C- ở bên phải.

– Cách gọi tên: acid amin có gốc carboxyl tham gia vào tạo liên kết peptide thì tận cùng “ine” đổi thành “yl”, còn gốc acid amin có gốc carboxyl tự do thì vẫn giữ nguyên tên gọi. Hình 1.12 thể hiện cấu tạo của một peptide có 5 acid amin.



Hình 1.12. Cấu tạo và tên gọi của một pentapeptide

(David L. Nelson et al., 2008)

Một số peptide có tác dụng sinh lý quan trọng. Trong mô cơ có dipeptide carnozin và aserin. Carnozin được cấu tạo từ β -alanine và histidine, còn aserin là dẫn xuất methyl của carnozin.

Peptide có một số tính chất sau:

- Peptide có điểm nóng chảy cao vì trong dung dịch trung tính chúng đã kết tinh thành mạng tinh thể ion với các ion lưỡng cực.
- Tính lưỡng cực của peptide phụ thuộc vào nhóm chức có khả năng ion hóa của mạch bên R, nhóm amin của đầu N và nhóm carboxyl của đầu C.
- Trong điều kiện thủy phân nhẹ nhàng thì tính hoạt quang của peptide vẫn còn.
- Các nhóm amin và carboxyl của peptide có tính chất hóa học tương tự như của acid amin.

1.3.2. Cấu trúc của protein

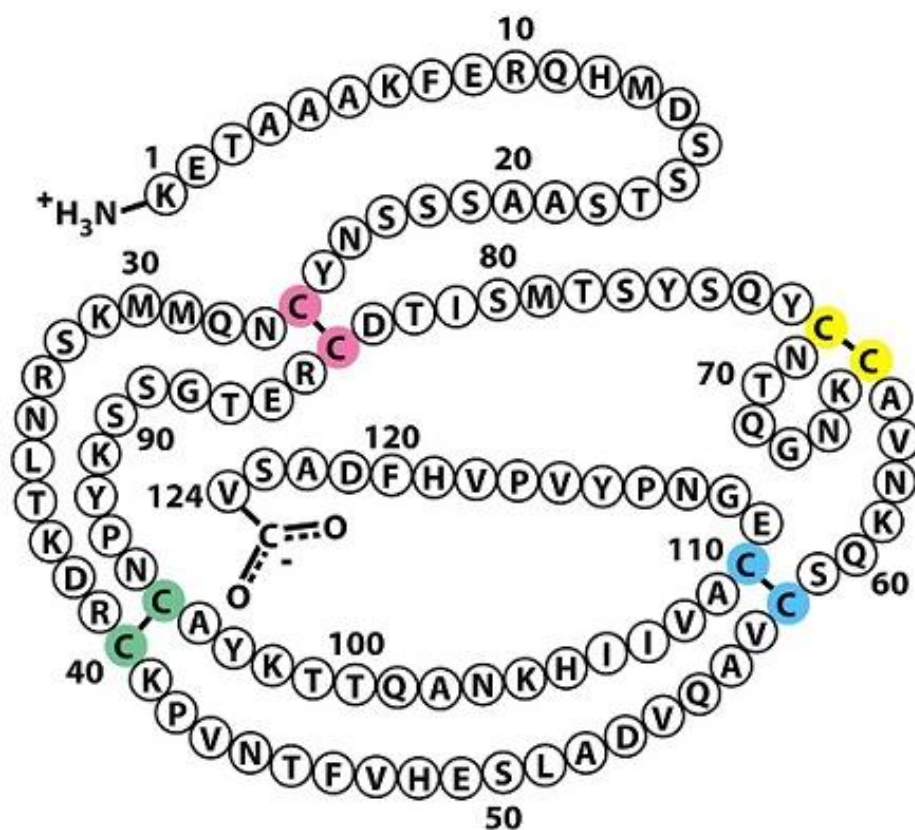
a. Cấu trúc bậc 1

Cấu trúc bậc 1 của phân tử protein là trình tự sắp xếp của các acid amin trong mạch polypeptide và vị trí của các liên kết disulfide, liên kết cơ bản của cấu trúc bậc 1 của protein là liên kết peptide. Hình 1.13 thể hiện mô hình cấu trúc bậc 1 của ribonuclease.

Tính đặc trưng của từng loại protein phụ thuộc vào cấu trúc bậc 1, quan trọng là trình tự sắp xếp giữa các acid amin. Trình tự này do DNA quy định. Nếu thay đổi trình tự sắp xếp sẽ dẫn đến những rối loạn về sinh lý.

Thứ tự các gốc acid amin trong mạch polypeptide có thể so sánh với trật tự nối tiếp của các chữ cái trong một câu. Từ những chữ cái của một bảng chữ cái có thể ghép thành vô số các từ, các câu khác nhau. Từ đó cho phép ta hiểu tại sao những protein giống nhau về thành phần acid amin lại có thể hoàn toàn khác nhau về chức năng sinh học.

Những protein do tế bào sản sinh ra có một thứ tự đặc hiệu và không xảy ra một sự gia nhập lộn xộn nào của các acid amin kết hợp không đặc hiệu của chúng. Liên kết cơ bản của cấu trúc bậc 1 là liên kết peptide và liên kết disulfide. Liên kết này khá nghiêm ngặt cho nên tính linh động cấu hình của nó bị hạn chế. Nhưng trong những đoạn acid amin có nguyên tử carbon alpha, mà nó quy định sự có mặt trong đoạn này hai liên kết đơn, xung quanh những liên kết này có sự quay.



Hình 1.13. Cấu trúc bậc 1 ribonuclease

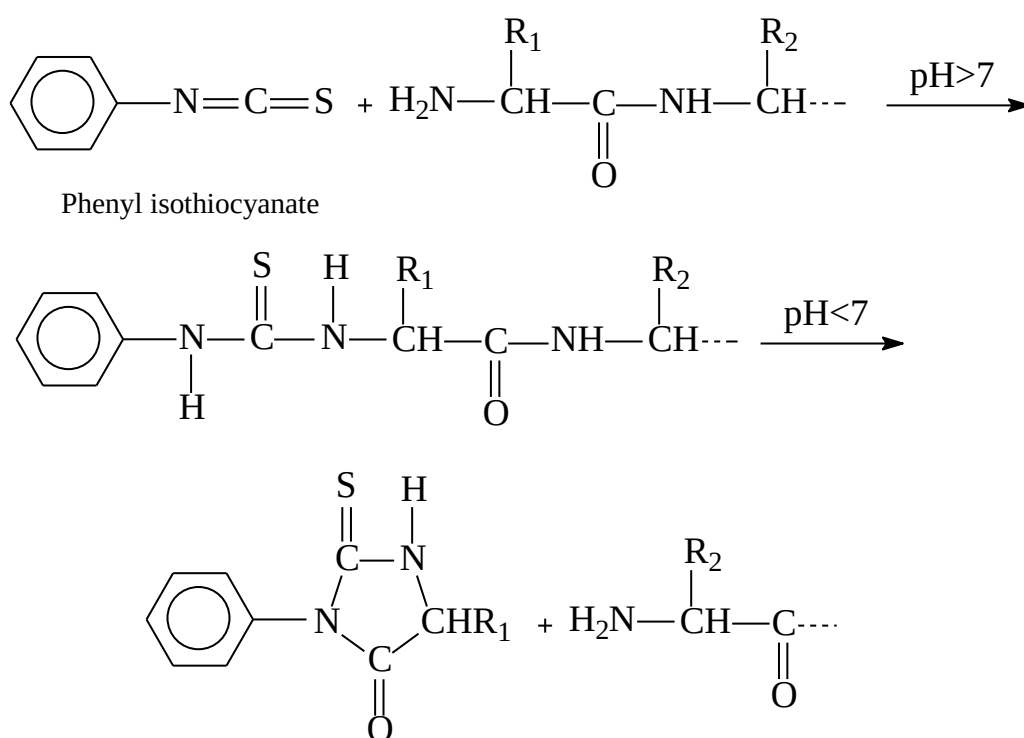
(David L. Nelson et al., 2008)

Để xác định trình tự sắp xếp các acid amin trong mạch người ta nghiên cứu hàng loạt các phương pháp mà chúng cho phép khảo sát trình tự acid amin từ đầu N cũng như từ đầu C của

phân tử protein. Một trong những tác nhân phổ biến nhất dùng để phân tích đầu N của peptide là dùng chất phenyl isothiocyanate (phản ứng Edman).

Phenyl isothiocyanate phản ứng với nhóm NH_2 của peptide tạo thành sản phẩm là dẫn xuất phenylthiocarbamoyl. Trong môi trường acid sản phẩm được khép vòng và dẫn đến sự cắt đứt liên kết peptide tạo thành phenylthiohydantoin và một đoạn peptide mất một acid amin đầu N. Có thể dùng phương pháp sắc ký để nhận biết phenylthiohydantoin, như thế ta biết được acid amin đầu tiên ở đầu N. Tiếp tục lặp lại quá trình trên với peptide đã bị cắt ngắn đó thì sẽ xác định được acid amin tiếp theo (hình 1.14).

Nguyên lý của phương pháp Edman được sử dụng trong các thiết bị xác định tự động trình tự các acid amin của peptide ngắn (vài chục gốc acid amin).



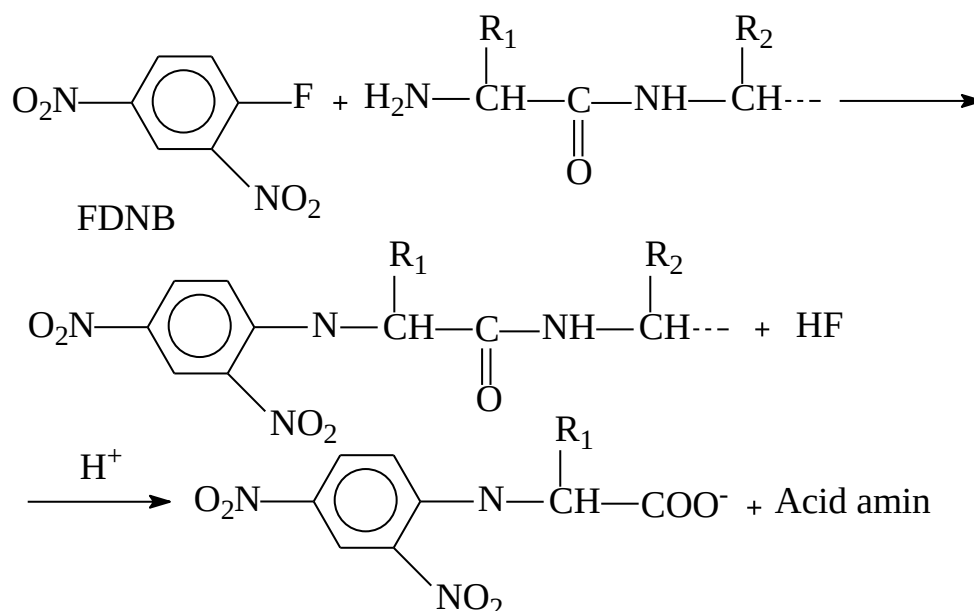
Hình 1.14. Xác định trình tự acid amin bằng phản ứng Edman

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Ngoài ra còn có thể sử dụng 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (FDNB) để xác định trình tự acid amin trong mạch peptide (phản ứng Sanger): trong môi trường kiềm yếu 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (FDNB) tác dụng với nhóm $-\text{NH}_2$ tự do của acid amin, tạo dẫn xuất có màu vàng. Frederick Sanger đã sử dụng phản ứng này để xác định acid amin có chứa nhóm $-\text{NH}_2$ tự do trong chuỗi polypeptide, thông qua đó, có thể xác định trình tự sắp xếp các acid amin trong chuỗi polypeptide đó. Nguyên lý của phương pháp được trình bày ở hình 1.15.

Để giải mã trình tự acid amin của peptide từ đầu N người ta có thể sử dụng các enzyme aminopeptidase để tách trình tự các acid amin với nhóm amin tự do. Sử dụng phương pháp sắc ký để nhận dạng các acid amin và người ta xác định tốc độ tích lũy của chúng trong phản ứng thủy phân. Trên cơ sở đó người ta khái niệm về trình tự các acid amin đầu N của peptide.

Tương tự như phương pháp sử dụng enzyme aminopeptidase, người ta có thể sử dụng enzyme carboxypeptidase trong giải mã trình tự acid amin đầu C bằng cách tách các acid amin với nhóm carboxyl tự do. Tiếp theo sử dụng phương pháp sắc ký để nhận dạng các acid amin được tách ra.



Hình 1.15. Xác định trình tự acid amin bằng phản ứng Sanger

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Kết quả nghiên cứu trình tự kết hợp các acid amin trong phân tử protein cho thấy rằng trong phân tử của cùng một protein hoặc các protein khác nhau có những peptide (đặc biệt là tripeptide) có cấu trúc giống nhau hoặc tương tự nhau.

Nghiên cứu cấu trúc bậc 1 của protein giúp giải thích và hiểu biết về một số rối loạn bệnh lý ở động vật bậc cao và người như bệnh thiếu máu hình lưỡi liềm. Hình 1.16 thể hiện cấu tạo của hemoglobin ở người bình thường và người bị mắc bệnh thiếu máu hình lưỡi liềm.

Hb A							
Nucleotide	CTG	ACT	CCT	GAG	GAG	AAG	TCT
Amino Acid	Leu	Thr	Pro	Glu	Glu	Lys	Ser
	3			6			9
Hb S							
Nucleotide	CTG	ACT	CCT	GTG	GAG	AAG	TCT
Amino Acid	Leu	Thr	Pro	Val	Glu	Lys	Ser
	3			6			9

Hình 1.16. Trình tự acid amin một đoạn hemoglobin

Hb A: ở người bình thường; Hb S: người bị mắc bệnh thiếu máu hình lưỡi liềm

b. Cấu trúc bậc 2

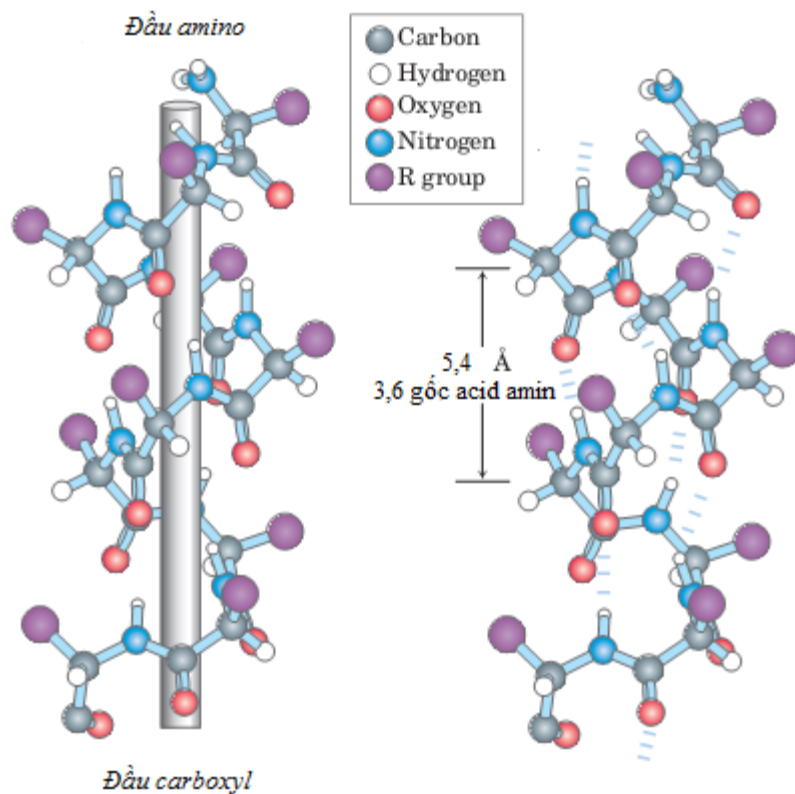
(David L. Nelson et al., 2008)

Cấu trúc bậc 2 là sự phân bố không gian có xếp đặt của các đoạn riêng biệt của mạch polypeptide thiếu sự tính toán về dạng.

Vì tất cả các acid amin tự nhiên đều có carbon bất đối xứng nên một tính chất quan trọng của các acid amin là khả năng quay tự do của chúng quanh mỗi liên kết ở vị trí C α . Kết quả làm cho mạch polypeptide có khuynh hướng hình thành cấu trúc xoắn. Có hai dạng hình thể cấu trúc bậc 2 thường gặp là cấu trúc xoắn α và cấu trúc gấp nếp β .

Khi nghiên cứu về cấu hình không gian của protein, Linus Pauling và Robert Corry (1955) đã chứng minh rằng, chuỗi polypeptide có cấu tạo xoắn ốc hay còn gọi là xoắn α . Mô hình cấu tạo xoắn α như sau: Mỗi vòng xoắn gồm 3,6 gốc acid amin (18 gốc acid amin sẽ tạo được 5 vòng xoắn), khoảng cách giữa các vòng xoắn là 5,4Å (1,5Å cho mỗi acid amin), các gốc bên của các acid amin không tham gia trực tiếp vào việc tạo thành mạch polypeptide đều hướng ra ngoài, góc xoắn là 26 $^{\circ}$ (hình 1.17). Có thể có xoắn α -phải (cùng chiều kim đồng hồ) và xoắn α -trái (ngược chiều kim đồng hồ).

Cấu tạo xoắn được giữ bền vững nhờ các liên kết hydro. Các liên kết hydro được hình thành giữa nhóm –CO của liên kết polypeptide này với nhóm –NH của liên kết nhóm peptide thứ 3 kề nó (4 acid amin trong 1 khoảng liên kết).



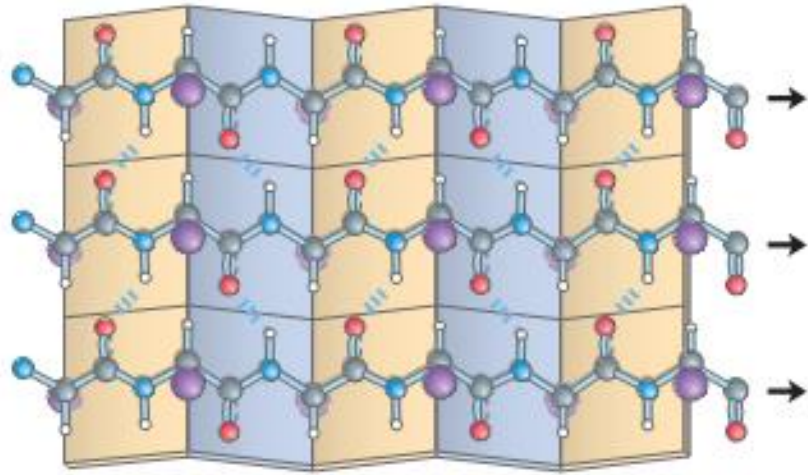
Hình 1.17. Cấu trúc xoắn α của protein

(David L. Nelson et al., 2008)

Cấu trúc xoắn α của protein có độ bền rất cao và rất phổ biến trong các protein, tuy nhiên số lượng vòng xoắn α trong mỗi protein phụ thuộc vào số lượng và trình tự sắp xếp các acid amin trong protein đó. Một số acid amin không có khuynh hướng tham gia hình thành cấu tạo xoắn, ngược lại, một số khác lại đóng vai trò chủ đạo trong việc hình thành cấu tạo xoắn.

Cấu trúc gấp nếp β : là cấu trúc hình chữ chi, tương tự như tờ giấy gấp nếp. Mặt liên kết peptide nằm trên mặt phẳng gấp nếp (mặt phẳng tờ giấy), các gốc bên R của các acid amin có thể nằm ở phía trên hoặc bên dưới mặt phẳng gấp nếp. Ba thành phần cơ bản $-\text{CH}$, $-\text{NH}$ và $-\text{CO}-$ sắp xếp thành một góc 120° , mạch polypeptide bị gấp lại ở $-\text{CH}$, tạo thành cấu trúc gấp nếp. Các mạch polypeptide nằm kề nhau liên kết với nhau bằng liên kết hydro giữa nhóm $-\text{CO}-$ của mạch này với nhóm $-\text{NH}$ của mạch kia. Khoảng cách trên trục giữa hai gốc acid amin kề nhau là $3,5\text{\AA}$ (ở xoắn α là $1,5\text{\AA}$). Có hai kiểu gấp nếp β : song song và đối song song.

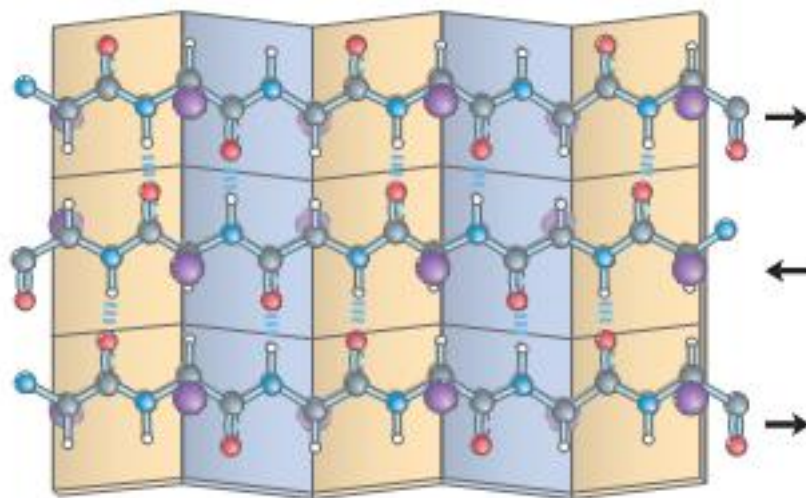
Gấp nếp kiểu song song được hình thành khi các đoạn polypeptide nằm kề nhau có trình tự sắp xếp các nhóm $-\text{NH}$ và $-\text{CO}$ theo cùng một hướng. Ví dụ các đoạn đi theo cùng chiều từ đầu $-\text{NH}_2$ đến đầu $-\text{COOH}$ của chuỗi polypeptide hay ngược lại. Cấu trúc gấp nếp kiểu song song là cấu trúc của fibroin của tơ tằm (hình 1.18).



Hình 1.18. Cấu trúc gấp nếp song song của protein

(David L. Nelson et al., 2008)

Gấp nếp β kiểu đối song song có trình tự sắp xếp ngược lại. Các đoạn peptide nằm kề nhau có hướng sắp xếp ngược nhau. Đoạn này có chuỗi polypeptide đi theo chiều từ đầu $-\text{NH}_2$ đến đầu $-\text{COOH}$, còn đoạn nằm kề nó thì đi theo chiều từ đầu $-\text{COOH}$ đến đầu $-\text{NH}_2$ của chuỗi polypeptide (hình 1.19).



Hình 1.19. Cấu trúc gấp nếp đối song song của protein

(David L. Nelson et al., 2008)

Những đoạn xoắn α và gấp nếp β ngắn được hình thành trong những đoạn khác nhau của mạch polypeptide theo chiều dài, giữa những dạng cấu trúc trật tự này còn có những vùng không có cấu trúc rõ ràng (vùng vô định hình).

c. Cấu trúc bậc 3

Cấu trúc bậc 3 là cấu trúc không gian ba chiều của mạch polypeptide trong đó có đoạn có cấu trúc bậc 2 hoàn chỉnh cũng có đoạn có cấu trúc vô định hình đặc trưng cho từng loại protein riêng biệt. Trong thực tế, nhiều protein có cấu trúc bậc 3 tồn tại dưới dạng hình cầu. Nguyên nhân làm cho các phân tử protein có thể cuộn lại thành hình cầu là vì sự tương tác giữa các nhóm bên (gốc R) của acid amin. Do sự tương tác này mà cấu trúc bậc 2 đều đặn bị biến dạng, dẫn đến hình thành cấu trúc bậc 3. Như vậy ở cấu trúc bậc 3, chuỗi polypeptide có những vùng có cấu trúc bậc 2 xác định, có những vùng có cấu trúc gấp nếp β và những vùng xoắn ngẫu nhiên làm cho phân tử cuộn lại có dạng hình cầu.

Đặc điểm quan trọng trong cấu trúc bậc 3 là sự hình thành những vùng kỵ nước do các gốc bên không phân cực của các acid amin hợp thành. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng, cấu trúc bậc 3 được giữ vững và ổn định chủ yếu do sự tương tác kỵ nước và liên kết hydro.

Ngoài ra, người ta cũng tìm thấy liên kết disulfide ($-S-S-$) ở một số protein có cấu trúc bậc 3, song sự hình thành cầu disulfide không phải là lực chủ đạo làm cho mạch polypeptide cuộn lại, mà nó được hình thành ngẫu nhiên khi các nhóm $-SH$ của các gốc acid amin trong chuỗi polypeptide đã cuộn lại nằm kề nhau. Liên kết disulfide đóng vai trò giữ vững và ổn định cấu trúc bậc 3. Phần lớn các protein hình cầu có cấu trúc bậc 3, có các gốc acid amin kỵ



Hình 1.20. Cấu trúc bậc 3 của ribonuclease

(David L. Nelson et al., 2008)

nước quay vào trong, còn các gốc acid amin ưa nước phân bố trên bề mặt. Hình 1.20 trình bày mô hình cấu trúc bậc 3 của enzyme ribonuclease.

Cấu trúc bậc 4

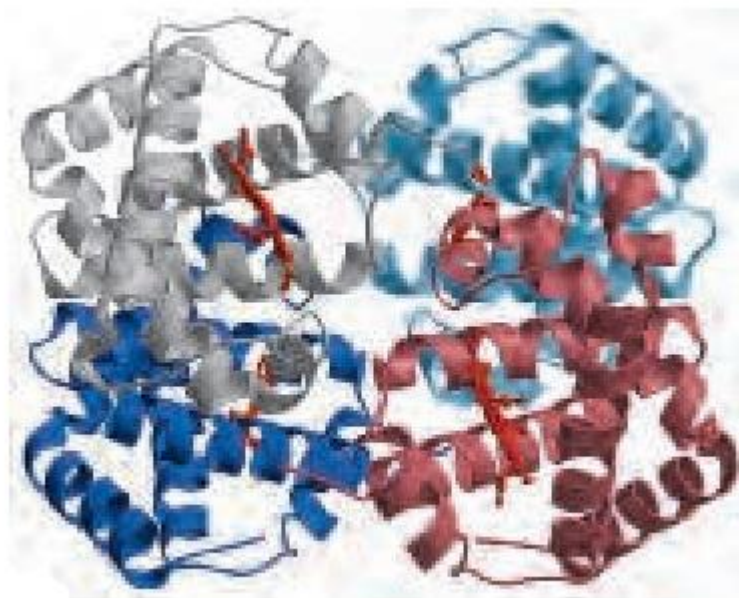
Ngoài cấu trúc bậc ba, nhiều protein có cấu trúc bậc bốn là do hai hay nhiều tiểu đơn vị có cấu trúc bậc ba kết hợp tạo thành.

Các cấu trúc bậc bốn được hình thành nhờ các lực tương tác giữa các nhóm bên phân bố trên bề mặt ngoài của các tiểu đơn vị như: liên kết tĩnh điện, liên kết hydro, liên kết Van der Waals...

Hoạt tính sinh học của protein liên quan mật thiết đến cấu trúc bậc cao của chúng. Một khi cấu trúc bậc cao của một protein bị thay đổi, thì chắc chắn nó sẽ bị mất hoạt tính sinh học ban đầu của nó. Đồng thời số lượng và trình tự sắp xếp đặc trưng riêng của các gốc acid amin trong chuỗi polypeptide quyết định cho việc hình thành cấu trúc bậc cao của phân tử protein.

Ví dụ điển hình nhất về protein có cấu trúc bậc bốn là hemoglobin. Phân tử của nó được hình thành từ 4 tiểu đơn vị: hai mạch α và hai mạch β (hình 1.21). Khi kết hợp với hem thì bốn mạch được sắp xếp để giao điểm của ba trục đối xứng của phân tử hemoglobin nằm ở chính giữa. Bốn nhân hem nằm ở bốn đỉnh của một tứ diện. Các chuỗi α và β được liên kết với nhau bằng các liên kết hydro và liên kết ion, giữa hai chuỗi giống nhau thì không có một điểm tiếp xúc nào. Khi hemoglobin kết hợp với oxy thì thể tích của nó giảm do các tiểu đơn vị của nó nhích lại gần nhau, còn khi tách oxy thì thể tích của nó tăng lên. Ái lực của hemoglobin với oxy nhỏ hơn ái lực giữa oxy và myoglobin nên hemoglobin dễ dàng nhường oxy của mình cho myoglobin (Lê Ngọc Tú, 1999).

Hiện nay đã tìm thấy nhiều protein có cấu trúc bậc bốn. Hormone insuline được tạo bởi hai mạch polypeptide kết hợp với nhau bởi liên kết disulfide. Các ribosome thực hiện chức năng sinh tổng hợp protein của tế bào cũng được cấu tạo từ hai tiểu đơn vị.



Hình 1.21. Cấu trúc bậc 4 của deoxyhemoglobin

(David L. Nelson et al., 2008)

1.3.3. Tính chất của protein

a. Khối lượng và hình dạng phân tử protein:

Protein có khối lượng phân tử lớn và rất khác nhau, có những protein có khối lượng phân tử phân tử khoảng 10.000 Dalton, nhưng cũng có những protein có khối lượng phân tử lên đến hàng triệu Dalton.

Bảng 1.3. Khối lượng phân tử của một vài protein

Protein	Khối lượng phân tử (Dalton)
Myoglobin	16.890
Lysozyme	13.930
Chymotrypsin	21.600
Hemoglobin	64.500
Hexokinase	102.000
Glutamine sythetase	619.000

(David L. Nelson et al., 2008)

Người ta thường dùng phương pháp siêu ly tâm và dựa vào vận tốc kết tủa để xác định khối lượng phân tử protein.

Về mặt hình dạng, protein được chia làm 2 loại:

- Protein hình sợi: những protein này có chiều dài gấp hàng trăm ngàn lần chiều rộng, đa số không tan trong nước và trở về mặt hóa học, thường gặp là: keratin, fibroin, myosin...
- Protein hình cầu: có tỷ lệ trục dài và trục ngắn nhỏ hơn 20, thường tan trong nước hoặc dung dịch muối loãng, protein hình cầu thường gặp là albumin của trứng, globulin của sữa, hemoglobin... Trong điều kiện nhất định protein hình cầu chuyển thành hình sợi và ngược lại.

b. Tính chất lưỡng tính của protein:

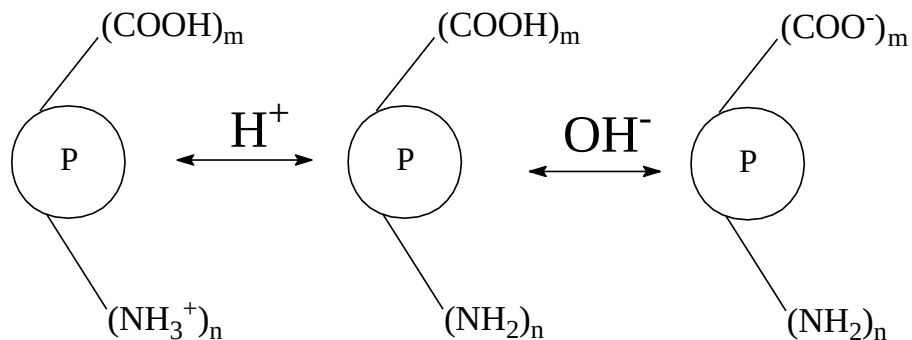
Giống như acid amin, protein cũng là chất điện ly lưỡng tính. Tính chất điện ly lưỡng tính của protein là do các nhóm amin và carboxyl tự do thuộc mạch bên R của mạch polypeptide quyết định.

Điểm đẳng điện của protein (ký hiệu là pI) là giá trị pH mà tại đó phân tử protein trung hòa điện, protein không di chuyển trong điện trường. Mỗi protein có một giá trị pI xác định.

Tại điểm đẳng điện, phân tử protein trung hòa về điện. Điểm đẳng điện của protein thường nằm ngoài giá trị của pH trung hòa vì:

- Khả năng phân ly của các nhóm acid và kiềm của protein không bằng nhau, nhóm carboxyl có khả năng phân ly mạnh hơn nhóm amin.
- Tổng số lượng các nhóm mang điện tích dương không bằng tổng số nhóm mang điện tích âm và khả năng phân ly của mỗi nhóm cũng khác nhau.

Tùy theo pH của môi trường mà phân tử protein tích điện dương hoặc âm. Nếu trong môi trường acid thì nhóm carboxyl sẽ bị kìm hãm, khả năng tích điện âm của phân tử protein bị giảm, nhóm amin sẽ tích điện dương làm cho phân tử protein mang điện tích dương. Ngược lại, nếu môi trường mang tính kiềm thì protein sẽ tích điện tích âm.



Hình 1.22. Sơ đồ tích điện của phân tử protein

Ở môi trường pH bằng pI protein dễ dàng kết tụ lại với nhau, có thể sử dụng tính chất này để xác định pI của protein hoặc làm kết tủa protein.

Bảng 1.4. Giá trị pI của một vài protein

Protein	pI
Albumin trứng	4,6
Serum albumin	4,9
Urease	5,0
Hemoglobin	6,8
Myoglobin	7,0
Chymotrysinogen	9,5
Cytochrome C	10,7
Lysozyme	11,0

(David L. Nelson et al., 2008)

c. *Tính tan của protein:*

Đa số protein có bản tính ưa nước, chúng tan tốt trong dung dịch nước. Tính tan của nó được xác định bằng bản chất của các nhóm ưa nước của mạch bên R có sẵn trên bề mặt phân tử protein.

Tính tan của protein phụ thuộc vào các yếu tố:

- Phụ thuộc vào thành phần và trật tự phân bố của các acid amin trong phân tử protein: trong phân tử protein có nhóm kỵ nước (gốc alkyl, phenyl...) làm cho phân tử protein không tan trong nước, đồng thời còn có nhóm ưa nước ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$...) làm cho phân tử protein có khả năng tan trong nước. Khả năng kết hợp với nước không đồng nhất: nhóm hydroxyl kết hợp được 3 phân tử nước, nhóm carboxyl kết hợp được 4 phân tử nước.

- Tính tan của protein còn phụ thuộc vào bản chất của dung môi: khi thêm những chất làm tăng hằng số điện môi của nước (ví dụ: glycine) thì sẽ dẫn đến làm tăng khả năng ion hóa của protein dẫn đến tăng tính tan của protein. Còn nếu thêm những chất làm giảm hằng số điện môi của nước (rượu, acetone) thì làm giảm khả năng hòa tan của protein trong nước.

- Nồng độ muối trung tính: muối trung tính có ảnh hưởng hai mặt đến tính tan của protein, khi thêm một lượng nhỏ muối thì sẽ làm tăng tính tan của protein, kể cả những protein khó tan hoặc hoàn toàn không tan trong nước. Khi nồng độ muối thấp các ion muối kết hợp với các nhóm ion của protein, có tác dụng làm tăng tính phân cực do đó làm tăng tính tan của protein. Còn khi nồng độ muối cao thì đa số các protein bị kết tủa do xảy ra sự cạnh tranh dung môi giữa phân tử protein và các phân tử muối, kết quả làm cho protein mất lớp vỏ áo nước và kết dính lại với nhau tạo thành kết tủa.

- Nhiệt độ: trong giới hạn nhiệt độ thì khi tăng nhiệt độ khả năng tan của protein cũng tăng theo, nhưng nếu nhiệt độ quá cao sẽ làm protein biến tính làm cho protein không tan trong nước.

- pH môi trường: khi thay đổi pH của dung dịch thì khả năng hòa tan của protein cũng thay đổi, ở điểm đẳng điện khả năng hòa tan của protein là kém nhất.

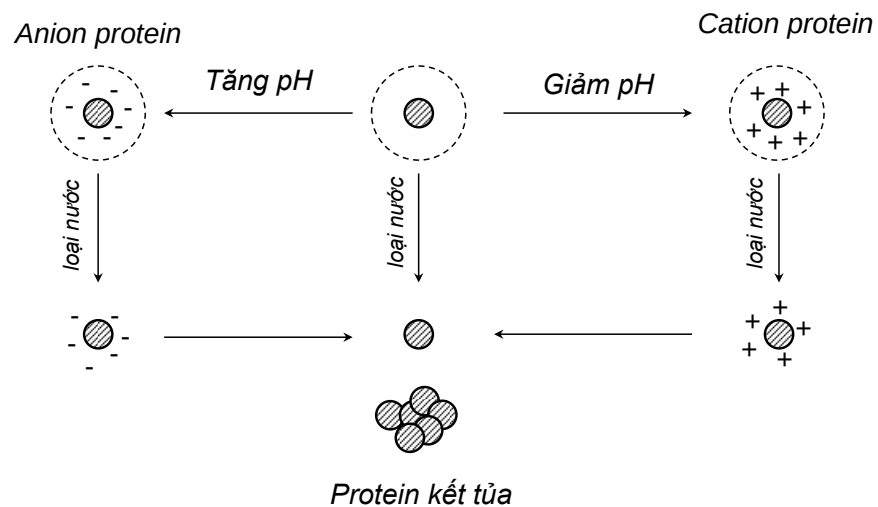
d. Tính chất dung dịch keo protein, sự kết tủa protein:

Khi hòa tan, protein tạo thành dung dịch keo. Các phân tử keo có kích thước lớn và không đi qua màng bán thấm, sử dụng tính chất này có thể tinh sạch protein khỏi các chất có khối lượng phân tử thấp bằng phương pháp thẩm tích.

Dung dịch keo protein bền vững nhờ 2 yếu tố:

- Lớp vỏ hydrat bao quanh phân tử protein: trong cấu tạo protein tự nhiên thì các nhóm mạch bên kỵ nước thường phân bố tập trung phía trong lòng phân tử, còn các nhóm ưa nước nằm trên bề mặt phân tử. Chính các nhóm ưa nước này hình thành liên kết với nước để tạo thành lớp vỏ hydrat bao quanh phân tử protein.

– Sức đẩy tĩnh điện do sự tích điện cùng dấu của các phân tử protein: trong dung dịch mỗi phân tử protein đều mang điện tích tương ứng với pH của dung dịch, do đó chúng sẽ đẩy nhau theo quy tắc cùng dấu trong lực tĩnh điện.



Hình 1.23. Sơ đồ hình thành hạt keo protein

(Lê Ngọc Tú, 2006)

Khi một trong hai yếu tố này bị loại bỏ thì các hạt keo protein có điều kiện gặp nhau kết dính với nhau tạo thành khối lớn tách khỏi dung dịch và kết tủa.

e. Sự biến tính của protein:

Sự biến tính của protein là sự phân hủy cấu trúc không gian nguyên thể của protein, dẫn đến thay đổi tính chất và khả năng sinh học của nó.

Sự biến tính không phá vỡ liên kết peptide, mà chỉ phá vỡ liên kết cộng hóa trị, liên kết kỵ nước, liên kết ion, liên kết hydro. Kết quả làm cho cấu trúc bậc 2, bậc 3, và bậc 4 của protein bị phá hủy.

Protein bị biến tính kèm theo những hiện tượng sau:

- Biến đổi hoạt tính quang học và hình dạng kích thước của phân tử protein.
- Mất hoạt tính sinh học.
- Độ hòa tan và khả năng giữ nước giảm.
- Mất khả năng kết tinh và tăng độ nhớt trong dung dịch.
- Dễ bị phân giải hơn bởi các enzyme.

Tác nhân gây biến tính:

- Biến tính do tác động của nhiệt:

+ Nhiệt độ là tác nhân gây biến tính thường gặp. Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, một số liên kết kém bền như liên kết hydro, liên kết Van der Waals... bị phá hủy dẫn đến phá vỡ cấu trúc bậc cao như cấu trúc xoắn, cấu trúc gấp nếp... làm phân tử giãn mạch. Vận tốc biến tính phụ thuộc vào nhiệt độ, nhiệt độ càng cao sự biến tính càng nhanh. Không những nhiệt độ cao mà nhiệt độ thấp cũng làm biến tính protein. Khi hạ nhiệt độ, sự phân ly, sự sắp xếp các tiểu đơn vị trong phân tử protein thay đổi dẫn đến sự biến tính protein. Ví dụ protein của trứng, của sữa và một số protein của đậu tương cũng bị kết tủa khi ở nhiệt độ lạnh. Các protein có tỉ lệ “acid amin kỵ nước/ acid amin có cực” cao thì dễ bị biến tính ở nhiệt độ thấp.

+ Sự biến tính của protein do nhiệt thường phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của protein, hoạt độ của nước, pH, bản chất và lực của các ion có mặt.

+ Nhiều protein bị biến tính ở nhiệt độ $50 \div 60^{\circ}\text{C}$ trong môi trường nước. Một số protein bị biến tính ở nhiệt độ thấp, đặc biệt là một số enzym bị biến tính khi hạ nhiệt độ từ $30 \div 0^{\circ}\text{C}$.

– Biến tính do các tác nhân lý học: tia tử ngoại, sóng siêu âm, lực cơ học.

+ Nhiều tác động cơ học như nhào trộn, đập, giã, cắt... tạo ra một lực cắt có thể làm đứt mạch hoặc phá vỡ cấu trúc bậc 2, bậc 3, làm biến tính protein.

+ Các acid amin có vòng thơm hấp thụ mạnh tia cực tím. Các tia có năng lượng cao làm biến đổi hình thể, oxy hóa một số gốc acid amin, phá hủy liên kết đồng hóa trị, phá vỡ cầu disulfide gây biến tính protein.

– Biến tính do tác nhân hóa học: acid và kiềm mạnh, muối kim loại nặng.

+ Phần lớn các protein bị biến tính trong dung dịch guanidine hydro chloride có nồng độ $4 \div 8\text{M}$ hay trong dung dịch urê nồng độ $8 \div 10\text{M}$.

+ Các dung môi hữu cơ là những tác nhân gây biến tính protein, vì chúng phá vỡ tương tác kỵ nước và làm biến đổi các lực hút tĩnh điện vốn làm ổn định cấu trúc phân tử. Các chất hoạt động bề mặt cũng là những tác nhân gây biến tính protein, chúng tác dụng như những chất trung gian giữa vùng kỵ nước của protein và môi trường háo nước, do đó, gây phá hủy các liên kết kỵ nước dẫn đến làm giãn mạch phân tử protein.

Sự biến tính có thể là một quá trình thuận nghịch. Nếu protein bị biến tính được để ở điều kiện thích hợp thì cấu trúc tự nhiên của nó có thể khôi phục lại như ban đầu ta gọi là sự phục hồi. Sự biến tính càng nhẹ bao nhiêu (nghĩa là sự bẻ gãy các liên kết thứ cấp quy định cấu trúc bậc cao càng ít) thì sự phục hồi càng dễ dàng bấy nhiêu. Trong quá trình tách và làm sạch protein, để tránh hiện tượng biến tính cần tiến hành ở nhiệt độ thấp, chiết bằng dung dịch đệm có nồng độ và pH thích hợp, sản phẩm thu được thường đem sấy thăng hoa, cất giữ ở nhiệt độ thấp.

f. Tính chất quang học của protein

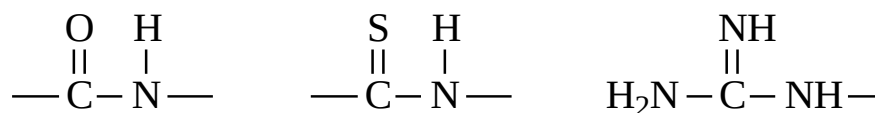
Trong đa số trường hợp dung dịch protein hoàn toàn trong suốt, và ngay cả khi quan sát bằng kính siêu hiển vi vẫn không nhận thấy tính không đồng nhất của chúng. Do kích thước của hạt protein rất nhỏ nên chỉ có thể gây nên hiện tượng khuếch tán ánh sáng đối với những tia sáng có bước sóng ngắn, còn đối với những tia sáng có bước sóng dài thì sẽ đi vòng qua các hạt protein.

Dung dịch protein còn có khả năng khúc xạ ánh sáng. Chỉ số khúc xạ tỷ lệ thuận với nồng độ protein trong dung dịch.

Dung dịch protein cũng có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại và hồng ngoại. Quang phổ hấp thụ quan sát được khi protein hấp thụ ánh sáng tử ngoại là thuộc tính của các acid amin vòng thơm, dựa vào cường độ của quang phổ hấp thụ trong vùng tử ngoại có thể biết được tổng lượng những acid amin vòng thơm trong protein.

g. Phản ứng đặc trưng của mọi protein – phản ứng Biure

Ngoài các phản ứng đặc trưng của các acid amin có trong thành phần của protein đã nêu ở phần trên thì còn một phản ứng đặc trưng cho mọi protein – phản ứng Biure. Phản ứng Biure đặc trưng cho các nhóm:



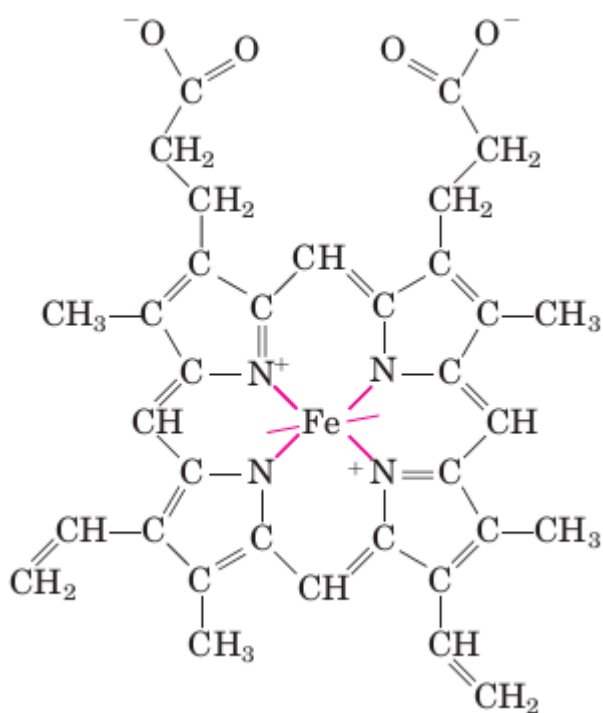
Trong phân tử protein có chứa nhóm —CO—NH— nên nó có phản ứng Biure, phản ứng này được dùng nhiều để định tính và định lượng protein.

Khi cho thêm dung dịch sulfate đồng vào dung dịch protein trong môi trường kiềm thì dung dịch có màu tím hoặc tím đỏ.

a. Protein của chất cơ

Mỗi sợi cơ được tạo nên từ rất nhiều sợi tơ cơ xếp song song với nhau, được bọc trong một bào tương, gọi là chất cơ.

Protein tiêu biểu nhất của chất cơ là myoglobin. Myoglobin là protein quyết định màu sắc của thịt, cá và thường chiếm 90% tổng lượng các sắc tố của thịt bò. Nhóm ngoại của myoglobin là hem (hình 1.24). Trạng thái oxy hóa của Fe trong hem (Fe^{2+} hoặc Fe^{3+}) cũng như bản chất của các cấu tử nối với Fe trong nhân hem (O_2 , NO , CO) là nguyên nhân làm thay đổi màu sắc của thịt.



Hình 1.24. Công thức cấu tạo của hem

(David L. Nelson et al., 2008)

Khi myoglobin kết hợp với oxy sẽ tạo thành oxymyoglobin, là chất làm cơ có màu đỏ (dễ dàng nhận thấy nó trên bề mặt thịt tươi), nhưng hợp chất này không bền. Phản ứng oxy hóa oxymyoglobin thành metmyoglobin và phản ứng khử ngược lại liên tục xảy ra ở trong cơ và cả sau khi gia súc bị giết một thời gian. Để bảo vệ màu sắc của thịt tươi cần tạo điều kiện để phản ứng khử ngược chiếm ưu thế. Có thể chuyển metmyoglobin thành desoxymyoglobin khi có mặt của các tác nhân khử như glucose, acid ascorbic.

b. Protein của sợi cơ

Sợi tơ cơ được tạo thành từ thớ sợi thô myosin và thớ sợi mảnh actin nằm xen kẽ và song song với nhau. Protein tơ cơ chiếm trên 50% lượng protein của cơ, có thể chia thành 2 nhóm:

- Protein co rút như: myosin và actin.

- Protein điều hòa co rút như: tropomyosin, troponin, α -actinin, β -actinin.

Myosin: Phân tử gồm 6 tiểu đơn vị, 55% chuỗi polypeptide có cấu trúc xoắn α . Phân tử có chứa 40 nhóm $-SH$, nhưng lại không có cầu disulfide. Dưới tác dụng của trypsin, phân tử sẽ bị cắt thành 2 mảnh. Myosin có hoạt tính ATP-ase, có khả năng tự liên kết thuận nghịch với actin thành phức myosin-actin.

Actin: phân tử có 374 gốc acid amin. Actin dưới dạng đơn phân tử gồm 1 chuỗi polypeptide có cấu trúc bậc 3 (G-actin). Phân tử G-actin có chứa một phân tử ATP và một ion Ca^{2+} . Khi nồng độ ion Ca^{2+} hoặc Mg^{2+} cao (trên 1mM), G-actin tự trùng hợp thành F-actin. Các sợi được cuộn lại thành xoắn ốc kép. Mỗi sợi có $340 \div 380$ monome (G-actin). Trong quá trình trùng hợp, ATP liên hợp vào G-actin bị thủy phân thành ADP và phosphat vô cơ.

c. Protein của mô liên kết

Là những protein của màng sợi cơ, của mô liên kết. Collagen và elastin là hai protein chiếm trên 50% lượng protein của mô liên kết.

Collagen có trong xương, da, gân, sụn và trong hệ thống tim mạch. Nó là protein hình sợi không đàn hồi được, do đó, bảo vệ cơ chống lại sự kéo căng. Khi xử lý nhiệt, các sợi collagen co lại, sau đó bị gelatin hóa khi nhiệt tăng cao. Khi gelatin hóa, các sợi bị phân ly, cấu trúc xoắn bị duỗi ra.

Ở trạng thái tự nhiên, collagen chỉ bị pepsin và collagenase thủy phân. Sau khi bị biến tính nhiệt thì trypsin, chymotrypsin và carboxypeptidase mới có thể thủy phân được.

Elastin là protein có màu vàng, có nhiều trong thành các động mạch, trong các dây chằng, đốt sống của động vật có xương sống. Elastin có cấu trúc sợi, phân tử gồm α -elastin và β -elastin nối với nhau bằng rất nhiều liên kết đồng hóa trị.

Khi nấu trong nước, elastin chỉ bị trương ra mà không hòa tan. Bên cạnh đó, nó là protein rất bền với acid, kiềm và các enzyme protease.

1.4.2. Protein của cá

Hệ thống protein của cá rất giống hệ thống protein của thịt, nhưng giữa hai hệ thống protein này có một số đặc điểm khác nhau:

- Các sợi cơ ở cá ngắn hơn ở thịt và được tổ chức thành những lớp mỏng.
- Ở cá, myosin rất khó tách ra khỏi actin. Protein này rất nhạy với biến tính nhiệt và rất dễ bị thủy phân bởi protease hơn myosin ở động vật máu nóng. Hàm lượng mô liên kết trong cơ cá thấp hơn.
- Các protein của chất đệm (khung mạng) chỉ chiếm $3 \div 10\%$ tổng lượng protein ở cá. Nhiệt độ gelatin hóa của collagen cá thấp hơn nhiệt độ này ở thịt.

1.4.3. Hệ thống protein của sữa

Trung bình trong 1 lít sữa có $30 \div 35$ g protein. Gần 80% lượng protein này tồn tại dưới dạng phức cao phân tử có chứa canxi phospho gọi là micelle. Các micelle được hình thành do tương tác giữa casein và các protein khác, giữa protein và các muối vô cơ có mặt trong pha nước. Casein là những protein quan trọng trong sữa. Trong thành phần cấu tạo của các casein thường có nhiều gốc acid glutamic và acid aspartic nên chúng có tính acid. Các casein chủ yếu là ở dạng micelle có chứa gần 8% hợp chất vô cơ, mà trong đó, canxi chiếm một lượng lớn.

Ba casein có trong sữa là casein α (α_{51} , α_{52}), casein β và casein K. Mỗi casein có đặc điểm riêng về tính chất và thành phần cấu tạo, nhưng chúng cùng có đặc điểm là trong phân tử có chứa phần ưa béo và phần tích điện. Các tương tác tĩnh điện xảy ra chủ yếu ở phần mang điện tích.

Một trong những tính chất quan trọng nhất của casein α và casein β là khả năng cố định các cation hóa trị 2 (chủ yếu là canxi) rồi sau đó kết tủa. Tỷ lệ cố định phụ thuộc vào vùng để cố định, vào nồng độ ion canxi trong môi trường, vào nhiệt độ, pH và mức ion. Khả năng cố định ion canxi sẽ giảm khi pH giảm và khi lực ion tăng. Người ta thấy có một nồng độ giới hạn của canxi, ngoài nồng độ này, phức casein- Ca^{2+} sẽ kết tủa. Khi dính ion Ca^{2+} vào sẽ giảm sự tích điện âm và do đó, giảm lực đẩy tĩnh điện. Casein K thường làm suy giảm phản ứng tạo phức với Ca^{2+} và kết tủa của các casein α và β để tạo ra những micelle tổng hợp rất giống với những micelle tự nhiên nhưng kém bền hơn. Kích thước của những micelle này phụ thuộc vào lượng casein K và nồng độ canxi.

Hàm lượng casein trong sữa khoảng $24 \div 28$ g/lít, chủ yếu là ở dạng micelle (những hạt lơ lửng trong sữa). Khi ở pH=4,6, phần micelle kết tủa chiếm 80% tổng lượng protein trong sữa.

Phần protein không kết tủa ở pH=4,6 gọi là protein hòa tan hay protein lactosernum. Trong nhóm này gồm các protein hình cầu như: β -lactoglobulin, α -lactalbumin. Phần protein hòa tan chiếm 20% tổng lượng protein trong sữa.

1.4.4. Protein của trứng

a. Những protein có trong lòng trắng trứng

Những protein trong lòng trắng trứng tiêu biểu là: ovalbumin, conalbumin, ovomucin, ovomucoid...

Ovalbumin chiếm tỷ lệ cao nhất trong lòng trắng trứng, là một phosphoglycoprotein. Phân tử ovalbumin có 4 nhóm -SH và 2 cầu disulfide. Trong thời gian bảo quản, số cầu disulfua sẽ tăng lên, tạo nên S-ovalbumin. Ovalbumin có khả năng tạo gel tốt, khi tạo ra S-ovalbumin thì khả năng tạo gel bị giảm.

Conalbumin là một glycoprotein có chứa 0,9% D-mannose và 1,7% glucosamin do 2 tiểu đơn vị tạo nên.

Ovomucin là một glycoprotein do 2 tiểu đơn vị lập nên, có chứa gần 30% glucid. Ovomucin cũng làm bền bọt ở nhiệt độ thấp.

Ovomucoid cũng là một glycoprotein có chứa đường galactose, mannose và glucosamin. Ovomucoid có hoạt tính antitripsin và có khả năng chịu nhiệt (trừ ở môi trường kiềm).

b. Protein có trong lòng đỏ trứng

Trong lòng đỏ trứng chứa chủ yếu hai loại protein là lipoprotein và phosphoprotein. Lòng đỏ trứng gồm các hạt phân tán trong 1 pha lỏng. Các hạt thường có hình cầu với đường kính $1,3 \div 20 \mu\text{m}$. trong hạt có chứa các lipoprotein (chiếm 70% chất khô), như α - và β -lipovitelin, các lipovitelin nhẹ (chiếm 12% chất khô) và các phosphoprotein (chiếm 16% chất khô). Trong dịch của lòng đỏ trứng có protein hình cầu như levitin chiếm 11% và lipoprotein chiếm 66% chất khô của lòng đỏ. Các hạt trong lòng đỏ trứng là do 3 kiểu protein (lipoprotein, phosphoprotein và lipoprotein nhẹ) liên kết với nhau tạo thành phức; trong đó, protein nhẹ sẽ dính vào phức qua phosphovitelin.

Khi nấu trứng (hoặc các xử lý nhiệt khác) thì lòng đỏ đặc lại và trở nên khô. Đồng thời, từ một số protein của lòng trắng giải phóng ra H_2S . Nếu nấu kéo dài hoặc nếu trứng không được làm lạnh sau khi nấu thì H_2S sẽ phản ứng với sắt có mặt trong lòng đỏ để tạo ra sắt sulfua kết tủa đen.

Các protein của trứng giàu các acid amin cần thiết. Đặc biệt là thành phần acid amin của trứng rất ổn định, không phụ thuộc vào giống và phương pháp nuôi.

1.5. CÁC BIẾN ĐỔI CỦA PROTEIN CÓ ỨNG DỤNG TRONG THỰC PHẨM

1.5.1. Khả năng tạo gel

Khi các phân tử protein bị biến tính tập hợp lại để tạo thành một mạng lưới không gian có trật tự thì gọi là sự tạo gel. Trong phân tử protein có chứa nhiều nhóm chức khác nhau của các acid amin cấu tạo thành. Khi protein ở trạng thái hoạt động, các nhóm này tương tác với nhau tạo nên cấu trúc bậc cao (bậc 2, bậc 3 và bậc 4) ứng với hình thể và chức năng sinh học của nó. Khi ở cấu trúc tự nhiên này, các nhóm kỵ nước thường phân bố tập trung ở phía trong lòng phân tử, còn các nhóm có cực thường nằm ở bề mặt do đó làm cho phân tử protein có hình thể vững chắc và có trạng thái bền khi ở trong dung dịch.

Khi phân tử protein bị biến tính, các cấu trúc (trừ cấu trúc bậc 1) bị phá hủy, liên kết giữa các phân tử bị đứt, mạch peptide bị giãn ra, các nhóm bên R trước kia ở phía trong lòng phân tử thì giờ nó xuất hiện ra ngoài. Các mạch polypeptide đã bị duỗi ra trở nên gần nhau, tiếp xúc với nhau và liên kết lại với nhau tạo thành mạng lưới không gian 3 chiều mà mỗi vị trí tiếp xúc của các mạch là một nút. Các phần còn lại hình thành mạng lưới không gian vô định hình rắn, trong đó có chứa đầy pha phân tán (nước). Khi nồng độ tăng thì khả năng gel hóa tăng vì

những vị trí tiếp xúc để tạo ra nút mạng lưới tăng lên. Phân tử càng có nhiều nhánh thì gel hóa càng dễ vì ở những vị trí đặc biệt ở đầu mút, những góc cạnh, các yếu tố bền dễ bị mất do đó dễ tạo ra nút mạng lưới.

Các liên kết tham gia vào quá trình tạo gel của protein:

- Tương tác giữa các nhóm kỵ nước (ưa béo): các nút mạng lưới có thể được tạo ra do tương tác giữa các nhóm ưa béo. Khi các nhóm này gần nhau tương tác với nhau thì hình thành liên kết ưa béo, lúc này các phân tử nước xung quanh chúng bị đẩy ra và chúng có khuynh hướng tụ lại. Khi tăng nhiệt độ thì tương tác ưa béo được ổn định và tăng cường, làm cho các mạch polypeptide sát lại với nhau hơn, khiến cho khối gel trở nên cứng hơn.

- Liên kết hydro giữa các nhóm peptide, giữa các nhóm –OH (của serine, threonine, tyrosine) với các nhóm –COOH của (acid glutamic, acid aspartic). Nhiệt độ càng thấp thì liên kết hydro càng được tăng cường và củng cố vì càng có điều kiện để tạo ra nhiều cầu hydro. Liên kết hydro là liên kết yếu, tạo ra một độ linh động nào đó giữa các phân tử với nhau, do đó làm cho gel có một độ dẻo nhất định. Khi ta tăng nhiệt độ thì liên kết hydro sẽ bị phá vỡ và gel sẽ nóng chảy, khi để nguội liên kết trở lại và gel sẽ lại hình thành.

- Liên kết tĩnh điện, liên kết cầu nối giữa các nhóm tích điện ngược dấu, liên kết giữa các nhóm tích điện cùng dấu qua ion đa hóa trị như ion Ca^{2+} , liên kết disulfide. Trong trường hợp này làm gel rắn chắc và bền.

Khối gel protein mới tạo thành còn chứa lượng lớn nước ở bên trong. Ngoài lớp nước hydrate hóa liên kết chặt chẽ với các hạt keo protein còn có nước ở dạng dung môi tự do. Sau một khoảng thời gian xác định các hạt gel sẽ hút nhau mạnh hơn thu gọn thể tích lại và nước tự do sẽ thoát ra ngoài. Khối gel có đặc điểm là sau khi thu thể tích lại nó vẫn giữ nguyên hình dáng.

Cơ chế tạo gel: khi đi từ dung dịch protein, quá trình tạo gel bằng nhiệt độ có thể gồm hai giai đoạn: thủy phân các cấu trúc bậc 4 thành các tiểu đơn vị, biến tính không thuận nghịch các cấu trúc bậc 2 và 3. Giai đoạn tập hợp càng chậm so với giai đoạn biến tính thì các mạch polypeptide càng có điều kiện để sắp xếp, định hướng lại trước khi tập hợp, gel tạo thành sẽ đồng đều và mịn hơn.

Điều kiện tạo gel:

- Nhiệt độ là yếu tố rất cần để tạo gel. Thông thường để tạo gel người ta gia nhiệt để làm biến tính protein và cũng để tạo điều kiện hình thành tương tác ưa béo được mạnh mẽ.

- Sau sự gia nhiệt người ta thường làm lạnh để kết cấu tạo ra được bền do thiết lập được nhiều cầu hydro.

- Đôi khi người ta acid hóa nhẹ hay kiềm nhẹ để đưa pH về điểm đẳng điện pI làm cho lực đẩy tĩnh điện trong gel bị triệt tiêu và gel tạo ra chắc hơn.

– Người ta cũng có thể thêm chất đồng tạo gel như các polysaccharide làm thành cầu nối giữa các hạt, do đó gel tạo ra có độ cứng và độ đàn hồi cao. Người ta cũng có thể thêm các chất pectinate hay alginate tích điện âm vào gelatin tích điện dương để tạo ra tương tác ion không đặc hiệu giữa các mạch polypeptide, do đó sẽ làm cho gel gelatin có nhiệt độ nóng chảy cao.

Tính chất tạo gel của một số protein thực phẩm:

– Protein cơ vân: khả năng tạo gel bởi nhiệt của các protein cơ vân ở thịt và các là cơ sở kết cấu của nhiều sản phẩm thực phẩm. Do tạo ra mạng lưới gel nên các protein này là tác nhân gắn kết trong các sản phẩm: xúc xích, surimi, giò chả... Tính chất lưu biến đặc trưng của các sản phẩm này phụ thuộc vào bản chất và độ tươi của nguồn protein, sự có mặt của muối trung tính và điều kiện gia nhiệt để tạo gel. Để gel tạo ra đẹp thì thêm một tỷ lệ nhất định muối ăn ($2 \div 3\%$) để trích ly ra một lượng myosin. Ngoài ra cũng có thể thêm các hợp phần protein không phải thịt như: protein của đậu nành để tăng khả năng hấp thụ nước và giữ nước, casein để tăng khả năng nhũ hóa và làm đặc, hoặc huyết tương trong máu để tạo cho gel rất cứng khi nấu (Lê Ngọc Tú, 1999).

– Protein của sữa: khả năng đông tụ của các micelle casein được sử dụng trong chế biến các loại phomat và các sản phẩm khác từ sữa. Sự đông tụ thường được khởi đầu bằng tác dụng của enzyme chymosin trên casein K nhưng cần phải có ion canxi và nhiệt độ cao hơn 15°C . Khi pH dung dịch bằng với điểm đẳng điện của casein cũng làm cho sữa đông tụ. Khi $\text{pH} > 6$ thì các micelle casein rất bền với nhiệt, nhất là khi được gia nhiệt ở chính trong sữa thì phải tới $20 \div 60$ phút ở nhiệt độ 140°C mới làm chúng đông tụ được (Lê Ngọc Tú, 1999).

– Protein của trứng: các protein của trứng được xem là tác nhân tạo gel tốt nhất, khi nồng độ albumin trên 5% thì có thể tạo gel ở một khoảng pH rất rộng.

1.5.2. Khả năng tạo bột nhào

Tính chất đặc biệt của các protein từ gluten bột mì là khả năng tạo thành một khối bột nhào có tính cố kết và tính nhớt dẻo sau khi nhào trộn với nước ở nhiệt độ bình thường. Đây chính là cơ sở của sự biến đổi bột mì thành bột nhào rồi tiếp đó qua lên men và nướng, bột nhào chuyển hóa thành bánh mì.

Trong bột mì, ngoài các protein của gluten (gliadin và glutenin) còn có các hạt tinh bột, pentosan, lipid và các protein hòa tan. Tất cả những chất này đều góp phần tạo ra mạng lưới của bột nhào và kết cấu cuối cùng của bánh mì (Lê Ngọc Tú, 1999).

Gliadin và glutenin là protein chính trong gluten bột mì, chiếm tới 34% và 47% trong tổng số protein của bột mì (Lehmann, J., 1998). Chúng chứa ít acid amin ion hóa được nên chúng hòa tan kém trong nước, nhưng lại giàu glutamine và các acid amin chứa nhóm hydroxyl do đó làm cho gluten có khả năng hấp thụ nước và có tính cố kết bám dính cao. Trong gliadin và glutenin cũng có nhiều acid amin không phân cực (51% số gốc acid amin)

nên dễ hình thành tương tác ưa béo giúp cho hình thành liên kết với lipid làm tăng thêm khả năng cô kết và bám dính của gluten (Lê Ngọc Tú, 1999).

Glutenin là hợp phân tạo ra độ đàn hồi, lực cô kết và mức độ chịu nhào trộn. Còn gliadin lại làm cho bột nhào có tính kéo giãn và khả năng trương nở làm tăng thể tích của bánh. Trong gluten còn có các liên hợp phân tử protein có khối lượng cao giúp cho gluten có khả năng tạo sợi tốt.

Khi bột được thêm nước, muối NaCl và nhào trộn trong $10 \div 20$ phút các protein của gluten sẽ hấp thụ nước, định hướng, sắp xếp lại thành hàng và giãn mạch từng phần nên sẽ làm phát sinh các tương tác ưa béo và hình thành các cầu disulfide. Một mạng protein ba chiều có tính nhót đàn hồi được thiết lập, dần dần những tiểu phần gluten ban đầu biến đổi thành những màng mỏng bao quanh các hạt tinh bột và những hợp phân khác có trong bột mỳ. Khối bột trở nên đàn hồi và dễ chảy gọi là bột nhào (Lê Ngọc Tú, 1999).

Sau khi trộn nấm men và để lên men trong $2 \div 3$ giờ, khí CO_2 tạo ra làm khối bột nhào phồng lên dưới dạng những túi khí được bao bằng màng mỏng gluten. Theo Lê Ngọc Tú (1999) mạng lưới protein đặc trưng này có những tính chất như sau:

- Tính dễ kéo giãn, làm cho màng có thể thay đổi được hình dạng.
- Tính không thấm khí, làm cho màng giữ lại được các khí tạo CO_2 ra khi lên men và màng trương phồng được.
- Tính đàn hồi cũng góp phần giữ khí CO_2 và hình thành cấu trúc xốp cho sản phẩm.
- Khả năng giữ nước cao làm cho sản phẩm có độ mềm sau khi nướng.

1.5.3. Khả năng tạo màng

Các dung dịch đặc của protein đậu tương có thể cho đông tụ bằng nhiệt trên một bề mặt kim loại phẳng kiểu thiết bị sấy trực lẫn. Các màng thu được thường mỏng, mịn và giữ nước, có thể cuộn lại, ép và cắt.

Có thể thu được các màng mỏng lipoprotein tự hình thành trên bề mặt sữa đậu nành để ở 95°C trong vài giờ là do sự bốc hơi nước và sự đông tụ nhiệt các protein. Các màng mới lại tạo ra khi lấy màng cũ khỏi bề mặt (Lê Ngọc Tú, 1999).

Các màng làm từ zein (một loại protein của bắp) và gelatin được sử dụng trong y học dùng làm viên thuốc nhộng, trong thực phẩm làm màng bao bánh kẹo.

1.5.4. Khả năng nhũ hóa

Nhũ tương là hệ phân tán của hai chất lỏng không trộn lẫn nhau mà một trong hai có mặt dưới dạng những giọt nhỏ của pha bị phân tán, còn chất lỏng kia dưới dạng pha phân tán liên tục. Phần lớn các nhũ tương trong thực phẩm đều là kiểu dầu trong nước hoặc nước trong dầu.

Đường kính của giọt chất lỏng bị phân tán là $0,1 \div 50 \mu\text{m}$. Phần trăm thể tích của phân tán thay đổi khá rộng. Thể tích cực đại của pha bị phân tán với các giọt hình cầu có kích thước

đồng đều và tiếp xúc sát với nhau có thể lên đến 74,1% thể tích toàn bộ. Tỷ lệ này có thể cao hơn nếu các giọt có cùng kích thước nhưng không phải hình cầu mà bị biến dạng do chèn ép lẫn nhau (Lê Ngọc Tú, 1999).

Việc hình thành các giọt nhũ tương sẽ đi đôi với việc tạo thành một bề mặt liên pha quan trọng giữa hai pha lỏng không trộn lẫn được. Bề mặt phân chia pha này sẽ tăng theo luật số mũ khi đường kính của các giọt giảm (với cùng một lượng pha bị phân tán) và có thể đạt được 1m^2 cho 1 ml nhũ tương.

Mọi chất lỏng bị phân chia đều có xu hướng giảm càng nhiều càng tốt bề mặt tiếp xúc của nó với không khí hoặc với một chất lỏng khác không trộn lẫn được nên việc tạo ra bề mặt liên pha sẽ đòi hỏi phải cung cấp một năng lượng nhất định. Để cung cấp năng lượng người ta thường dùng các thiết bị trộn nhanh, máy đồng hóa hoặc các hệ thống siêu âm.

Tuy nhiên nhũ tương thường không bền vì có ba hiện tượng phá vỡ nhũ tương sau (Lê Ngọc Tú, 1999):

- Sự nổi lên hoặc lắng xuống của các giọt do tác dụng của trọng lực. Sự lắng xuống sẽ càng chậm khi kích thước của giọt càng nhỏ, hiệu số trọng lượng riêng giữa hai pha càng nhỏ và độ nhớt của pha phân tán lớn.
- Sự kết tụ các giọt do sự giảm đột xuất các diện tích nên kéo theo làm giảm các lực đẩy tĩnh điện giữa các giọt, thường xảy ra khi thay đổi pH hoặc lực ion. Sự kết tụ làm tăng kích thước bề ngoài của các giọt do đó làm tăng tốc độ phân lớp.
- Sự hợp giọt một cách tự phát sẽ làm tăng dần kích thước các giọt và cuối cùng dẫn đến phân chia hai pha thành hai lớp ngăn cách nhau bằng một bề mặt phân chia phẳng và diện tích cực tiểu. Sự sa lắng, kết tụ và các va chạm do chuyển động Brown hoặc chuyển động khuấy khác làm cho các giọt gần lại nhau và dẫn đến sự hợp giọt.

Tuy nhiên có thể làm bền nhũ tương bằng các cách sau:

- Tạo đường kính các giọt của pha bị phân tán nhỏ bằng cách khuấy mạnh hoặc sử dụng máy đồng hóa.
- Làm tăng độ nhớt của pha liên tục để chống lại sự sa lắng.
- Tạo điện tích cùng dấu cho các giọt làm xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa chúng.
- Thêm một lớp bề mặt liên pha bền có khả năng chống lại sự hợp giọt.
- Giảm sức căng bề mặt liên pha bằng cách thêm chất hoạt động bề mặt.

Nhiều sản phẩm thực phẩm là những nhũ tương như sữa, kem, bơ, xúc xích... trong đó các hợp phần protein thường có tác dụng làm bền hệ nhũ tương này. Chẳng hạn với sữa, màng của các giọt chất béo đóng vai trò là chất nhũ hóa tự nhiên và bảo vệ các giọt chất béo chống lại hiện tượng hợp giọt. Màng này được cấu tạo từ các lớp triacylglycerols, phospholipid,

lipoprotein. Khi đồng hóa độ bền của sữa tăng lên do kích thước của các giọt chất béo giảm xuống và hình thành các micelle casein nhỏ hơn lúc ban đầu (Lê Ngọc Tú, 1999).

Các protein được hấp thụ vào bề mặt liên pha giữa các giọt dầu bị phân tán và pha nước liên tục sẽ tạo ra những tính chất cơ lý như độ dày, độ nhớt, độ đàn hồi chống lại sự hợp giọt. Sự ion hóa các gốc của acid amin trong protein cũng sẽ tạo ra lực đẩy tĩnh điện làm cho độ bền của nhũ tương tăng lên (Lê Ngọc Tú, 1999).

1.5.5. Khả năng tạo bọt

Các bọt thực phẩm là những hệ phân tán của các bọt khí trong một pha liên tục là lỏng hoặc rắn có chứa chất hoạt động bề mặt hòa tan. Trong nhiều trường hợp khí là không khí và pha liên tục là một dung dịch hoặc một huyền phù nước chứa protein. Các loại bánh bông, một số bánh ngọt, lòng trắng trứng đánh dậy bọt, kem, bọt bia... là những loại bọt thực phẩm với cấu trúc khác nhau.

Các bọt khí thường chứa khí mà áp suất lớn hơn áp suất bên ngoài nhưng ép sát vào nhau nên các bọt khí có hình đa diện. Màng lỏng bao quanh bọt rất mỏng, bề mặt liên pha khí lỏng có thể đạt đến 1 m^2 cho 1 ml chất lỏng (Lê Ngọc Tú, 1999). Các bọt khí thường tác động lẫn nhau gây những chỗ nứt cục bộ làm phá vỡ cấu trúc bọt. Muốn cho bọt bền thì cần có những chất có khả năng giảm sức căng bề mặt liên pha và tạo nên một vật chắn bảo vệ có tính đàn hồi giữa các bọt khí. Một số protein có khả năng tạo ra một màng lỏng bảo vệ khi được hấp thụ vào bề mặt liên pha khí – lỏng. Trong trường hợp này, vách giữa hai bọt kề nhau được cấu tạo từ hai màng mỏng protein ngăn cách nhau bằng một lớp chất lỏng.

Có thể tạo bọt bằng cách chuyển các bọt của một khí qua một vật rắn có lỗ vào trong một dung dịch nước của protein có nồng độ khoảng $0,01 \div 2 \%$. Các nhũ tương khí đầu tiên sẽ bị phá hủy do khuynh hướng đi lên của các bọt khí và sự tách ra của chất lỏng, rồi tiếp đến một lớp bọt ở trên cùng tự tách ra. Lớp này là một thể tích lớn của pha bị phân tán gồm các bọt bị biến dạng thành những cấu trúc đa diện do sức nén. Nếu đưa một lượng khí rất lớn thì chất lỏng hoàn toàn chuyển thành bọt (Lê Ngọc Tú, 1999).

Cũng có thể tạo bọt bằng cách khuấy mạnh một dung dịch protein khi có mặt một lượng khí rất nhiều. So với trường hợp sục bọt khí thì phương pháp khuấy mạnh sử dụng lực cơ học mạnh hơn nên sự phân tán bọt đồng đều hơn. Hoặc có thể tạo bọt bằng cách hạ thấp bất thành lĩnh áp suất của một dung dịch đã được nén thích hợp.

Sự khác nhau quan trọng giữa nhũ tương và các bọt là ở chỗ trong các bọt phần thể tích bị chiếm bởi pha bị phân tán (khí) thay đổi trong một khoảng lớn hơn ở nhũ tương. Các bọt thường không bền vì chúng có bề mặt liên pha rất lớn. Có ba hiện tượng làm cho bọt không bền: sự rút chất lỏng (hay sự chảy chất lỏng) của vách (màng lỏng) do trọng lực, do hiệu số áp suất hoặc do sự bay hơi nước; sự khuếch tán khí từ các bóng bọt nhỏ sang các bóng bọt lớn do có khí hòa tan trong pha nước; sự phá hủy vách lỏng ngăn cách các bóng bọt do hiện tượng hợp bọt làm tăng kích thước bọt (Lê Ngọc Tú, 1999).

Thường thì có một sự phụ thuộc lẫn nhau giữa sự rút chất lỏng và sự phá hủy vì sự phá hủy sẽ làm tăng sự rút chất lỏng và sự rút chất lỏng làm giảm độ bền của vách lỏng. Nếu các màng mỏng protein được hấp thụ có độ dày và đàn hồi sẽ chịu được sự phá hủy. Ba nhân tố quan trọng nhất có tác dụng làm cho bột bền là: có sức căng bề mặt liên pha nhỏ, độ nhớt của pha lỏng lớn, có màng mỏng protein được hấp thụ bền và đàn hồi.

Để làm bền được bột tốt, các protein phải có khả năng di chuyển từ vùng có sức căng bề mặt liên pha nhỏ đến vùng có sức căng bề mặt liên pha lớn, kéo theo các phân tử nước và tái thiết lập được độ dày ban đầu của vách. Các mạch bên có cực của màng protein phải cố định được nước cho các vách để làm giảm được tổn thất do hiện tượng chảy rút nước. Các protein tạo bột tốt là lòng trắng trứng, globin, hemoglobin, gelatin, lactoserum, casein...

1.5.6. Khả năng cố định mùi

Protein có thể cố định các chất có mùi khác nhau. Các protein có thể hấp phụ lý học hoặc hấp phụ hóa học các chất có mùi qua liên kết đồng hóa trị, liên kết tĩnh điện và liên kết Van der Waals.

Các hợp chất bay hơi có cực như rượu thường được dính vào protein bằng liên kết hydro. Còn các chất bay hơi có khối lượng phân tử thấp được cố định vào các gốc acid amin không cực qua tương tác kỵ nước. Cũng có một số hợp chất mùi cố định vào protein bằng liên kết cộng hóa trị.

CÂU HỎI ÔN TẬP

Phản tự luận

1. Trình bày chức năng của prorein.
2. Trình bày tính lưỡng tính của acid amin.
3. Trình bày phản ứng của acid amin với ninyhydrin. Nêu ý nghĩa của phương trình này.
4. Trình bày các bậc cấu trúc của protein.
5. Phân tích tính tan của protein trên cơ sở các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tan của chúng.
6. Phân tích sự biến tính của protein.
7. Phân tích khả năng và điều kiện tạo gel của protein.
8. Phân loại protein của thịt? Trình bày các protein tiêu biểu trong từng nhóm và tính chất của chúng.
9. Nêu những biến đổi của protein có ứng dụng trong chế biến thực phẩm. Phân tích khả năng tạo bột nhão của protein.

Phần trắc nghiệm

1. Khi bị phân giải thì 1g protein cung cấp cho cơ thể:
A. 3,5 kcal. B. 5,5 kcal.
C. 4,1 kcal. D. 9,1 kcal.
2. Các acid amin khác nhau thì có:
A. Gốc R khác nhau.
B. Số nhóm -COOH khác nhau.
C. Số nhóm -NH_2 khác nhau.
D. Số nhóm nhóm -COOH và -NH_2 khác nhau.
3. Những acid amin nào thuộc nhóm acid amin không thể thay thế ở người lớn:
A. Proline, leusine, threonine, histidine.
B. Methionine, valine, alanine, tryptophan.
C. Phenylalanine, isoleucine, arginine, glycine.
D. Lysine, valine, tryptophan, threonine.
4. Chọn ra phát biểu sai về tính chất của acid amin:
A. Acid amin kết tinh cho tinh thể màu trắng, bền ở nhiệt độ $20 \div 25^\circ\text{C}$.
B. Tính tan của các acid amin khác nhau và phụ thuộc vào gốc bên R.
C. Dạng muối của các acid amin tan kém hơn dạng acid amin tự do.
D. Đa số các acid amin đều bền trong dung dịch nước.
5. Acid amin có hiện tượng khép vòng khi gia nhiệt là:
A. Acid glutamic. B. Acid aspartic.
C. Arginine. D. Lysine.
6. Acid amin nào không có đồng phân quang học:
A. Alanine. B. Glycine.
C. Serine. D. Valine.
7. Trong phương pháp điện di, nếu pH của dung dịch đệm nhỏ hơn pI của acid amin thì acid amine sẽ:
A. Di chuyển về cực (-). C. Đứng yên tại chỗ.
B. Di chuyển về cực (+). D. Tạo lưỡng cực.

8. Điểm đẳng điện pI của acid amin là:
- A. Giá trị pH tại đó acid amin tích điện dương.
 - B. Giá trị pH tại đó acid amin tích điện âm.
 - C. Giá trị pH tại đó acid amin ở dạng lưỡng cực.
 - D. Cả 3 câu đều đúng.
9. Acid amin phản ứng với acid HNO_2 sẽ giải phóng khí:
- A. CO_2 .
 - B. N_2 .
 - C. NH_3 .
 - D. O_2 .
10. Chọn ra phát biểu sai về phản ứng của acid amin với ninhydrin:
- A. Khi $\text{pH} > 5$ thì phản ứng xảy ra hai giai đoạn.
 - B. Sản phẩm tạo thành có màu tím xanh, có bước sóng hấp phụ cực đại là 440nm.
 - C. Cường độ màu của sản phẩm tỷ lệ với nồng độ của acid amin.
 - D. Proline khi tác dụng cho hợp chất màu vàng và không tạo thành NH_3 .
11. Chọn ra phát biểu sai về liên kết peptide:
- A. Liên kết peptide được tạo thành do nhóm COOH của acid amin đầu kết hợp với nhóm NH_2 của acid amin sau và tách ra một phân tử nước.
 - B. Liên kết peptide có thể hình thành dạng enol (chiếm 40%).
 - C. Liên kết peptide kết hợp các acid amin với nhau.
 - D. Đầu chuỗi (phía bên trái) peptide là nhóm carboxyl, cuối chuỗi là nhóm amin.
12. Kim loại nào sau đây tạo phức với acid amin bền nhất:
- A. Cu^{2+} .
 - B. Mg^{2+} .
 - C. Fe^{2+} .
 - D. Ni^{2+} .
13. Peptide nào dưới đây gọi tên đúng:
- A. Lysilthreoniavalil.
 - B. Lysilthreoniavaline.
 - C. Lysine threoniavalil.
 - D. Lysinethreoninevaline.
14. Chọn ra phát biểu sai về cấu trúc của protein:
- A. Liên kết cơ bản của cấu trúc bậc 1 là liên kết peptide và disulfide.
 - B. Liên kết cơ bản của cấu trúc bậc 2 là liên kết peptide và liên kết hydro.
 - C. Liên kết hình thành cấu trúc bậc 3 và 4 là liên kết cộng hóa trị, liên kết ion, liên kết hydro.
 - D. Hoạt tính sinh học của protein liên quan đến cấu trúc bậc cao của protein.

Chương 2. ENZYME

Enzyme đã được con người sử dụng cách đây hàng ngàn năm. Quá trình sản xuất những thực phẩm lên men truyền thống như: sữa chua, phomat, rượu, kefir... có sự tham gia của enzym từ vi sinh vật, người Trung Quốc và Ai Cập đã biết sử dụng enzyme từ 6.000 năm trước Công nguyên (Robert Rastall, 2007). Ngày nay với sự phát triển của công nghệ sinh học, enzyme được sản xuất đa dạng chủng loại với độ tinh khiết cao. Enzyme được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực chế biến thực phẩm nhằm cải thiện và nâng cao chất lượng sản phẩm.

2.1. CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA ENZYME

2.1.1. Khái niệm

Sự sống là quá trình trao đổi chất liên tục. Sự trao đổi chất ngưng thì sự sống ngưng và không còn tồn tại nữa. Để thực hiện sự trao đổi chất, trong cơ thể diễn ra một cách liên tục nhịp nhàng hàng vạn những quá trình sinh hóa phức tạp có liên quan chặt chẽ với nhau và điều chỉnh lẫn nhau. Trong những quá trình sinh hóa đó hầu như tất cả đều có sự tham gia của chất xúc tác tự nhiên, hay còn gọi là chất xúc tác sinh học.

Chất xúc tác sinh học có hầu hết trong các loại tế bào của cơ thể sống, và chúng được gọi là enzyme. Nhờ có enzyme xúc tác cho các phản ứng sinh hóa mà các quá trình hóa sinh xảy ra rất nhạy, với tốc độ rất nhanh trong những điều kiện sinh lý bình thường (nhiệt độ cơ thể và pH môi trường mô bào). Ví dụ: trong tế bào của người trưởng thành bình thường hàng ngày phân giải khoảng 23 g protein thành các acid amin, một dung dịch protein như vậy nếu để ở pH = 7,4 và nhiệt độ 37 °C thì để phân giải đến acid amin phải mất nhiều tuần lễ (Phạm Thu Cúc, 2002).

Người ta đã xác minh rằng, nhiều bệnh lý của con người có liên quan đến sự phân hủy tác dụng của enzyme. Ở một số bệnh lý, chế phẩm lên men được sử dụng như là dược liệu.

2.1.2. Bản chất hóa học của enzyme

Enzyme có bản chất là protein vì chúng có cấu tạo từ các acid amin với các cấu trúc bậc I, II, III, IV như protein và chúng cũng có đầy đủ các tính chất vật lý hóa học của protein như đặc tính keo, điểm đẳng điện, hiện tượng sa lắng... và cũng bị phá hủy bởi các yếu tố nhiệt độ, acid, kiềm mạnh như protein.

Khi nghiên cứu tính chất lý hóa học của enzyme người ta thấy enzyme có tất cả tính chất lý hóa học của các chất protein:

- Enzyme có phân tử lượng lớn từ 2.000 ÷ 1.000.000 Dalton.
- Đa số enzyme có dạng hình cầu. Do kích thước phân tử lớn cho nên phân tử enzyme cũng không đi qua màng bán thấm.

- Enzyme tan tốt trong nước và trong dung dịch muối loãng, các dung môi hữu cơ có cực.

- Enzyme không bền với nhiệt độ. Dưới tác dụng của nhiệt độ cao enzyme bị biến tính và mất khả năng xúc tác. Ngoài ra enzyme cũng mất khả năng hoạt động dưới tác động của các tác nhân lý hóa: acid, kiềm mạnh hay muối kim loại nặng.

Enzyme là chất xúc tác, nên nó có một số tính chất giống chất xúc tác hóa học thông thường:

- Không tham gia vào thành phần sản phẩm cuối của phản ứng và nó được giải phóng ra khỏi phản ứng ở dạng ban đầu. Enzyme không bị phân hủy trong quá trình xúc tác.

- Enzyme không thể kích thích các phản ứng trái ngược với quy luật nhiệt động học, chúng chỉ có tác dụng làm tăng nhanh các phản ứng này, mà những phản ứng này có thể xảy ra và thiếu enzyme.

- Enzyme không làm xáo trộn cân bằng của phản ứng, chúng chỉ làm tăng nhanh tốc độ phản ứng và để đạt được kết quả phản ứng.

Ngoài ra, do enzyme là chất xúc tác sinh học nên nó có một số tính chất riêng mà các chất xúc tác hóa học thông thường không có:

- Chúng có bản chất là protein.

- Hiệu lực xúc tác của phản ứng do enzyme xúc tác cao hơn so với những chất xúc tác không sinh học. Lấy vận tốc của sự phân giải H_2O_2 khi không có chất xúc tác là một đơn vị, khi có sự xúc tác của Pt thì vận tốc tăng lên 20.000 lần, khi có sự xúc tác của catalase thì vận tốc tăng lên 300 tỉ lần (Phạm Thu Cúc, 2002).

- Enzyme có tính đặc hiệu cao, tác dụng có chọn lọc trên các cơ chất. Nó chỉ tác dụng lên chất mà chúng xúc tác chuyển hóa.

- Sự điều hòa hoạt động xúc tác của enzyme là một trong những tính chất quan trọng giúp cơ thể sống thích nghi với những thay đổi của môi trường ngoài.

- Hiệu suất phản ứng cao, trong phản ứng do enzyme xúc tác, hiệu suất phản ứng hầu như 100%, không có sản phẩm phụ.

2.1.3. Danh pháp của enzyme

Tên gọi của enzyme theo hệ thống gồm 2 phần:

- Phần đầu chỉ tên cơ chất.

- Phần thứ hai chỉ kiểu phản ứng mà enzyme xúc tác và tận cùng bằng đuôi ase, hai phần cách nhau bằng dấu nối gạch ngang.

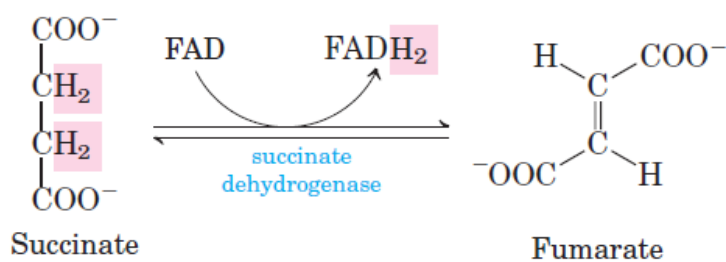
- Ví dụ: enzyme xúc tác chuyển nhóm amin là amin – transferase, hay enzyme khử nhóm CO_2 của tyrosine là tyrosine – decarboxylase.

Hiện nay có nhiều enzyme vẫn dùng tên cũ quen dùng trước đây như: amylase, pepsin, trypsin...

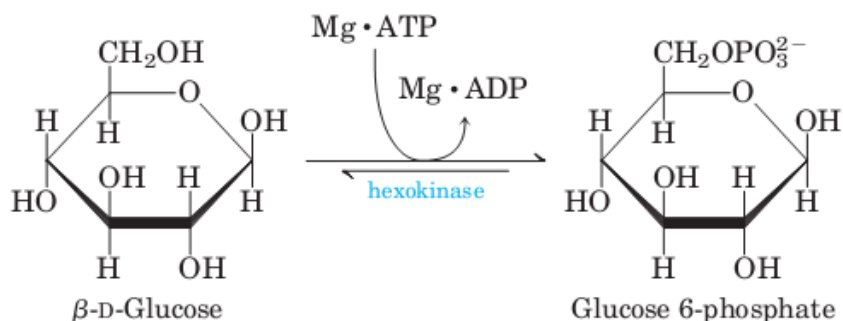
Enzyme được chia thành sáu nhóm chính theo sự tương quan với đặc tính phản ứng và xúc tác của mỗi loại enzyme. Các nhóm chính lại được chia ra thành các phụ nhóm, trong phụ nhóm lại chia ra thành phụ phụ nhóm, mỗi enzyme đều có 4 mã hiệu cho riêng mình. Ví dụ: enzyme glucose phosphotransferase có ký hiệu là EC 2.7.1.1, số thứ nhất (2) chỉ nhóm enzyme vận chuyển tranferase, số thứ hai (7) chỉ phụ nhóm vận chuyển gốc phosphate, số thứ ba (1) chỉ phụ nhóm vận chuyển gốc phosphate với chất nhận là gốc hydroxyl, số thứ tư (1) chỉ số của enzyme.

Sự phân nhóm enzyme được thực hiện như sau:

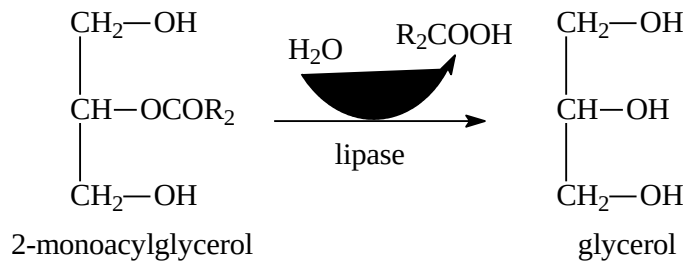
1. Enzyme oxy hóa khử (oxydoreductase): xúc tác các phản ứng oxy hóa khử hoặc có liên quan. Thuộc nhóm enzyme này ta thường gặp là dehydrogenase, oxydase, peroxydase, catalase.



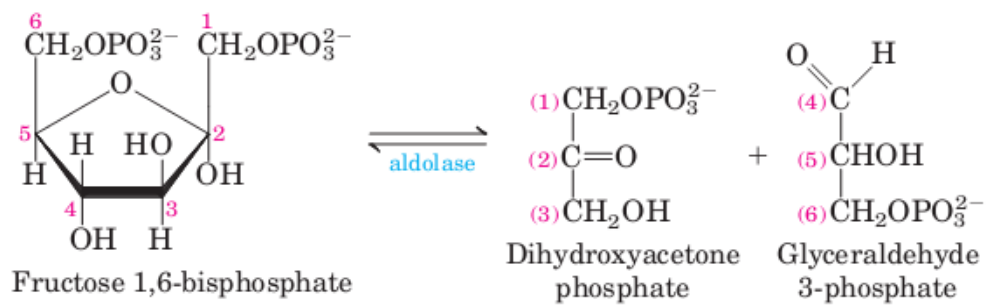
2. Enzyme vận chuyển (transferase): xúc tác vận chuyển các chất hoặc các nhóm hóa học. Ví dụ: enzyme hexokinase xúc tác vận chuyển gốc phosphate gắn vào β -D-glucose để tạo thành glucose 6-phosphate.



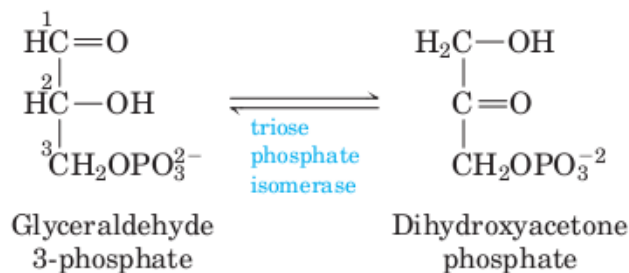
3. Enzyme thủy phân (hydrolase): xúc tác các phản ứng thủy phân hoặc tổng hợp có liên quan đến nước. Ví dụ: enzyme lipase xúc tác phản ứng thủy phân 2-monoacylglycerol tạo thành glycerol và acid béo.



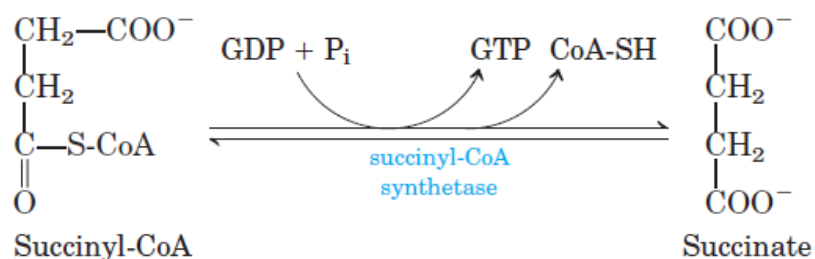
4. Enzyme liase: xúc tác các phản ứng phân giải các hợp chất hữu cơ không có sự tham gia của nước. Ví dụ: enzyme aldolase xúc tác phản ứng phân cắt fructose 1,6-bisphosphate thành dihydroxyacetone phosphate (PDA) và glyceraldehyde 3-phosphate (PGA).



5. Enzyme đồng phân hóa (isomerase): xúc tác các phản ứng chuyển dạng đồng phân này sang dạng đồng phân khác. Ví dụ: enzyme triose phosphate isomerase xúc tác phản ứng chuyển hóa Glyceraldehyde 3-phosphate thành Dihydroxyacetone phosphate.



6. Enzyme ligase (synthetase): xúc tác các phản ứng phân giải hoặc tổng hợp nên các chất có liên quan đến năng lượng của ATP. Ví dụ: enzyme succinyl-CoA synthetase xúc tác phản ứng tổng hợp succinate từ succinyl-CoA.



2.1.4. Cấu tạo hóa học của enzyme

Dựa vào thành phần cấu tạo của enzyme, người ta chia enzyme làm 2 nhóm: enzyme một cấu tử (enzyme đơn giản) và enzyme hai cấu tử (enzyme phức tạp).

Enzyme đơn giản là enzyme trong phân tử của nó chỉ được cấu tạo từ các L – acid amin.

Enzyme phức tạp được cấu tạo từ 2 phần là: protein (apoenzyme) và phần phi protein (coenzyme); các coenzyme có thể là vitamin, nucleic và kim loại (bảng 2.1).

Bảng 2.1. Một số ion kim loại là coenzyme

Ion kim loại	Enzyme
Cu^{2+}	Cytochrome oxidase
Fe^{2+} hoặc Fe^{3+}	Cytochrome oxidase, catalase, peroxidase
K^{+}	Pyruvate kinase hexokinase, glucose 6-phosphatase, pyruvate kinase
Mg^{2+}	Arginase, ribonucleotide reductase
Zn^{2+}	Carbonic anhydrase, alcohol dehydrogenase, carboxypeptidases A và B

(David L. Nelson et al., 2008)

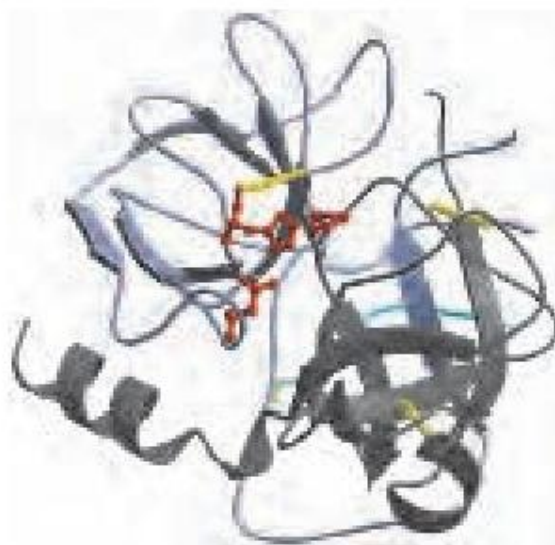
Trong quá trình xúc tác của enzyme, chỉ có một phần phân tử enzyme tham gia kết hợp đặc hiệu với cơ chất. Vùng nhỏ trực tiếp kết hợp đặc hiệu với cơ chất được gọi là trung tâm hoạt động của enzyme.

Trung tâm hoạt động của enzyme là một tập hợp của nhiều nhóm chức có hoạt tính cao tham gia hoạt động xúc tác và chúng đảm nhiệm các chức năng khác nhau. Trung tâm hoạt động của enzyme chia làm hai bộ phận theo chức năng khác nhau: “tâm tiếp xúc” gồm các nhóm trực tiếp tham gia kết hợp với cơ chất và “miền tiếp xúc” làm nhiệm vụ gắn cơ chất lên vị trí tác dụng.

Đối với enzyme một cấu tử thì trung tâm hoạt động của enzyme là tập hợp một số nhóm chức hoạt động của acid amin tham gia vào cấu tạo của enzyme, chúng là những nhóm bên của các gốc acid amin mạch polypeptide. Những acid amin này thường phân bố trên những phần khác nhau của mạch polypeptide của phân tử enzyme song nhờ có cấu tạo không gian bậc hai bậc ba của phân tử enzyme mà các nhóm này co điều kiện gần kề nhau trong không gian tạo thành trung tâm hoạt động của enzyme.

Ví dụ: theo David L. Nelson et al., (2008) chymotrypsin là enzyme một cấu tử có cấu trúc bậc ba được tạo ra trong dịch tụy tạng xúc tác phản ứng thủy phân các liên kết peptide của các acid amin vòng thơm (Trp, Phe và Tyr), phân tử của nó gồm có 245 gốc acid amin, trung tâm hoạt động của nó do gốc serine ở vị trí 195 và histidine ở vị trí 57 tạo thành (hình 2.1).

Đối với enzyme hai cấu tử: trung tâm hoạt động nằm trên phần coenzyme.



Hình 2.1. Cấu trúc bậc ba của chymotrypsin

(David L. Nelson et al., 2008)

2.1.5. Hiệu lực xúc tác và tính đặc hiệu của enzyme

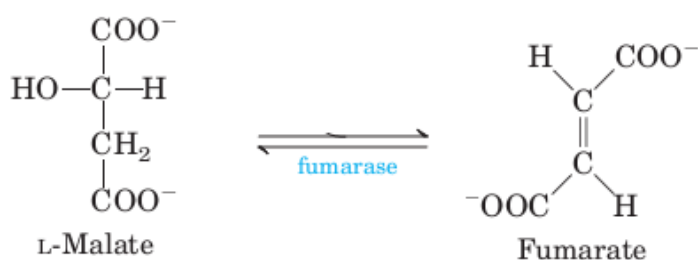
Enzyme là một chất xúc tác sinh học, có cường lực xúc tác mạnh hơn nhiều so với các chất xúc tác vô cơ. Ví dụ: 1 mol Fe^{3+} xúc tác phân ly được 10^{-6} mol H_2O_2 /phút; 1 phân tử enzyme catalase (chứa 1 nguyên tử Fe) xúc tác phân ly được $5 \cdot 10^6$ mol H_2O_2 /phút (Phạm Thu Cúc, 2002).

Enzyme khác với các chất xúc tác vô cơ vì nó có tính đặc hiệu cao. Mỗi loại enzyme tác dụng lên một kiểu liên kết hóa học nhất định trong phân tử cơ chất.

Dựa vào đặc điểm của tính đặc hiệu, ta có thể chia ra các nhóm enzyme sau:

- Đặc hiệu kiểu phản ứng: mỗi enzyme chỉ có thể xúc tác cho một trong các kiểu phản ứng chuyển hóa một chất nhất định.
- Đặc hiệu cơ chất:
 - + Enzyme có tính đặc hiệu tuyệt đối: là enzyme chỉ có thể tác dụng lên một cơ chất nhất định, ví dụ: urease chỉ xúc tác phản ứng thủy phân urê mà không tác dụng lên các dẫn xuất của nó.
 - + Enzyme có tính đặc hiệu tương đối: tác dụng lên một kiểu liên kết hóa học nhất định trong phân tử cơ chất mà không phụ thuộc vào cấu tạo các thành phần tham gia tạo liên kết đó, ví dụ: aminopeptidase có thể xúc tác thủy phân nhiều peptide.
 - + Enzyme có tính đặc hiệu nhóm: tác dụng lên một kiểu liên kết hóa học nhất định với điều kiện một trong hai phần tham gia tạo thành liên kết phải có cấu tạo xác định, ví dụ: carboxypeptidase xúc tác thủy phân liên kết peptide trong phân tử protein nằm gần nhóm carboxyl tự do.

+ Enzyme có tính đặc hiệu lập thể: cơ chất của các enzyme này là những chất hoạt quang, các enzyme nhóm này chỉ tác dụng lên những đồng phân lập thể nhất định. Ví dụ: phản ứng khử nước của L-malate để thành fumarate dưới tác dụng của enzyme fumarase chỉ xảy ra với L-malate, không xảy ra với D-malate.



2.2. CƠ CHẾ TÁC DỤNG CỦA ENZYME

2.2.1. Năng lượng hoạt hóa

Các phản ứng hóa học chỉ có thể xảy ra khi phân tử các chất tham gia phản ứng phải va chạm với nhau ở vị trí xảy ra phản ứng và phải ở trạng thái hoạt động. Muốn hoạt hóa các phân tử thì cần phải cung cấp cho chúng một lượng năng lượng nào đó đủ để đưa các phân tử đó tới trạng thái hoạt hóa. Năng lượng này gọi là năng lượng hoạt hóa.

Trong hóa học, có những hệ thống có đầy đủ những điều kiện nhiệt động học cho phép phản ứng tự động xảy ra nhưng phản ứng vẫn không xảy ra được. Muốn cho phản ứng xảy ra được thì trước hết phải cung cấp năng lượng từ ngoài vào cho hệ thống các chất tham gia phản ứng để tăng nội năng hoặc động năng của các phân tử trong hệ thống đó. Năng lượng đó gọi là năng lượng hoạt hóa (E_a) của phản ứng hóa học.

Trong các phản ứng hóa học, nội năng của các phân tử tham gia phản ứng được tăng lên là do chúng hấp thụ năng lượng bức xạ. Nội năng của các phân tử tham gia phản ứng cũng được tăng lên khi chúng va chạm với các phân tử hay nguyên tử đã được hoạt hóa và nhận năng lượng từ những phân tử hay nguyên tử đó chuyển sang.

Động năng của các phân tử tăng lên theo nhiệt độ, do đó người ta có thể hoạt hóa các phản ứng hóa học bằng cách tăng nhiệt độ. Chính vì thế mà thường phải đun nóng hỗn hợp phản ứng để mở đầu cho phản ứng xảy ra.

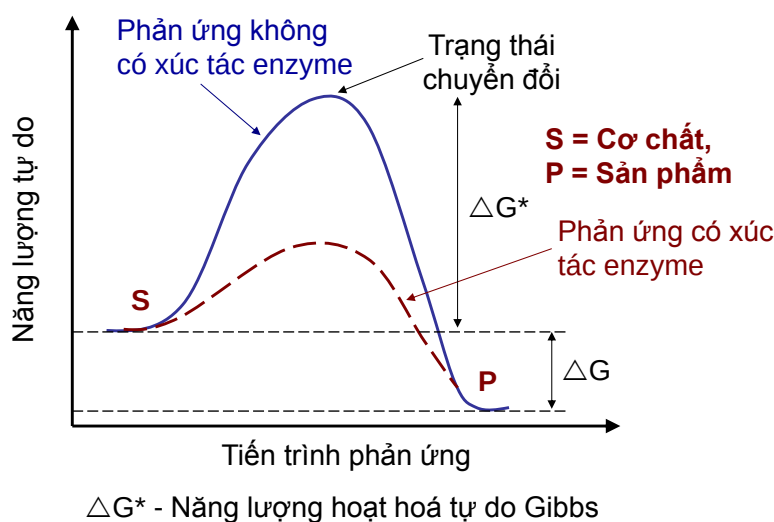
Khi trộn khí H_2 và O_2 với tỷ lệ thích hợp và để ở nhiệt độ phòng thì phản ứng không xảy ra được. Nhưng nếu ta cho một tia lửa điện đi qua thì ngay lập tức phản ứng phát sinh ra và H_2O được tạo thành. Trong trường hợp này chính tia lửa điện đã cung cấp thêm cho phản ứng một năng lượng đủ để hoạt hóa phản ứng.

Tóm lại năng lượng hoạt hóa là năng lượng cần thiết để tăng năng lượng của các phân tử trong hệ thống phản ứng làm cho các phân tử này ở vào trạng thái hoạt động sẵn sàng tham gia phản ứng. Nói cách khác năng lượng hoạt hóa là năng lượng cần thiết phải cung cấp cho hệ thống các chất phản ứng để thúc đẩy phản ứng xảy ra.

Trong các phản ứng có enzyme, nhờ có sự hình thành phức hợp enzyme – cơ chất nên năng lượng hoạt hóa được giảm nhỏ. Vì thế phản ứng xảy ra dễ dàng và nhanh hơn trong trường hợp không có enzyme xúc tác.

Theo hình 2.2 ta thấy: trong các phản ứng có enzyme hoặc không có enzyme, để đạt được trạng thái chuyển tiếp các phân tử của những chất tham gia phản ứng được hoạt hóa để có được năng lượng dự trữ cao hơn, chỉ sau đó chúng có thể chịu sự chuyển hóa thành sản phẩm phản ứng, nhưng E_a trong trường hợp có enzyme xúc tác thấp hơn.

Ví dụ: trong phản ứng phân hủy H_2O_2 thành O_2 và H_2O nếu không có chất xúc tác thì năng lượng hoạt hóa là 18 Kcal/mol, nếu có chất xúc tác là enzyme catalase thì năng lượng hoạt hóa chỉ là 5,5 Kcal/mol (Phạm Thu Cúc, 2002).



Hình 2.2. Biến dạng năng lượng của phản ứng

(Phạm Thu Cúc, 2002)

2.2.2. Cơ chế tác dụng của enzyme

Trong các phản ứng có enzyme làm chất xúc tác, sự hoạt hóa của cơ chất được thực hiện nhờ sự tạo thành các phức hợp trung gian enzyme – cơ chất.

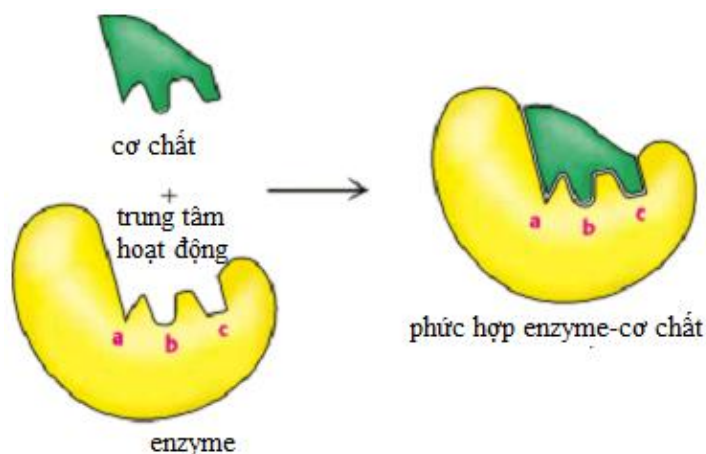
Sự tạo thành và chuyển biến của các hợp chất trung gian enzyme – cơ chất xảy ra qua 3 bước:



– Enzyme kết hợp với cơ chất tạo nên phức hợp enzyme – cơ chất, giai đoạn này của phản ứng xảy ra rất nhanh.

– Tiếp theo sự chuyển biến của các phân tử cơ chất dẫn tới làm phá vỡ các mối liên kết đồng hóa trị làm cho cơ chất trở lên hoạt động, nhờ đó tham gia vào phản ứng dễ dàng.

- Cuối cùng là giai đoạn hình thành sản phẩm của phản ứng và giải phóng enzyme.

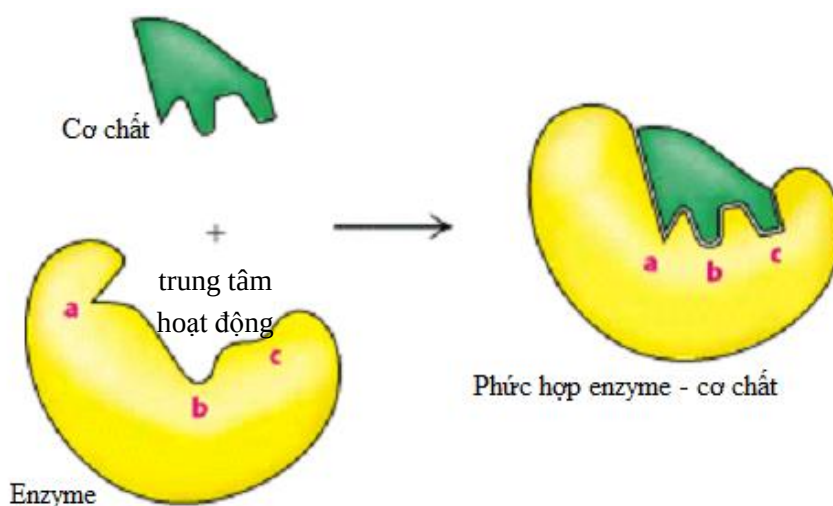


Hình 2.3. Sơ đồ minh họa thuyết chìa khóa - ổ khóa” của Fise

(Jeremy M. Berg et al., 2007)

Điều kiện để enzyme tác dụng được với cơ chất là trung tâm hoạt động của enzyme có cấu trúc tương ứng với dạng cấu trúc của cơ chất. Theo Fise thì sự tương ứng này có sẵn trong phân tử enzyme, khi kết hợp với cơ chất thì phải vừa khít giống như chìa khóa với ổ khóa (hình 2.3).

Còn theo “thuyết tiếp xúc cảm ứng” của Kosland (hình 2.4) thì trong quá trình tác dụng giữa enzyme và cơ chất tạo nên phức hợp enzyme – cơ chất xảy ra sự tương tác cảm ứng về cấu trúc không gian giữa cơ chất và phân tử enzyme ở vị trí trung tâm hoạt động, tạo điều kiện cho sự tiếp xúc định hướng chính xác của các nhóm chức tham gia vào hoạt động xúc tác của enzyme, trung tâm hoạt động của enzyme mới thực sự được hình thành, tạo điều kiện cần thiết để thực hiện hoạt động xúc tác của enzyme.



Hình 2.4. Sơ đồ minh họa thuyết “tiếp xúc cảm ứng” của Kosland

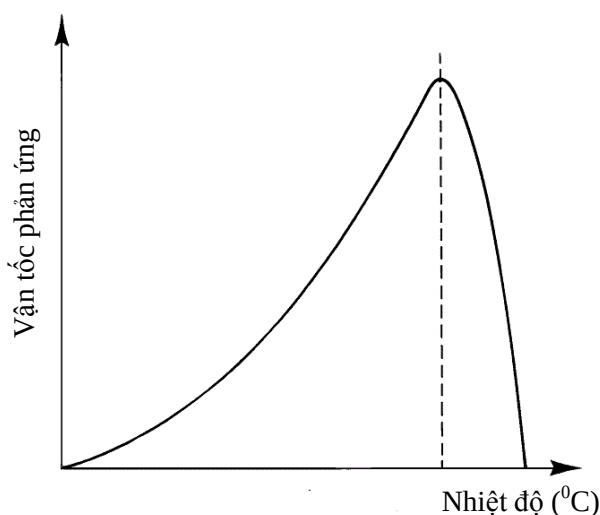
(Jeremy M. Berg et al., 2007)

2.3. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT ĐỘNG CỦA ENZYME

2.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Cũng như các phản ứng hóa học thông thường, vận tốc phản ứng enzyme tăng khi nhiệt độ tăng. Tuy nhiên do enzyme có bản chất là protein nên nó kém bền đối với nhiệt độ, đa số enzyme bị mất hoạt tính ở nhiệt độ trên 70°C . Trong khoảng nhiệt độ mà enzyme có thể tồn tại, vận tốc phản ứng tăng từ $1,4 \div 2$ lần khi nhiệt độ tăng 10°C . Vậy trong trường hợp phản ứng của enzyme khi tăng nhiệt độ một mặt làm vận tốc phản ứng tăng theo quy luật thông thường, mặt khác khi tăng nhiệt độ đến mức nào đó thì vận tốc sẽ bị giảm vì enzyme bị biến tính bởi nhiệt độ. Nếu nhiệt độ tăng cao thì enzyme sẽ bị vô hoạt hoàn toàn. Đường biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng của enzyme có dạng như ở hình 2.5.

Nhiệt độ ứng với vận tốc phản ứng enzyme cực đại gọi là nhiệt độ tối thích của enzyme. Mỗi enzyme có một nhiệt độ tối thích khác nhau phụ thuộc vào: nguồn gốc enzyme, thời gian xúc tác, nồng độ enzyme, pH môi trường và nồng độ cơ chất. Nhiệt độ tối thích của đa số enzyme có nguồn gốc động vật nằm trong khoảng $40 \div 50^{\circ}\text{C}$, còn của enzyme có nguồn gốc thực vật trong khoảng $50 \div 60^{\circ}\text{C}$ (Phạm Thu Cúc, 2002).

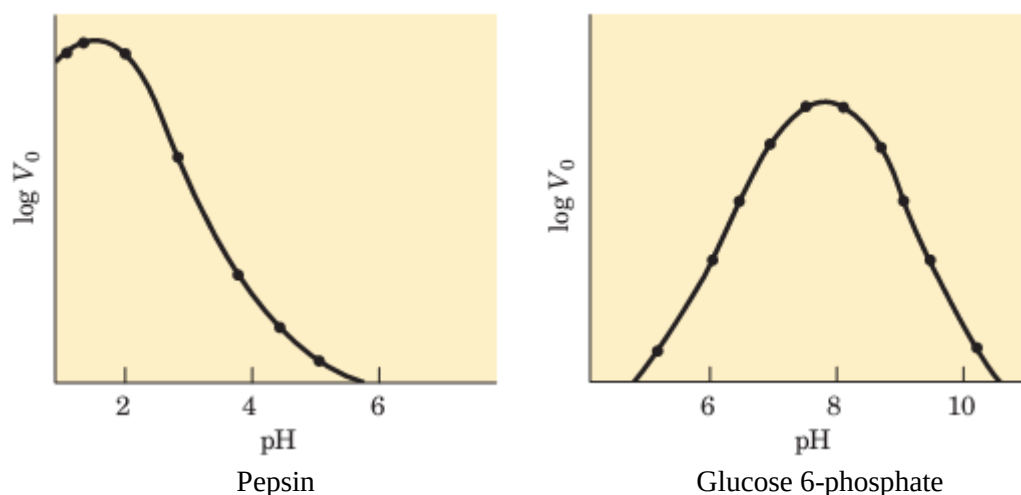


Hình 2.5. Dạng chung của đường biểu diễn sự phụ thuộc vận tốc phản ứng enzyme vào nhiệt độ

(Phạm Thu Cúc, 2002)

2.3.2. Ảnh hưởng của độ pH

Enzyme rất nhạy cảm đối với sự thay đổi pH, mỗi enzyme chỉ hoạt động mạnh nhất ở một vùng pH xác định gọi là pH tối thích. pH tối thích của đa số enzyme nằm trong vùng acid yếu, kiềm yếu hoặc trung tính; chỉ có một số ít enzyme có pH tối thích nằm trong vùng acid mạnh hay kiềm mạnh. Ví dụ: pH tối thích pepsin là khoảng 1,6; còn pH tối thích của glucose 6-phosphatase là khoảng 7,8 (hình 2.6).



Hình 2.6: Ảnh hưởng của pH tới độ hoạt động của pepsin và glucose 6-phosphatase

(David L. Nelson et al., 2008)

pH tối thích của mỗi enzyme không cố định, có thể thay đổi tùy theo: nguồn gốc enzyme, tính chất và nồng độ của cơ chất, thời gian xúc tác, nhiệt độ và tính chất của dung dịch đệm.

Bảng 2.2. pH tối thích của một vài enzyme

Enzyme	Nguồn gốc	Cơ chất tác dụng	pH tối thích
Papain	Trái cây nhiệt đới	Protein	7 ÷ 8
Lipase	Vi sinh vật	Dầu olive	5 ÷ 8
α -Glucosidase	Vi sinh vật	Maltose	6,6
β -Amylase	Malt	Tinh bột	5,2
β -Fructofuranosidase	Cà chua	Saccharose	4,5
Pectin lyase	Vi sinh vật	Acid pectic	9,0 ÷ 9,2
Pepsin	Bào tử	Protein	2
Chymotrypsin	Tuyến tụy	Protein	7,8
Xanthine oxidase	Sữa	Xanthine	8,3

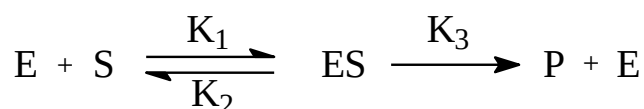
(H. D. Belitz et al., 2009)

Ảnh hưởng của pH môi trường đến vận tốc phản ứng enzyme có liên quan đến sự thay đổi trạng thái ion hóa của enzyme và của cơ chất, ảnh hưởng tới tính bền của enzyme. Trung tâm hoạt động của enzyme được hình thành từ những nhóm chức có khả năng ion hóa, thay đổi pH môi trường sẽ làm ảnh hưởng đến khả năng ion hóa của chúng, vì thế sẽ ảnh hưởng đến khả năng kết hợp của enzyme và cơ chất.

Thông qua nghiên cứu sự phụ thuộc vận tốc phản ứng của enzyme và pH môi trường có thể xác định được nhóm chức nào của phân tử enzyme đã tham gia quá trình xúc tác. Vì các nhóm chức của trung tâm hoạt động của enzyme chỉ có thể kết hợp với cơ chất khi ở trạng thái ion hóa thích hợp nhất định.

2.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ cơ chất

Ta xét phương trình Mischaelis – Menten được hoàn thiện bởi Holden và Briggx:



$$V = V_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_m}$$

$$K_m = \frac{K_2 + K_3}{K_1}$$

Trong đó:

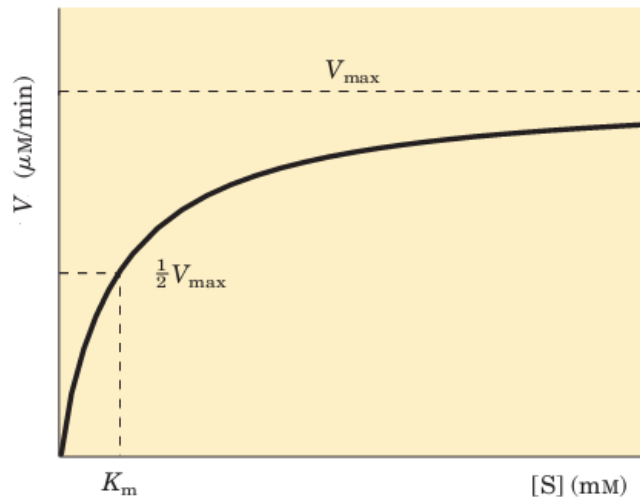
- K_m là hằng số Mischaelis và đặc trưng cho mỗi enzyme. K_m đặc trưng cho ái lực của enzyme với cơ chất, K_m có giá trị càng nhỏ thì ái lực của enzyme với cơ chất càng lớn, nghĩa là vận tốc phản ứng enzyme càng lớn.

- K_1 : hằng số tốc độ phản ứng tạo thành phức hợp enzyme-cơ chất.
- K_2 : hằng số tốc độ phản ứng phân ly phức hợp enzyme-cơ chất thành các chất ban đầu.
- K_3 : hằng số vận tốc phản ứng phân ly phức hợp enzyme-cơ chất thành sản phẩm.
- $[S]$ là nồng độ cơ chất.
- V : vận tốc phản ứng.
- $V_{\max}$: vận tốc phản ứng cực đại.

Từ phương trình ta thấy:

- Nếu nồng độ cơ chất rất nhỏ so với K_m thì $V = V_{\max} \cdot [S] / K_m$.
- Nếu K_m rất nhỏ so với nồng độ cơ chất thì $V = V_{\max}$: vận tốc phản ứng đạt cực đại.
- Nếu nồng độ cơ chất bằng K_m thì $V = V_{\max} / 2$.

Qua đồ thị hình 2.7 ta thấy khi tăng nồng độ cơ chất, vận tốc phản ứng tăng. Khi tăng nồng độ cơ chất đến giá trị xác định nào đó thì vận tốc phản ứng đạt giá trị cực đại, nếu ta tiếp tục tăng nồng độ cơ chất thì vận tốc cũng không tăng nữa.

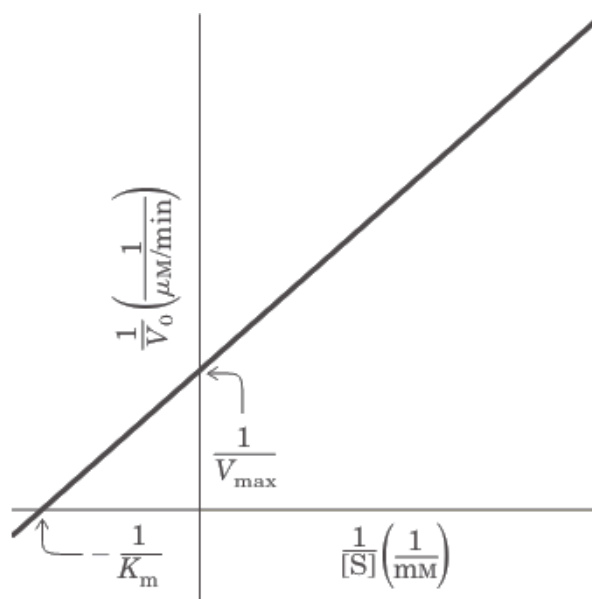


Hình 2.7. Dạng chung của đường biểu diễn sự phụ thuộc vận tốc phản ứng enzyme vào nồng độ cơ chất

(David L. Nelson et al., 2008)

Phương trình Michaelis – Menten có thể viết dưới dạng phương trình đường thẳng theo đề nghị của Lineweaver và Burk. Đường biểu diễn có dạng như hình 2.8, qua đó ta có thể xác định được K_m và V_{max} .

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}}$$



Hình 2.8. Đường biểu diễn tuyến tính sự phụ thuộc vận tốc phản ứng enzyme vào nồng độ cơ chất

(David L. Nelson et al., 2008)

2.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ enzyme

Khi có đầy đủ cơ chất thì vận tốc của phản ứng enzyme tỷ lệ thuận với nồng độ enzyme.

$$V = K \cdot [E]$$

Với V là vận tốc phản ứng, [E] là nồng độ enzyme, K là hằng số vận tốc.

Nồng độ của enzyme càng lớn bao nhiêu thì lượng cơ chất bị biến đổi càng nhiều bấy nhiêu.

Cũng có trường hợp khi nồng độ enzyme quá lớn vận tốc phản ứng chậm.

2.3.5. Ảnh hưởng của chất hoạt hóa

Chất hoạt hóa là những chất có tác dụng làm cho enzyme từ trạng thái không hoạt động trở thành hoạt động, từ hoạt động yếu trở thành hoạt động mạnh hơn.

Các chất hoạt hóa thường có bản chất hóa học rất khác nhau, chúng có thể là:

- Các chất hữu cơ phức tạp làm nhiệm vụ chuyển nhóm, chuyển gốc hóa học, ví dụ: NAD, NADP, ADP...
- Những chất có khả năng phá vỡ một số liên kết trong phân tử proenzyme kết quả là phục hồi những nhóm chất hoạt động của trung tâm hoạt động enzyme, ví dụ: enteropeptidase hoạt hóa trypsinogen thành trypsin.
- Những chất có khả năng phá vỡ một số liên kết trong phân tử proenzyme làm loại bỏ một vài đoạn peptide, tạo điều kiện cho các nhóm chức xích lại gần nhau để hình thành trung tâm hoạt động.
- Ngoài ra một số cation kim loại có bán kính từ 0,34 – 1,65 Å (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- ...). Trong quá trình hoạt hóa, các ion kim loại có thể tham gia tạo thành trung tâm hoạt động, làm cầu nối giữa enzyme và cơ chất, hoặc nó làm nhiệm vụ ổn định cấu trúc không gian cần cho sự xúc tác của enzyme.

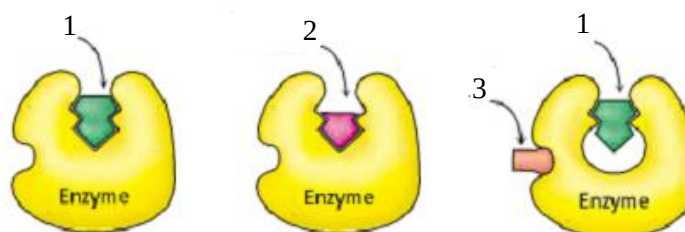
2.3.6. Ảnh hưởng của chất kìm hãm

Chất kìm hãm là chất có khả năng làm yếu hoặc làm chấm dứt hoàn toàn tác dụng của enzyme. Các chất kìm hãm có thể là các ion kim loại, các anion, các hợp chất hữu cơ có phân tử nhỏ hoặc protein.

Các chất kìm hãm có khả năng kìm hãm thuận nghịch hoặc không thuận nghịch. Trong kìm hãm thuận nghịch ta có thể phân biệt hai dạng kìm hãm cạnh tranh và không cạnh tranh.

- Kìm hãm cạnh tranh: xảy ra khi enzyme thiếu tính đặc hiệu tuyệt đối, trong trường hợp này chất kìm hãm có cấu tạo tương tự cơ chất thật, nó kết hợp với enzyme tại trung tâm hoạt động của enzyme, do đó có sự cạnh tranh giữa chất kìm hãm với cơ chất trong việc kết hợp với enzyme (hình 2.9).

– Chất kìm hãm không cạnh tranh: chất kìm hãm không cạnh tranh kết hợp với enzyme ở vị trí khác với trung tâm hoạt động, làm thay đổi cấu trúc không gian của phân tử enzyme (trung tâm hoạt động) làm giảm khả năng liên kết của enzyme với cơ chất, dẫn đến giảm tốc độ phản ứng (hình 2.9).



Hình 2.9: Cơ chế hoạt động của chất kìm hãm

1: cơ chất; 2: chất kìm hãm cạnh tranh; 3: chất kìm hãm không cạnh tranh.

(Jeremy M. Berg et al., 2007)

Có nhiều chất ức chế enzyme, tuy nhiên số loại chất ức chế có thể dùng trong thực phẩm để kiểm soát hay khóa lại sự hoạt động của enzyme rất hạn chế do mùi, vị, vấn đề độc tính và tính khả thi về kinh tế. Phương pháp sử dụng thường nhất là nhiệt, biến đổi pH, SO_2 .

2.4. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ENZYME

2.4.1. Phương pháp xác định độ hoạt động của enzyme

Độ hoạt động của enzyme là lượng enzyme được tính bằng số đơn vị qui ước có trong một lượng xác định (đơn vị trọng lượng hoặc cơ thể) chế phẩm enzyme.

Khi nghiên cứu enzyme, lượng enzyme thường định lượng gián tiếp thông qua xác định lượng cơ chất mất đi hoặc lượng sản phẩm tạo thành trong phản ứng ở điều kiện tiêu chuẩn đặc trưng cho enzyme được nghiên cứu. Tuy nhiên, vận tốc phản ứng enzyme thường giảm theo thời gian và phụ thuộc vào nhiều yếu tố nên khó có thể thu được kết quả chính xác (Phạm Thu Cúc, 2002).

Đơn vị hoạt động của enzyme (ký hiệu là UI) là lượng enzyme có khả năng xúc tác làm chuyển hóa một micromole cơ chất trong một phút ở điều kiện tiêu chuẩn.

Một đơn vị mới của hoạt động enzyme được bắt đầu sử dụng năm 1973 với tên gọi là Katal (Kat), tương ứng với lượng chất xúc tác có thể làm chuyển hóa 1 mol cơ chất thành sản phẩm trong một giây. Đơn vị hoạt động enzyme quốc tế có quan hệ với đơn vị Katal như sau:

- 1 Kat 6.10^7 UI.
- 1 UI = 1/60 μ Kat.

Trong nghiên cứu enzyme, đặc biệt trong quá trình tách và làm thuần khiết enzyme ngoài độ hoạt động chung thường xác định độ hoạt động riêng là độ hoạt động tính ứng với 1 mg protein enzyme. Độ hoạt động riêng cho phép đánh giá mức độ thuần khiết của phẩm vật enzyme.

Trong trường hợp biết trọng lượng phân tử enzyme còn xác định được độ hoạt động phân tử. Độ hoạt động này cho biết rõ phân tử cơ chất bị chuyển hóa bởi một phân tử enzyme ở điều kiện tiêu chuẩn trong một phút mà nó không cho ta khái niệm về độ thuần khiết của chế phẩm enzyme.

Xác định hoạt độ của enzyme bằng cách xác định lượng cơ chất mất đi hoặc lượng sản phẩm tạo thành ở điều kiện tiêu chuẩn; mà vận tốc phản ứng của enzyme thường giảm theo thời gian và phụ thuộc vào nhiều yếu tố cho nên để thu kết quả chính xác cần xác định vận tốc ban đầu khi phản ứng bậc không.

Ta có thể xác định lượng các chất mất đi hoặc tạo thành bằng các phương pháp hóa học, quang phổ, sắc ký, điện di cực phổ, so màu.... Trong đó, phương pháp quang phổ và so màu là hai phương pháp phổ biến cho phép đạt kết quả chính xác, tiết kiệm thời gian, lượng enzyme cần thiết và hóa chất dùng trong phân tích.

2.4.2. Phương pháp tách và làm sạch enzyme

Trong bất kỳ cơ thể sống đều có mặt của nhiều enzyme khác nhau. Enzyme có mặt trong các cấu trúc khác nhau của tế bào như: nhân, ti thể, màng tế bào, ribosome, lysosome....trong chất nguyên sinh, trong các dịch của mô. Bất kỳ một mô nào của cơ thể động vật, thực vật cũng có thể dùng làm nguyên liệu để chiết tách enzyme.

Enzyme có bản chất là protein nên việc tách và chiết enzyme cũng giống như tách và chiết protein. Tuy nhiên, cũng có những phương pháp chủ yếu dùng để tách chiết enzyme.

Thực hiện việc tách enzyme ra khỏi tế bào cần phải phá hủy cấu trúc của tế bào chứa chúng. Có thể sử dụng nhiều phương pháp cơ học như: nghiền với cát, bột thủy tinh; sử dụng dung môi hữu cơ hay sóng siêu âm. Sau đó, enzyme được chiết với nước, dung dịch muối trung tính loãng.

Để loại bỏ tạp chất trong dịch tách enzyme cần phối hợp dùng nhiều biện pháp. Loại bỏ protein không hoạt động và các chất có phân tử lượng cao có thể dùng phương pháp làm biến tính chọn lọc nhờ tác dụng của nhiệt độ hoặc pH môi trường; phương pháp kết tủa phân đoạn bằng dung môi hữu cơ hay bằng muối trung tính, sắc ký, điện di. Loại bỏ muối và các chất có phân tử lượng thấp có thể dùng phương pháp thẩm tích, lọc gel.

Ngoài ra, enzyme còn điều chế bằng phương pháp hấp phụ. Phương pháp này dựa trên khả năng enzyme được hấp phụ trên bề mặt của một số chất hấp phụ (hydroxyt alumin, hydroxiapatit, cao lanh, than hoạt tính,...). Sau khi trộn dung dịch hấp phụ với dung dịch enzyme, enzyme sẽ hấp phụ và ở trên chất hấp phụ, các tạp chất vẫn còn lại trong dung dịch ban đầu.

Enzyme được hòa rút ra khỏi chất hấp phụ bằng dung dịch phosphate natri có pH xác định hoặc bằng dung dịch amoniac.

Phương pháp hấp phụ dùng để chiết xuất và tinh chế enzyme ngày nay đã được cải thiện nhiều và thu được kết quả rất tốt. Một trong những cải tiến tốt nhất của phương pháp hấp phụ dùng để chiết xuất và tinh chế enzyme là phương pháp sử dụng cột. Phương pháp này sử dụng chất hấp phụ là chất mà enzyme sẽ tương tác trong quá trình xúc tác enzyme; kết quả chỉ có enzyme bị giữ lại trên cột, còn tất cả những chất khác đều bị đi ra ngoài khỏi cột cùng với dung dịch. Quá trình thường được tiến hành ở 0°C. Sau đó, enzyme được chiết bằng các dung môi thích hợp.

Phương pháp tách và làm sạch enzyme bằng phương pháp lọc gel Sephadex là phương pháp có nhiều triển vọng. Phương pháp này dựa vào sự khác biệt về kích thước, hình dạng và phân tử lượng của các chất có trong hỗn hợp.

Cho đến nay chưa có phương pháp chung cho việc tách và làm sạch enzyme. Khi cần tách và làm sạch enzyme nào đó cần biết lựa chọn và phối hợp nhiều phương pháp với nhau để xây dựng một hệ thống phương pháp phù hợp và tốt nhất.

Enzyme dễ bị mất hoạt tính dưới tác dụng của các tác nhân gây biến tính, dễ dàng bị biến tính khi bảo quản. Do đó, khi nghiên cứu cần giữ enzyme ở dạng khô hay dung dịch đặc ở điều kiện nhiệt độ thấp, pH cố định, không có mặt của các chất làm giảm hoạt tính; cần tiến hành thí nghiệm nhanh.

2.5. CÁC PHẢN ỨNG CỦA ENZYME TRONG SẢN XUẤT THỰC PHẨM

2.5.1. Phản ứng thủy phân

Phản ứng thủy phân là phản ứng phổ biến và quan trọng trong bảo quản và sản xuất thực phẩm. Phản ứng thủy phân có thể làm chất lượng của sản phẩm thực phẩm giảm đi, nhưng mặt khác phản ứng thủy phân cũng có thể làm tăng thêm phẩm chất cho sản phẩm. Qua phản ứng thủy phân, không những chỉ các tính chất cảm quan mà các tính chất hóa học của sản phẩm cũng bị thay đổi.

Trong sản xuất thực phẩm, phản ứng thủy phân đóng vai trò rất quan trọng. Để giảm bớt hư hỏng của thực phẩm, cần phải ngăn ngừa phản ứng thủy phân xảy ra, ví dụ: quá trình bảo quản các sản phẩm có hàm lượng lipid cao cần ngăn ngừa phản ứng thủy phân. Trái lại nếu phản ứng thủy phân là có lợi thì cần tạo điều kiện cho phản ứng xảy ra tốt nhất, trường hợp đường hóa tinh bột trong sản xuất rượu, bia và đường maltose.

Khi sử dụng enzyme để thủy phân có một số ưu nhược điểm sau:

- Do enzyme có tính đặc hiệu cao nên không tạo thành sản phẩm phụ, dịch thủy phân thu được có độ thuần khiết cao.
- Đa số phản ứng thủy phân bởi enzyme xảy ra ở điều kiện nhiệt độ thấp và pH trung tính.

- Khi thủy phân bằng enzyme còn cho phép điều chỉnh được thành phần hóa học của sản phẩm, do đó làm tăng giá trị sản phẩm.
- Enzyme thủy phân có thể hoạt động trong điều kiện nồng độ cơ chất cao.
- Trong một số trường hợp thời gian thủy phân bằng enzyme bị kéo dài hơn so với sử dụng acid.
- Muốn có hiệu suất cao và chất lượng sản phẩm tốt thì cần phải có chế phẩm enzyme tinh khiết.
- Dịch thủy phân bởi enzyme thường khó lọc hơn khi thủy phân bằng acid.

Các lĩnh vực chế biến thực phẩm sử dụng phản ứng thủy phân của enzyme:

- Trong sản xuất rượu, bia: nguồn nguyên liệu ban đầu là tinh bột nên cần sử dụng enzyme hệ amylase để thủy phân tinh bột thành các đường đơn giản, là nguyên liệu của quá trình lên men tạo rượu.
- Trong sản xuất nước mắm và nước tương truyền thống hệ enzyme protease được sử dụng để thủy phân protein thành peptide và các acid amin.
- Trong sản xuất nước quả và rượu vang sử dụng enzyme pectinase để tăng hiệu suất của quá trình ép lấy dịch và làm trong sản phẩm (Owen R. Fennema, 1996).
- Trong sản xuất các sản phẩm của sữa thì enzyme rennet được sử dụng để sản xuất phomat, enzyme lactase được sử dụng để giúp cho sản phẩm sữa dễ tiêu hóa (Owen R. Fennema, 1996).
- Trong công nghệ sản xuất bánh mì, một loạt các enzyme amylase, protease, lipase, xylanase được sử dụng để cải thiện cấu trúc, thể tích, màu sắc và hương vị của bánh mì ((Jeremy M. Berg *et al.*, 2007).

2.5.2. Phản ứng oxy hóa khử

Trong chế biến thực phẩm, nhiều quá trình oxy hóa khử sinh học giúp cho sản phẩm tăng giá trị cảm quan (màu sắc, hương thơm và vị) và tiêu dùng. Ví dụ: trong sản xuất trà, nhờ sử dụng hệ enzyme polyphenoloxylase với nhiều mức độ hoạt động mà có thể tạo thành nhiều sản phẩm trà khác nhau: trà xanh, trà đen, trà đỏ... có hương vị và màu nước khác nhau.

Trong các quá trình lên men thực phẩm bởi vi sinh vật, các vi sinh vật sử dụng các phản ứng oxy hóa khử để tạo ra năng lượng giúp chúng sinh trưởng và phát triển, nhờ thế mà tạo được các sản phẩm mong muốn từ nguyên liệu ban đầu. Ứng dụng này được sử dụng trong sản xuất rượu, bia, bột ngọt...

Mặt khác nhiều phản ứng oxy hóa khử sinh học lại làm giảm phẩm chất của thực phẩm: mất vitamin C do tác dụng của enzyme ascorbate oxydase, ôi hóa dầu mỡ do enzyme lipoxydase, tôm bị đen do enzyme polyphenol oxydase...

CÂU HỎI ÔN TẬP

Phần tự luận

1. Trình bày tính chất của enzyme.
2. Trình bày cách phân loại enzyme theo cấu tạo và tính đặc hiệu.
3. Trình bày cơ chế tác dụng của enzyme.
4. Phân tích các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của enzyme.
5. Trình bày ưu và nhược điểm của phản ứng thủy phân bằng enzyme.

Phần trắc nghiệm

1. Tốc độ của phản ứng enzyme thường rất nhanh nên khi phản ứng tiến hành thì :
A. Nồng độ sản phẩm và cơ chất sẽ giảm xuống nhanh.
B. Nồng độ sản phẩm và cơ chất sẽ tăng lên.
C. Nồng độ sản phẩm tăng, nồng độ cơ chất giảm.
D. Nồng độ sản phẩm giảm, nồng độ cơ chất tăng.
2. Enzyme nào có khả năng chuyển nhóm chức trong phân tử tạo thành các đồng phân:
A. Ligase. C. Isomerase.
B. Transferase. D. Lyase.
3. Carboxylpeptidase có khả năng thủy phân các liên kết peptide nằm kế nhóm carboxyl ($-\text{COOH}$) tự do. Nó là dạng enzyme có tính:
A. Đặc hiệu kiểu phản ứng. C. Đặc hiệu tuyệt đối.
B. Đặc hiệu của nhóm. D. Đặc hiệu tương đối.
4. Đơn vị hoạt động của enzyme là UI, là lượng enzyme có khả năng xúc tác làm chuyển hóa được..... sau một phút ở điều kiện tiêu chuẩn.
A. 1 micromol cơ chất.
B. 1 milimol chất hoạt hóa.
C. 1 milimol cơ chất.
D. 1 micromol chất hoạt hóa.
5. Yếu tố nào trong các yếu tố sau không ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng enzyme:
A. Nồng độ cơ chất.
B. Nồng độ enzyme.
C. Nhiệt độ.

- D. Thời gian phản ứng.
6. Khẳng định nào sau đây đúng:
- A. Nhiệt độ tối hạn là nhiệt độ mà enzyme có hoạt tính xúc tác cực đại.
 - B. Tốc độ phản ứng enzyme chỉ có thể tăng lên ở giới hạn nhiệt độ nào đó khi mà protein chưa bị phá vỡ cấu trúc.
 - C. Ở nhiệt độ dưới 0°C , hoạt động của enzyme bị giảm và không thể tăng lên khi đưa về nhiệt độ bình thường.
 - D. Nhiệt độ có ảnh hưởng nhưng không lớn đến tốc độ phản ứng của enzyme.
7. Chọn câu đúng
- A. Enzym chỉ được tổng hợp bằng con đường sinh học.
 - B. Enzym chỉ được tổng hợp bằng con đường hóa học.
 - C. Enzym được tổng hợp bằng con đường sinh học và hóa học.
 - D. Không thể tổng hợp được enzym.
8. Phản ứng khi có enzyme tham gia sẽ xảy ra theo 3 giai đoạn: tạo phức hợp ES, phức hợp ES được tách ra và cuối cùng là E được giải phóng và hoạt động tự do. Hiện tượng này được xem xét trên cơ sở nào sau đây:
- A. Trên cơ sở trong phản ứng chỉ có một cơ chất duy nhất.
 - B. Trên cơ sở trong phản ứng có hai cơ chất.
 - C. Trên cơ sở trong phản ứng có ba cơ chất.
 - D. Số cơ chất tùy ý.
9. Chọn câu sai:
- A. Hydrolase là loại nhóm enzyme tác động lên phản ứng thủy phân.
 - B. Ligase là loại nhóm enzyme tác động lên phản ứng phân cắt.
 - C. Isomerase là loại enzyme có khả năng chuyển nhóm chức tạo đồng phân.
 - D. Oxydoreductase là loại enzyme tác động lên phản ứng oxy hóa khử.
10. Phản ứng $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ được xúc tác bởi enzyme:
- A. Peroxydase.
 - B. Catalase.
 - C. Oxydase.
 - D. Dehydrogenase.

Chương 3. VITAMIN

Vitamin là những hợp chất hữu cơ khác nhau, chúng tham gia vào cấu tạo của enzyme dưới dạng coenzyme. Sự trao đổi chất tiến hành có hiệu quả nhất khi mức vitamin trong cơ thể đầy đủ. Khi thiếu vitamin sẽ dẫn đến phá hủy hoạt động của enzyme và do đó làm hỗn loạn sự trao đổi chất. Giá trị sinh lý và vai trò của vitamin trong cơ thể rất phức tạp. Mỗi vitamin có một vai trò nhất định trong cơ thể: vitamin D tham gia vào hình thành xương, vitamin A trong sự phát triển biểu mô, vitamin C trong việc phát triển mô liên kết, vitamin B₁₂ và acid folic trong việc tạo máu...

3.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ VITAMIN

3.1.1. Khái niệm

Từ lâu người ta đã biết rằng trong thực phẩm gồm các chất dinh dưỡng: protein, glucid, lipid và một số khoáng chất. Sau đó người ta lại thấy một số bệnh gây ra do sự thiếu một số chất nào đó trong thức ăn. Năm 1880, Nikolai Ivanovich Lunin thực hiện nghiên cứu nuôi chuột bằng sữa nhân tạo thành phần gồm có protein, lipid, glucid và chất khoáng. Ông thấy chuột nuôi bằng sữa này đều chậm lớn và sau đó thì chết. Ông kết luận rằng trong thức ăn ngoài những chất dinh dưỡng đã biết (protein, lipid, glucid và chất khoáng) thì vẫn còn một số chất nữa mà ta chưa biết.

Năm 1897, bác sĩ Christiaan Eijkman cho rằng bệnh beriberi có nguyên nhân là do ăn gạo xát kỹ, ông đã điều trị được bệnh beriberi trên gà con bằng cách cho ăn cám. Từ những báo cáo của Christiaan Eijkman, Casimir Funk tiến hành nghiên cứu những chất “bí ẩn” trong cám gạo. Năm 1912, ông đã tách được từ cám một chất có chứa nhóm amin nên ông đã đặt tên cho nó là vitamin (sau này là vitamin B₁).

Về sau người ta đã tìm ra nhiều chất thuộc loại này, trong đó có nhiều chất không chứa nhóm amin. Mỗi chất đều có tên gọi riêng do cấu tạo hóa học khác nhau. Nhưng do thói quen nên người ta vẫn gọi là vitamin. Phần lớn các vitamin được tổng hợp ở thực vật và vi sinh vật mà không tổng hợp được ở động vật. Hiện nay có một số vitamin đã được tổng hợp bằng con đường nhân tạo.

Vì thế có thể định nghĩa vitamin là những hợp chất hữu cơ có bản chất hóa học khác nhau, chỉ cần một lượng rất nhỏ cũng có tác dụng đảm bảo cho sự sinh trưởng phát triển bình thường.

Vai trò của vitamin:

- Tham gia thành phần của enzyme: vitamin có tác động như một coenzyme, đây là nơi thực hiện trực tiếp các phản ứng sinh hóa như vận chuyển hydro, vận chuyển nhóm CO₂, vận chuyển nhóm methyl...

– Vitamin cũng cung cấp năng lượng: một mol vitamin C khi được oxy hóa sẽ cung cấp khoảng 7,6 Kcal cho cơ thể.

– Do vậy, khi thiếu vitamin sẽ làm rối loạn quá trình trao đổi chất trong cơ thể.

3.1.2. Phân loại

Tùy theo tính tan, các vitamin được chia thành hai nhóm:

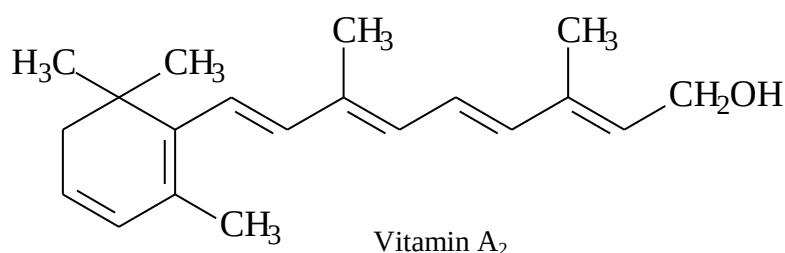
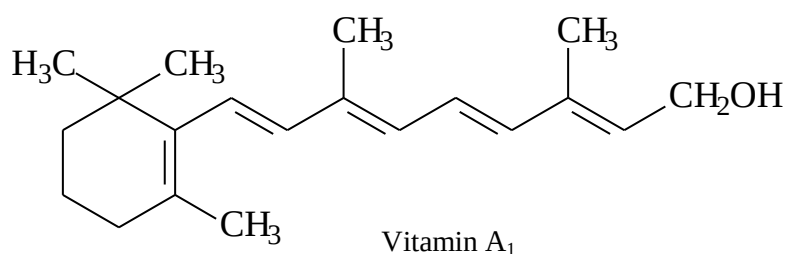
– Vitamin tan trong nước như vitamin nhóm B (B_1 , B_2 , B_3 , B_5 , B_6 , B_{12} ...), vitamin C, vitamin H...

– Vitamin tan trong chất béo: vitamin A, D, E, K, Q...

3.2. CÁC VITAMIN HÒA TAN TRONG CHẤT BÉO

3.2.1. Vitamin A (Retinol)

Vitamin A có 3 loại được biết là : vitamin A_1 (retinol - chủ yếu có trong gan cá biển), vitamin A_2 (3-dehydroretinol - có trong cá nước ngọt - có hoạt tính khoảng 40% so với vitamin A_1) và β carotene (tiền thân vitamin A). Trong công thức cấu tạo của chúng tất cả liên kết đôi đều ở dạng trans (hình 3.1).

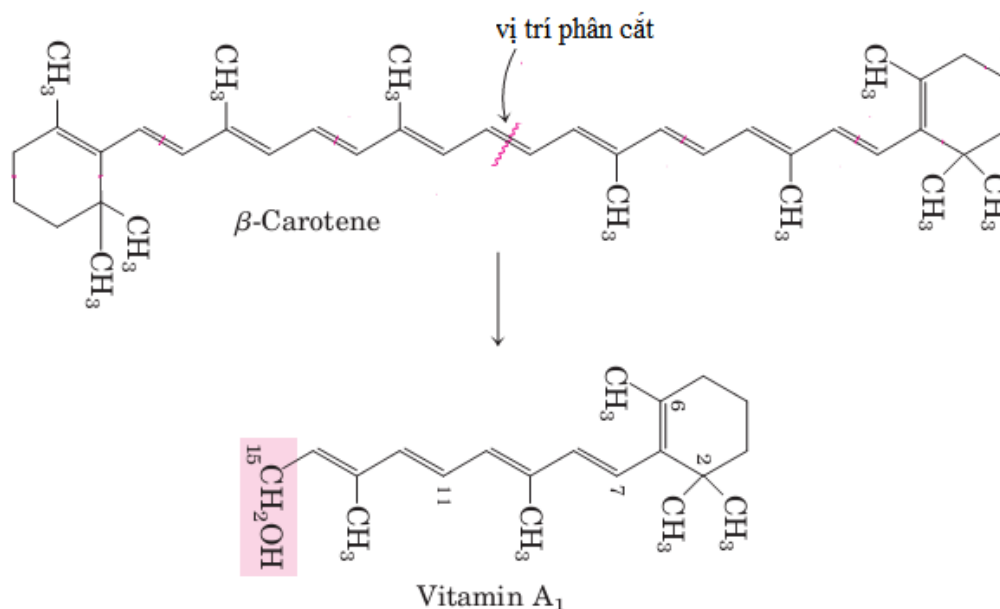


Hình 3.1. Công thức cấu tạo của vitamin A

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Vitamin A có trong các tổ chức động vật, đặc biệt có nhiều trong gan của các loại cá khác nhau. Trong tổ chức động vật như ở mỡ, gan cá vitamin A thường ở dạng ester, trong lòng đỏ trứng 70 ÷ 90% vitamin A ở dạng tự do. Vitamin A còn có nhiều trong sữa và các sản phẩm sữa, trứng, gan, thận, tim, thịt. Trong thực vật không có vitamin A nhưng lại có nhóm sắc tố carotene. Từ β carotene khi bị phân cắt sẽ tạo thành vitamin A_1 (hình 3.2).

Vitamin A tan trong chất béo và trong phần lớn các dung môi hữu cơ, không tan trong nước. Vitamin A tồn tại trong thức ăn tự nhiên là hợp chất tương đối ổn định, không bị phân hủy khi chế biến thông thường. Trong không khí và ánh sáng, vitamin A bị oxy hóa và phân hủy nhanh chóng, nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình phân hủy mạnh mẽ hơn. Các ester của vitamin A bền vững đối với các quá trình oxy hóa hơn là dạng tự do. Vì thế chúng thường được sử dụng bổ sung vào trong thực phẩm.



Hình 3.2. Sự hình thành vitamin A₁ từ β caroten

(David L. Nelson et al., 2008)

Cơ chế hoạt động của vitamin A trong cơ thể có các ý nghĩa đáng chú ý:

- Vitamin A có quan hệ chặt chẽ với thị giác bình thường: tế bào hình que và tế bào hình nón trong võng mạc nhãn thị là các tế bào tiếp nhận cảm quang, đều có chứa sắc tố thị giác. Sắc tố thị giác trong tế bào hình que là rhodopsin, còn trong tế bào hình nón là iodopsin đều do retinene (một dạng hoạt tính của vitamin A) và opsin cấu thành. Khi ánh sáng kích thích vào tế bào hình que rhodopsin sẽ bị phân giải thành opsin và dehydroretinene, đồng thời bị mất đi một phần vitamin A. Trong bóng tối, vitamin A trong máu qua quá trình chuyển hóa sẽ tạo thành 11-synretinene, lại kết hợp với opsin thành rhodopsin mà phục hồi lại thị giác. Nếu tình trạng dinh dưỡng vitamin A tương đối tốt, hàm lượng có trong máu cao thì lượng hợp thành rodopsin trong một đơn vị thời gian sẽ cao, thời gian phục hồi thị giác trong bóng đêm tương đối ngắn. Ngược lại sẽ dẫn đến chứng bệnh quáng gà.

- Tác dụng đối với việc hình thành phát triển bình thường của lớp biểu mô và việc duy trì sự hoàn thiện của các tổ chức biểu mô: khi vitamin A không đủ hoặc thiếu sẽ dẫn đến sừng hóa tế bào biểu mô làm cho bề mặt da thô ráp, khô, có dạng vảy, lớp nội mạc mũi,

họng, thanh quản, khí quản và hệ sinh dục, tiết niệu bị hủy hoại nên dễ bị viêm nhiễm. Đường tiết niệu bị sỏi hóa quá mức là một trong những nguyên nhân gây sỏi thận.

– Vitamin A cần thiết cho sự sinh trưởng bình thường của bộ xương và giúp ích cho sự phát triển và sinh trưởng của tế bào: các nghiên cứu gần đây phát hiện thấy vitamin A acid (chất chuyển hóa của vitamin A) có tác dụng làm chậm hoặc ngăn chặn các biến chứng tiền ung thư, ngăn ngừa ung thư biểu bì. Sau khi vitamin A và carotene trong thức ăn được hấp thu vào trong cơ thể bị nhũ hóa cùng với mật và các sản phẩm tiêu hóa lipid trong ruột non, được niêm mạc ruột hấp thu. Vì vậy lượng lipid và dịch mật đầy đủ trong ruột non là điều kiện quan trọng để hấp thu chúng tốt; các chất chống oxy hóa như vitamin E và lecithin sẽ ngăn không cho chúng bị oxy hóa và giúp ích cho việc hấp thu. Tỷ lệ hấp thu vitamin A cao hơn carotene $2 \div 4$ lần.

Vitamin A được dự trữ chủ yếu ở gan, phụ thuộc vào lượng ăn vào và các nhân tố khác. Lượng vitamin A trong cơ thể người già thấp hơn rõ rệt so với người trẻ tuổi. Khi không có vitamin A nạp vào thì lượng mất đi trong gan mỗi ngày vào khoảng 0,5% tổng lượng vitamin A. Khả năng dự trữ của trẻ em rất kém, do đó rất dễ bị thiếu.

3.2.2. Vitamin D (Canxipherol)

Hiện nay người ta đã biết được có 6 chất vitamin D: D₂, D₃, D₄, D₅, D₆ và D₇. Tuy nhiên chỉ có 2 dạng D₂ và D₃ là phổ biến và có ý nghĩa hơn cả.

Vitamin D là dẫn xuất của sterol, một số sterol được gọi là tiền chất của vitamin D vì khi các sterol này được chiếu bằng tia tử ngoại (bước sóng $280 \div 310 \mu\text{m}$) thì chúng chuyển thành vitamin D. Ví dụ: ergosterol và 7-dehydrocholesterol khi được chiếu tia tử ngoại sẽ thu được vitamin D₂ và D₃ (hình 3.3).

Tính chất:

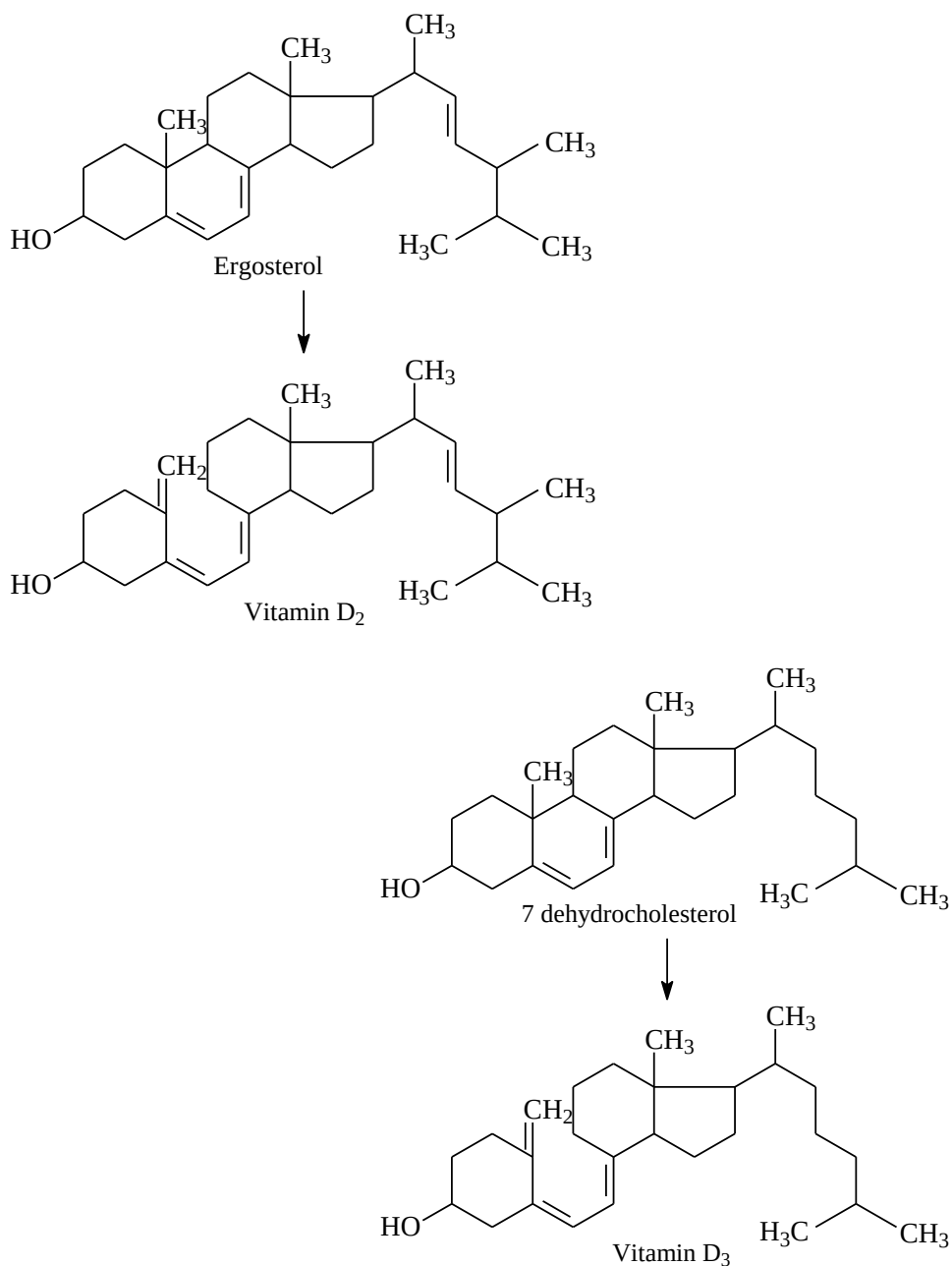
- Vitamin D₂ và D₃ có dạng tinh thể không màu, nóng chảy ở nhiệt độ $115 \div 116^{\circ}\text{C}$.
- Hòa tan tốt trong chất béo và dung môi của chất béo.
- Vitamin D dễ bị phân hủy khi có mặt các chất oxy hóa và acid vô cơ, sự phân hủy xảy ra ở nối đôi có trong vòng B của phân tử vitamin D.

Vitamin D chủ yếu gặp ở thực phẩm có nguồn gốc động vật. Hàm lượng vitamin D trong 100g thực phẩm tươi: sữa mẹ $2 \div 4$ UI, sữa bò 4 UI, trứng 50 $\div$ 200 UI, lòng đỏ trứng 300 UI, gan bò 100 UI, gan lợn 90 UI, gan cá thu 500 $\div$ 1.500 UI.

Ở các thực phẩm thực vật rất ít gặp hoặc với lượng rất bé. Trong thực phẩm thực vật thường gặp provitamin D, chủ yếu dưới dạng ergosterol.

Nguồn vitamin D của các động vật cao cấp là thức ăn như trứng, cá, thịt các con vật có lông mao, và lượng vitamin D được tạo thành ở da hay trong da.

Tuy nhiên hàm lượng của vitamin D dao động tùy theo loài và nhiều yếu tố khác. Phần lớn mỡ cá chứa nhiều vitamin D₃. Trong cơ thể người, provitamin D₃ (7-dehydrocholesterol) có ở da, sẽ chuyển thành vitamin D₃ nhờ chiếu nắng mặt trời. Vitamin D tập trung nhiều nhất ở gan và huyết tương. Cùng với tác dụng chống còi xương, vitamin D còn là yếu tố phát triển quan trọng.



Hình 3.3. Sự hình thành vitamin D từ sterol

(David L. Nelson et al., 2008)

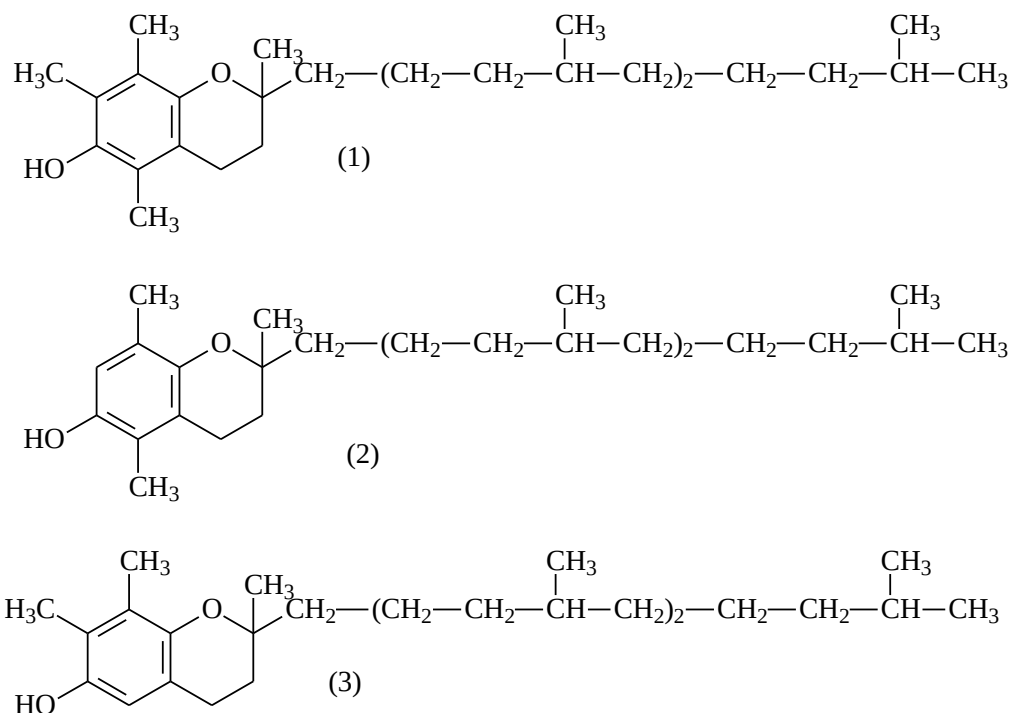
Cơ chế hoạt động của vitamin D là chuyển hóa canxi, phospho trong cơ thể. Vitamin D tạo điều kiện sử dụng canxi của thức ăn nhờ tạo thành liên kết canxi–phospho cần thiết cho quá trình tạo thành xương. Vitamin D còn giúp làm tăng đồng hóa và hấp thu canxi. Khi thiếu canxi trong bữa ăn, vitamin D huy động canxi từ tổ chức xương để duy trì hàm lượng nó trong máu. Biểu hiện cho thiếu vitamin D là bệnh còi xương thường gặp ở trẻ em từ 2 ÷ 4 tháng cho tới 1,5 ÷ 2 năm. Những rối loạn điển hình: dễ bị kích thích, suy yếu chung, ra mồ hôi và nhất là mọc răng chậm, dễ bị co giật và viêm phế quản.

Nhu cầu của vitamin D cho trẻ là 300 ÷ 400 UI, người trưởng thành 50 ÷ 100 UI, phụ nữ có thai và cho con bú 500 UI.

3.2.3. Vitamin E (Tocopherol)

Từ năm 1922 ÷ 1923, Evans và Bishsop đã chứng minh rằng trong thực phẩm có một loại vitamin cần thiết cho quá trình sinh sản bình thường. Đến năm 1936 người ta đã tách được từ dầu, mầm lúa mỳ và dầu bông 3 loại vitamin E là α , β , γ -tocopherol. Đến năm 1938 tổng hợp được α -tocopherol.

Tất cả các tocopherol đều có nhánh bên giống nhau tương ứng với gốc rượu phytol, giữa chúng có sự khác biệt là do sự sắp xếp của các gốc methyl ở phần vòng benzopiran: β -tocopherol khác với α -tocopherol ở vị trí C₇ không có nhóm methyl, còn γ -tocopherol lại thiếu nhóm methyl ở vị trí C₅. Trong các loại tocopherol đã biết chỉ có là α , β , γ -tocopherol có hoạt tính cao, công thức cấu tạo của chúng được trình bày ở hình 5.4.



Hình 3.4. Công thức cấu tạo của vitamin E

(1) α -tocopherol, (2) β -tocopherol, (3) γ -tocopherol

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Tính chất của vitamin E:

- Vitamin E Là chất lỏng không màu hòa tan tốt trong dầu thực vật, rượu và ester.
- α -tocopherol thiên nhiên có thể kết tinh chậm trong rượu methylic nếu giữ ở nhiệt độ thấp (-35°C). Khi đó sẽ thu được các tinh thể hình kim có nhiệt độ nóng chảy ở $2,5 \div 3,5^{\circ}\text{C}$ (Phạm Thu Cúc, 2002).
- Tocopherol khá bền với nhiệt độ và acid, có thể chịu được nhiệt độ tới 170°C . Nhưng tia tử ngoại sẽ phá hủy nhanh tocopherol.
- Tocopherol có khả năng bị oxy hóa bởi các chất khác nhau như: FeCl_3 , acid nitric.

Vai trò của vitamin E:

- Tác dụng chống oxy hóa: vitamin E là chất chống oxy hóa mạnh, có thể bảo vệ cho tế bào tránh khỏi các nguy hại do các gốc tự do gây nên, ức chế sự oxy hóa của chất dạng mỡ trên màng tế bào và trong tế bào, ngoài ra có thể phản ứng với peroxide làm cho chúng chuyển hóa thành các chất không gây độc hại đối với tế bào. Vitamin E có tác dụng phòng ngừa sự oxy hóa của vitamin A, vitamin C, để đảm bảo chức năng dinh dưỡng của chúng trong cơ thể.
- Duy trì tính hoàn chỉnh của hồng cầu: hàm lượng vitamin E trong thức ăn thấp sẽ dẫn đến lượng hồng cầu giảm và rút ngắn thời gian sinh tồn của hồng cầu.
- Điều tiết sự tổng hợp nên một số chất trong cơ thể: vitamin E bằng sự điều tiết các bazơ pyridine mà tham dự vào các quá trình tổng hợp sinh học của DNA. Vitamin E là nhân tố để phụ trợ tổng hợp nên vitamin C và coenzyme Q, đồng thời có khả năng liên quan đến sự tổng hợp nên hemoglobin.
- Vitamin E có thể ức chế sự oxy hóa các chất không phải là hemoglobin như bảo vệ gốc -SH trong dehydrogenase không bị oxy hóa hoặc không xảy ra phản ứng hóa học với các ion kim loại nặng mà mất tác dụng. Vitamin E cũng có khả năng tham gia vào quá trình hình thành và phát triển của tinh trùng. Tocopherol không tự tổng hợp trong cơ thể. Sau khi vào cơ thể theo thức ăn, vitamin E tích lũy ở các tổ chức, chủ yếu là ở mỡ $10 \div 50 \text{ mg}/100\text{g}$, gan $1,3 \div 2,5 \text{ mg}/100\text{g}$, cơ $1,2 \div 1,6 \text{ mg}/100\text{g}$. Thiếu vitamin E xảy ra khi rối loạn hấp thu lipid, xảy ra tình trạng teo cơ, các biến đổi sâu sắc ở đại não và ở tủy (Phạm Thu Cúc, 2002).
- Nhu cầu vitamin E đối với trẻ em $0,5 \text{ mg}/\text{kg}$ cân nặng, ở người trưởng thành $20 \div 30 \text{ mg}/\text{ngày}$, nhu cầu cao hơn đối với phụ nữ có thai và cho con bú. Tuy nhiên nhu cầu về vitamin E chưa được xác định chắc chắn mà chỉ gần đúng dựa vào hàm lượng của nó trong khẩu phần, mức độ hấp thu lipid, sự tích lũy trong các mô và sự bài xuất.

Nguồn vitamin E:

- Nguồn vitamin E chủ yếu là dầu thực vật, rau xà lách, rau cải, trong mầm lúa, ngô, trong dầu đậu phộng, dầu hướng dương.

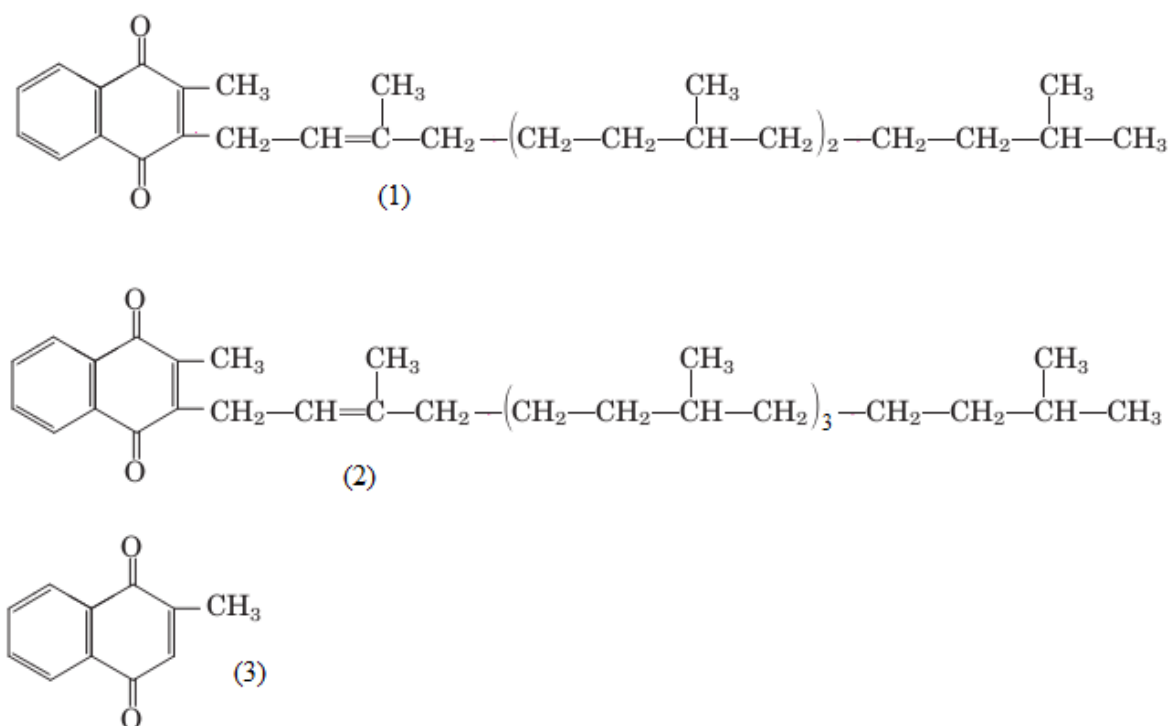
– Ở động vật, vitamin E có nhiều trong mỡ bò, mỡ cá, lòng đỏ trứng, nhưng hàm lượng thấp hơn nhiều so với dầu thực vật.

3.2.4. Vitamin K

Năm 1929, Dam đưa ra nhận xét rằng, đã thấy xuất hiện hiện tượng chảy máu ở ống tiêu hóa và ở cơ của một số gà con được nuôi bằng thức ăn tổng hợp đặc biệt.

Đến năm 1934, ông đã chứng minh được rằng, yếu tố chống bệnh chảy máu đó là chất hòa tan trong chất béo và dung môi của chất béo và ông đặt tên là vitamin K.

Đến năm 1937, người ta mới tìm được cấu tạo của vitamin K, đó là các vitamin K₁ và K₂. Hiện nay, người ta còn tổng hợp được vitamin K₃. Công thức cấu tạo của 3 loại vitamin K được thể hiện ở hình 3.5.



Hình 3.5. Công thức cấu tạo của vitamin K

(1) vitamin K₁, (2) vitamin K₂, (3) vitamin K₃

(David L. Nelson et al., 2008)

Tính chất của vitamin K:

- Các vitamin K không tan trong nước, tan trong chất béo và các dung môi của chất béo.
- Vitamin K bị phân hủy nhanh dưới tác dụng của tia tử ngoại, vì khi đó cấu trúc quinon của nó bị biến động.

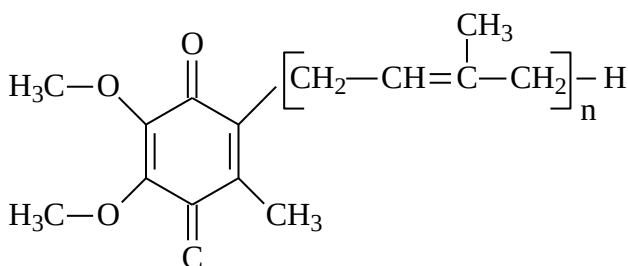
- Vitamin K bị phân hủy nhanh chóng khi đun nóng trong môi trường kiềm, nhưng lại khá bền khi đun nóng trong nước.
- Các vitamin K đều có tính chất oxy hóa khử, chúng bị khử thành các dẫn xuất hydroquinon.
- Hoạt tính của K₁ thấp hơn K₂ khoảng 60%. Vitamin K₁ là chất màu vàng nhạt, kết tinh ở nhiệt độ -20 °C; vitamin K₂ có màu vàng và nóng chảy ở nhiệt độ 52 °C.

Vai trò của vitamin K:

- Vitamin K cần thiết cho mỗi tế bào sống. Vì vậy có mặt trong hầu hết mỗi cơ thể, từ các vi khuẩn cho đến các động vật. Các vi khuẩn đường ruột tổng hợp một lượng lớn vitamin K₂ khoảng 1,5 mg mỗi ngày đủ đáp ứng nhu cầu cơ thể. Để hấp thu vitamin K cần phải có acid mật. Khi rối loạn dẫn mật vào tá tràng, hấp thu vitamin K bị rối loạn dẫn đến hiện tượng thiếu vitamin K.
- Triệu chứng thiếu vitamin K chính là hạ thấp lượng prothrombin ở máu, kéo dài thời gian đông máu, chảy máu ở các nội quan và trong cơ hoặc bị chảy máu cam. Bệnh thiếu vitamin K thường rất ít gặp ở người lớn vì tổng hợp vitamin K ở đường ruột tương đối lớn, ngay cả khi lượng của vitamin K trong thức ăn không đầy đủ. Trẻ sơ sinh bú sữa mẹ thường bị thiếu vitamin K vì trong sữa mẹ có ít loại vitamin này hơn trong sữa nhân tạo, cộng với tập quán ăn kiêng dầu, mỡ và các loại thực phẩm giàu vitamin K của các bà mẹ sau sinh nên sự thiếu hụt càng trầm trọng.

3.2.5. Vitamin Q

Vitamin Q (ubiquinone) thuộc loại hòa tan trong chất béo, có cấu tạo hóa học rất giống vitamin E và vitamin K. Công thức cấu tạo của vitamin Q gồm một vòng quinone liên kết với gốc isoprenyl ở nhánh bên, số gốc isoprenyl biến đổi từ 6 ÷ 10 gốc (hình 3.6).



Hình 3.6. Công thức cấu tạo của vitamin Q

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Do có mặt của vòng quinone nên vitamin Q có thể chuyển sang dạng hydroquinone tương ứng. Vì thế, vitamin Q tham gia vào các quá trình vận chuyển hydro trong các phản ứng oxy hóa khử của tế bào.

Người ta đã tìm thấy một lượng đáng kể Vitamin Q trong ti thể (là trung tâm xảy ra các quá trình oxy hóa khử kèm theo dự trữ năng lượng). Ngoài ra, Vitamin Q cũng tham gia vào quá trình vận chuyển gốc phosphate trong mạch oxy hóa khử, kèm theo sự tạo năng lượng ở tế bào.

Vitamin Q tồn tại phổ biến ở động vật và vi sinh vật. Số đơn vị isoprenyl (số n) trong phân tử Vitamin Q thay đổi tùy loài. Như ở vi khuẩn từ $5 \div 9$; ở động vật từ $6 \div 10$. Dạng Vitamin Q phổ biến nhất ở động vật có vú và thực vật có n = 10 và gọi là coenzyme Q₁₀. Coenzyme này vận chuyển điện tử flavoprotein và cytochrom B trong mạch hô hấp.

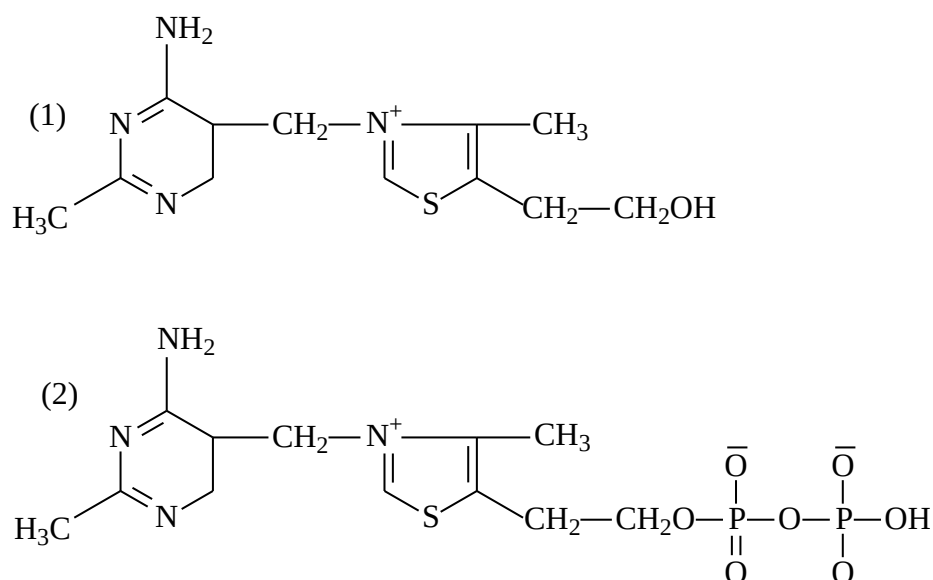
Plastoquinone có trong lục lạp của tế bào, dạng plastoquinone có hoạt tính sinh học có chứa 9 gốc isoprenyl trong phân tử. Plastoquinone có vai trò như chất vận chuyển điện tử trong quá trình quang phosphoryl hóa.

3.3. CÁC VITAMIN HÒA TAN TRONG NƯỚC

3.3.1. Các vitamin nhóm B

a. Vitamin B₁ (Thiamin)

Là loại vitamin phổ biến rộng rãi trong thiên nhiên, đặc biệt có nhiều trong nấm men, cám gạo, mầm lúa mỳ... Đa số vitamin B₁ tồn tại ở dạng muối thiamin chloride, một phần ở dạng thiamin pyrophosphate (hình 3.7).



Hình 3.7. Công thức cấu tạo của vitamin B₁

(1) Thiamin, (2) Thiamin pyrophosphate

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Tính chất vitamin B₁:

- Vitamin B₁ tinh khiết có dạng tinh thể nhỏ trắng, dễ tan trong nước, có vị đắng và chịu được quá trình gia nhiệt thông thường.

– Vitamin B₁ chỉ bền trong môi trường acid, ở môi trường kiềm nó bị phá hủy nhanh chóng khi đun nóng.

– Vitamin B₁ rất nhạy với tác dụng của các chất oxy hóa, dưới tác dụng của HNO₃, KMnO₄ nó bị phá hủy mạnh. Khi bị oxy hóa nó sẽ tạo thành hợp chất thiochrome phát huỳnh quang, tính chất này được sử dụng để định lượng vitamin B₁.

Thiamin giữ vai trò quan trọng trong chuyển hóa acid pyruvic. Nó là thành phần của enzyme carboxylase, enzyme này khử carboxyl của acid pyruvic để cho acetaldehyde. Trong cơ thể thiamin xuất hiện dưới dạng thiamin-diphosphate. Khi theo thức ăn vào cơ thể chúng dễ dàng bị phosphoryl hóa bởi các men chứa adenosin-triphosphate (chủ yếu ở gan), bị khử phosphoryl ở thận nhờ enzyme phosphatase và ra ngoài theo nước tiểu ở dạng tự do. Nguyên nhân thiếu thiamin là do sự tăng tiêu thụ các loại gạo hoặc bột xay giã trắng và cũng do thiamin là một trong những chất dinh dưỡng dự trữ với lượng không lớn và nhanh chóng cạn ở những tình trạng sinh lý khác nhau.

Các dấu hiệu lâm sàng thường gặp: nhức đầu, mệt mỏi, mất ngủ, rối loạn trí nhớ, dễ bị kích thích, ra mồ hôi, thân nhiệt giảm, tim đập nhanh, hạ huyết áp, khó thở. Do rối loạn chuyển hóa nước có thể gây phù nhưng cần phân biệt với dạng phù do thiếu protein. Nhu cầu tối thiểu để phòng bệnh beriberi không dưới 0,7 mg thiamin/ngày.

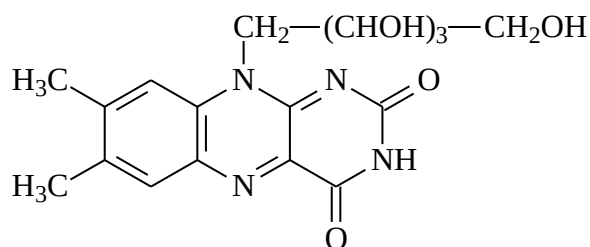
Vitamin B₁ phổ biến rộng rãi trong thế giới thực vật. Tuy nhiên trừ một số loại đặc biệt có nhiều vitamin B₁ (men, mầm lúa mì, cám gạo), các loại thực phẩm khác hàm lượng của chúng không đáng kể. Phần lớn các thiamin ở thực phẩm thực vật nằm dưới dạng thiamin tự do. Trong sản phẩm động vật thường gặp dưới dạng liên kết phosphate hay pyrophosphate như diphosphothiamin. Hạt lúa mì chứa tương đối nhiều thiamin, hàm lượng của nó phụ thuộc vào loại lúa mì và điều kiện trồng trọt, dao động từ 500 ÷ 800 µg/100g. Đậu cũng là nguồn thiamin quan trọng. Đậu nành có 540 µg/100g, đậu xanh 720 µg/100g, đậu phộng 440 µg/100g. Các loại khoai củ nghèo thiamin. Thiamin còn hiện diện trong các phủ tạng động vật, đặc biệt ở gan, thận, cơ: 100g thịt bò có 100 µg thiamin, 100g gan bò có 400 µg thiamin. Thịt heo tương đối giàu thiamin, 100g thịt ba rọi chứa 530 µg thiamin. Ở cá hàm lượng này thấp hơn, ở trứng gà thì hàm lượng thiamin tập trung ở lòng đỏ trứng (300 µg thiamin /100g).

b. Vitamin B₂ (Riboflavin)

Vitamin B₂ được Kun tách ra lần đầu ở dạng tinh khiết năm 1933 từ sữa nên lúc đầu nó mang tên lactoflavin, chất này có màu vàng phát huỳnh quang xanh. Năm 1935, Karrer tổng hợp được các dẫn xuất của lactoflavin từ các nguyên liệu tự nhiên. Vì trong công thức cấu tạo của vitamin B₂ có nhóm ribose nên được gọi tên là riboflavin (hình 3.8).

Vitamin B₂ tinh khiết có dạng tinh thể màu cam, vị đắng, hòa tan tốt trong nước, rượu và piridin. Ở dạng tinh thể vitamin B₂ bền với nhiệt độ và dung dịch acid. Vitamin B₂ không bền với kiềm và tia cực tím.

Vitamin B₂ có rộng rãi trong tự nhiên, trong các lá xanh của cây. Trong các hạt có ít, khoai tây và các loại củ nghèo riboflavin. Trái lại, cà chua và các loại rau có lá tương đối nhiều. Các loại men chứa nhiều vitamin B₂ nhất: men bánh mì 6 mg/100g, men bia 4 mg/100g. Các loại đậu như đậu nành 0,3 mg/100g. Với các loại thực phẩm động vật, vitamin B₂ có nhiều trong phủ tạng: gan 0,2 mg/100g, tim 0,5 mg/100g. Thịt cũng là nguồn B₂ rất tốt, khoảng 0,2 mg/100g, trứng khoảng 0,3 mg/100g, cá nghèo riboflavin. Phần lớn các loại men, thực vật, nấm cũng như một số vi khuẩn có khả năng tổng hợp được vitamin B₂.



Hình 3.8. Công thức cấu tạo của vitamin B₂

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Vai trò sinh học chính của vitamin B₂ là tham gia vào thành phần cấu tạo các flavoprotein và hoạt động như là những enzyme. Vitamin B₂ cần thiết cho chuyển hóa protein. Khi thiếu vitamin B₂, một phần acid amin của thức ăn không được sử dụng và ra ngoài theo nước tiểu. Vitamin B₂ có ảnh hưởng tới cấu trúc tế bào, làm tăng tính thấm của màng tế bào đối với một số chất như glucose. Cũng như vitamin A, vitamin B₂ có ảnh hưởng tới khả năng cảm thụ ánh sáng của mắt, nhất là đối với sự nhìn màu. Cơ chế tác dụng của vitamin B₂ đối với thị giác chưa hoàn toàn rõ ràng. Khi thiếu vitamin B₂ xảy ra những tổn thương của giác mạc mắt. Các triệu chứng thiếu vitamin B₂ thường gặp nhất là các tổn thương ở niêm mạc lưỡi, mặt lưỡi trở nên xầm đỏ, bề mặt có những hạt nhỏ, gai lưỡi trở nên phẳng, sau đó teo lại. Ngoài ra thiếu vitamin B₂ còn gây ra các biến đổi ở máu, quá trình tổng hợp hemoglobin bị rối loạn, đồng thời còn xuất hiện các bệnh khác như viêm gan, xơ gan, viêm màng phổi, thấp khớp... Nhu cầu vitamin B₂ là 0,55 mg/1000 Kcal.

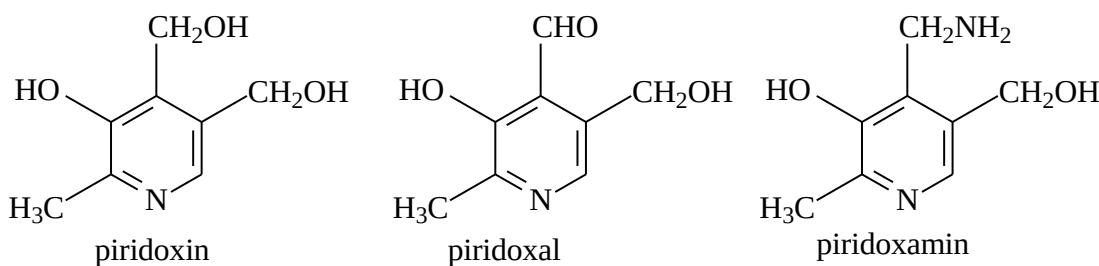
c. Vitamin B₆ (piridoxin, piridoxal, piridoxamin)

Vitamin B₆ được tách ra ở dạng tinh khiết vào năm 1938, đầu tiên từ nấm men, sau đó từ cám gạo. Cấu tạo của nó được xác nhận vào năm 1939 nhờ sự tổng hợp hóa học. Đó là chất piridoxin, ngoài ra vitamin B₆ tồn tại ở các dạng piridoxal và piridoxamin. Công thức cấu tạo của vitamin B₆ thể hiện ở hình 3.9.

Tính chất vitamin B₆:

– Piridoxin là tinh thể không màu, có vị hơi đắng và hòa tan tốt trong nước và rượu. Piridoxal là tinh thể dạng vảy trắng, piridoxamin là tinh thể hình thoi trắng.

– Cả 3 loại piridoxin, piridoxal, piridoxamin đều bền khi đun sôi trong dung dịch acid hoặc kiềm, song không bền khi có mặt các chất oxy hóa. Chúng bị phân hủy nhanh nếu đem chiếu sáng ở môi trường kiềm cũng như trung tính.



Hình 3.9. Công thức cấu tạo của vitamin B₆

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Piridoxin khi vào cơ thể chuyển hóa thành piridoxal và piridoxamin. Tất cả các dạng này đều bị oxy hóa thành 4-piridoxalic và ra theo nước tiểu cùng với lượng nhỏ piridoxal và piridoxamin. Vitamin B₆ cần cho tổng hợp porphyrin và tham gia vào chuyển hóa các lipid, cụ thể trong quá trình chuyển hóa acid linoleic thành acid arachidonic.

Vitamin B₆ có tác dụng làm giảm lượng cholesterol trong huyết thanh, do đó có khả năng ngăn ngừa được bệnh xơ vữa động mạch. Theo tiêu chuẩn của Bộ Y Tế Liên Xô (1960) nhu cầu vitamin B₆ là 0,7 mg/100 kcal khẩu phần với sự tăng hợp lý cho phụ nữ có thai và cho con bú.

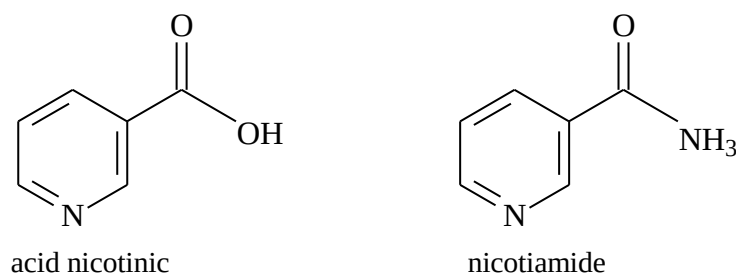
Vitamin B₆ có trong tự nhiên thường dưới dạng phức hợp với protein: men, gạo trắng, mầm nhiều loại hạt. Vitamin B₆ thường được tổng hợp bằng con đường hóa học, thực vật và nhiều vi sinh vật có khả năng tổng hợp vitamin B₆.

d. Vitamin PP (Niacin (acid nicotinic), nicotinamide, vitamin B₃)

Năm 1870, Huber đã tổng hợp được acid nicotinic. Đến năm 1937 mới phát hiện ra tính chất của vitamin này. Vitamin PP có tác dụng chống được bệnh da sần sùi gọi là bệnh pellagra (tên vitamin PP xuất phát từ tên gọi Preventive Pellagra). Cấu tạo hóa học của vitamin PP được trình bày ở hình 3.10.

Acid nicotinic là tinh thể hình kim, màu trắng, vị chua, tan trong nước và rượu. Dạng acid bền với nhiệt độ, acid, kiềm; dạng amide là tinh thể trắng có vị đắng cũng tan tốt trong nước, nhưng ít bền với acid và kiềm.

Vitamin PP là thành phần quan trọng của các coenzyme như NAD⁺ và NADH⁺ trong các enzyme dehydrogenase. Hai coenzyme này như là các chất nhận và chuyển hydro và điện tử từ các cơ chất. Khi nhận hydro chúng chuyển thành dạng khử (NADH hoặc NADPH).



Hình 3.10. Công thức cấu tạo của vitamin PP

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Khi thiếu vitamin PP, cơ thể sẽ có các triệu chứng như: sưng màng nhày dạ dày và ruột; da bị sần sùi nhất là các vùng tiếp xúc nhiều với ánh sáng mặt trời; hệ thần kinh bị rối loạn dẫn đến suy nhược toàn thân.

Vitamin PP có nhiều ở động vật và thực vật, đặc biệt ở nấm men. Trong hạt, vitamin PP chủ yếu tồn tại ở dạng este nên cơ thể khó tiếp thu. Các sản phẩm từ đậu chứa vitamin PP ở dạng có thể hấp thu. Ở bắp, vitamin PP rất ít vì bản thân bắp rất ít acid amin tryptophan.

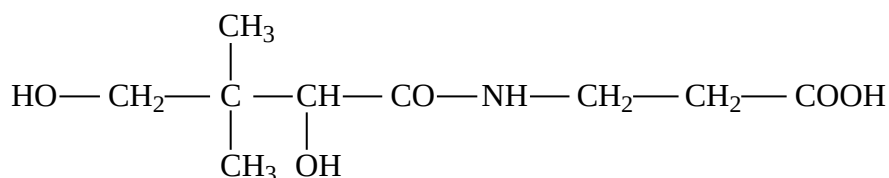
Vitamin PP có nhiều trong thịt bò, gan bò, thận, tim; sữa chứa rất ít vitamin PP nhưng giàu tryptophan. Ở một số động vật như: chim, chuột, ngựa; thực vật bậc cao; nhiều loại vi sinh vật có thể tổng hợp vitamin PP qua hai con đường: sự chuyển hóa tryptophan ở các mô, hoặc sự tổng hợp bởi các vi khuẩn đường ruột.

Ta có thể tổng hợp nhân tạo vitamin PP từ nicotin nhờ các chất oxy hóa như: acid cromic, acid nitric, pecmanganat kali...

Nhu cầu của người bình thường là 25 mg vitamin PP trong một ngày đêm.

e. Vitamin B₅ (acid pantothenic)

Vitamin B₅ được tìm ra vào năm 1933 bởi Roger J. Williams khi ông nghiên cứu về các chất kích thích sự sinh trưởng của nấm men. Về mặt hóa học thì vitamin B₅ là amide được tạo thành từ sự kết hợp của acid pantoic và β-alanine (hình 3.11).



Hình 3.11. Công thức cấu tạo của vitamin B₅

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Vitamin B₅ rất phổ biến ở các đối tượng sinh vật khác nhau nên có tên là acid pantothenic (trong tiếng Hi Lạp từ “pantothen” có nghĩa là khắp nơi).

Vitamin B₅ là một chất lỏng giống dầu, màu vàng, sáng, quánh, tan nhiều trong nước, acid acetic và ethanol; hòa tan rất ít trong các dung môi hữu cơ khác. Vitamin B₅ bền với nhiệt và oxy không khí trong môi trường trung tính, còn trong môi trường acid và kiềm nóng thì liên kết peptide (CO–NH) của nó dễ bị thủy phân. Dạng được sử dụng phổ biến là muối canxi pantothenate.

Khi thiếu vitamin B₅, động vật sẽ phát bệnh viêm da, lông sẽ bị mất sắc tố và bắt đầu rụng; tim, thận, tuyến thượng thận... sẽ bị viêm; những biến đổi thoái hóa của hệ thần kinh cũng bắt đầu xuất hiện. Ở người bệnh thiếu vitamin B₅, thường ít gặp vì thực khuẩn đường ruột *E. coli* sản xuất một lượng khá lớn acid pantothenic và đưa acid này vào ruột.

Acid pantothenic tham gia vào thành phần cấu tạo của coenzyme A. Chất này giữ vai trò quan trọng trong việc sinh tổng hợp và phân giải acid béo, đảm bảo việc thực hiện các phản ứng cần thiết đối với sự biến đổi tương hỗ của glucid và lipid.

Acid pantothenic có rộng rãi trong thiên nhiên. Chất này có trong tất cả các đối tượng như: động vật, thực vật và vi sinh vật. Đặc biệt, nó có nhiều trong gan, thận, lòng đỏ trứng, thịt. Ở thực vật, nó có nhiều trong bông cải, khoai tây, cà chua. Trong sữa ong chúa và men rượu chứa acid pantothenic đặc.

Nhu cầu hàng ngày của con người khoảng 10 mg vitamin B₅. Acid pantothenic đi vào cơ thể người và động vật bằng nguồn thức ăn. Vitamin B₅ được sử dụng rộng rãi trong thực tế lâm sàng để chữa mất trương lực của ruột sau khi mổ dạ dày.

f. Vitamin B_C (các vitamin nhóm acid folic)

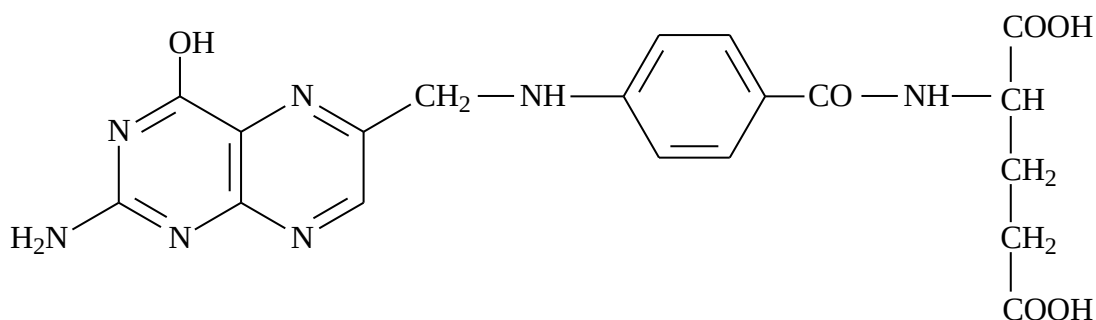
Việc phát hiện ra các vitamin nhóm acid folic gắn liền với các nghiên cứu về vitamin nhóm B. Khi nghiên cứu về các chất cần thiết cho sự sinh trưởng của vi sinh vật, Roger J. Williams (1941) đã nhận thấy rằng ở các nguyên liệu như nấm men, gan và ở cả lá cây có các yếu tố kích thích sinh trưởng của nhiều loài vi sinh vật. Vì thế các yếu tố này được đặt tên là acid folic (bắt nguồn từ “folium” trong tiếng La Tinh có nghĩa là lá cây).

Acid folic bao gồm cả một nhóm các chất tương tự nhau về cấu trúc hóa học và tính chất sinh học tùy thuộc vào nguồn chứa vitamin đó. Acid folic mang tên là vitamin B_C (C là chữ viết tắt của từ Chicken) vì nó cần thiết cho sự phát triển của gà con. Vitamin B_M (M là chữ viết tắt của từ Monkey) là dạng liên kết của acid folic vốn cần thiết cho sự sinh trưởng của con khỉ.

Acid folic bao gồm ba gốc liên kết với nhau: gốc pterin, gốc acid para-aminobenzoic và gốc acid glutamic. Acid pteroylmonoglutamic là chất chính của nhóm acid folic (hình 3.12). Các hợp chất thuộc nhóm acid folic khác nhau thì chúng khác nhau về số gốc acid glutamic. Ví dụ: người ta đã biết được các loại acid pteroyltriglutamic, acid pteroylheptaglutamic...

Acid folic là tinh thể hình kim, màu vàng, hòa tan ít trong nước, không hòa tan trong đa số dung môi hữu cơ. Nó bị phân giải nhanh ngoài ánh sáng, phân giải mạnh trong môi trường

acid. Acid folic bền ở môi trường có pH từ 5 ÷ 10. Acid folic tồn tại trong các sản phẩm thiên nhiên bền hơn khi ở dung dịch tinh khiết.



Hình 3.12. Công thức cấu tạo của acid folic

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Dạng acid folic phổ biến trong nấm men, cám gạo và gan là acid tetrahydrofolic, dưới dạng này acid folic tham gia vận chuyển các gốc chứa một carbon trong các quá trình sinh tổng hợp nhiều loại chất quan trọng trong cơ thể. Ví dụ: vận chuyển nhóm methyl khi tổng hợp methionine, nhóm hydroxymethyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) khi tổng hợp serine; nhóm formyl ($-\text{CHO}$) khi tổng hợp các bazơ purin, pirimidin hoặc một số acid amin. Ngoài ra, người ta đã chứng minh được acid folic (dạng acid tetrahydrofolic) có trong thành phần coenzyme của nhiều loại enzyme khác nhau.

Do chức năng tạo vòng porphyrin và hemin nên acid folic có tác dụng chống bệnh thiếu máu. Acid folic cần thiết cho sự sinh trưởng của con người, động vật và chim. Do acid folic tham gia vào sự trao đổi các hợp chất chứa một carbon, từ đó tạo nên nhiều chất quan trọng của cơ thể nên khi thiếu acid folic sẽ kèm theo những rối loạn trầm trọng về trao đổi chất.

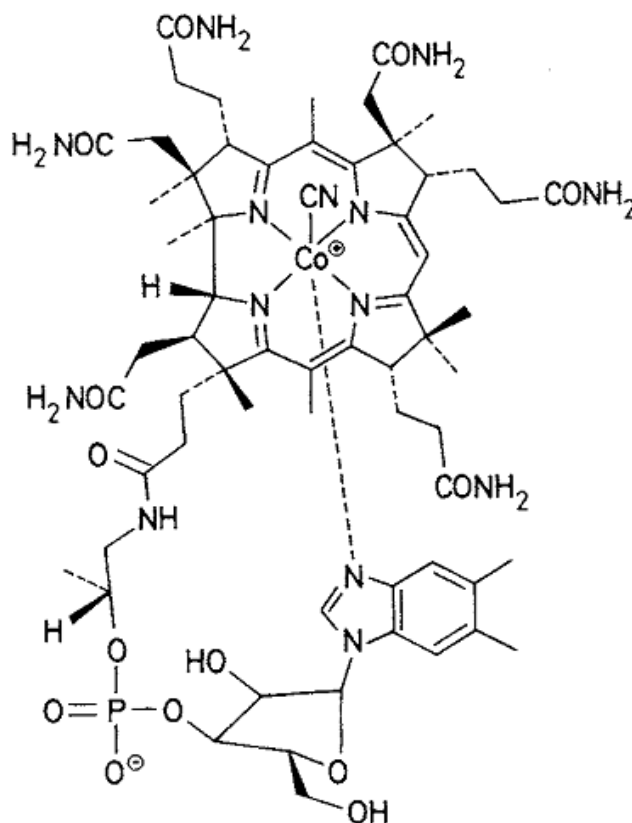
Acid folic có nhiều trong rau xanh, gan, thận, nấm men. Trong các sản phẩm đậu thịt, sữa hàm lượng acid folic thấp hơn, trong quả rất ít acid folic. Khoảng 50% acid folic tồn tại ở dạng khử (dẫn xuất 5 – formyl – tetrahydrofolic). Hiện nay người ta điều chế acid folic hoàn toàn bằng phương pháp tổng hợp từ ba loại sản phẩm là 2,4,5 triamino – 6 – oxypirimidin diclorua; aldehyde 2,3 – dibrompropinoic và acid paraminobenzoilglutamic. Sau quá trình ngưng tụ, sản phẩm được tinh chế lại bằng cách kết tinh trong nước nóng. Nhu cầu acid folic của người trưởng thành bình thường là 100 ÷ 200 mg/ngày.

g. Vitamin B_{12} (Cobalamin)

Từ năm 1926, George Richards Minot và William Murphy đã phát hiện ra tác dụng chữa bệnh của gan đối với bệnh thiếu máu ác tính. Sau 22 năm mới thu được dạng kết tinh của yếu tố hoạt động từ dịch gan và đặt tên là vitamin B_{12} .

Vitamin B_{12} được gọi chung là cobalamin vì trong phân tử nó có kim loại coban. Cấu trúc hóa học của vitamin B_{12} bao gồm một mặt phẳng chứa các vòng pirol và nguyên tử coban

ở vị trí trung tâm, phần thứ hai của phân tử là một nhóm nucleotide thẳng góc với mặt phẳng. Hiện nay, người ta đã biết khoảng 100 loại chất tương tự vitamin B₁₂, trong đó chất quan trọng thường gặp là cyanocobalamin (hình 3.13).



Hình 3.13. Cấu tạo của cyanocobalamin

Vitamin B₁₂ có dạng tinh thể màu đỏ, không mùi, không vị. Phân tử lượng bằng 1490 ± 150 . Vitamin B₁₂ tan tốt trong nước và rượu. Dung dịch trung tính hoặc acid yếu của vitamin B₁₂ bền trong tối và nhiệt độ thường. Ở ngoài ánh sáng nó dễ dàng bị phân hủy. Dung dịch vitamin B₁₂ bền trong nước có vitamin B₁, vitamin B₂ và acid nicotic; bị phá hủy khi có mặt các chất oxy hóa.

Vitamin B₁₂ đi vào cơ thể gắn với một hợp chất glucoprotein của dạ dày và tạo nên một phức hợp dễ hấp thu cho cơ thể. Nhiều thí nghiệm đã chứng minh vitamin B₁₂ tham gia vào các quá trình tổng hợp protein và acid nucleic ở cơ thể.

Vitamin B₁₂ tham gia vào sự trao đổi các chất chứa một cacbon và thường kết hợp với acid folic trong các phản ứng methyl hóa. Ví dụ như quá trình tổng hợp methionine từ homocysteine.

Ngoài ra, phản ứng khá quan trọng của coenzyme B₁₂ là khử tất cả ribonucleoside – 5 – triphosphate (tại C-2') thành 2'-deoxyribonucleoside – triphosphate tương ứng. Vitamin B₁₂ tham gia vào quá trình tạo máu, do đó thiếu B₁₂ sẽ gây bệnh thiếu máu ác tính. Vitamin B₁₂

còn liên quan đến sự chuyển hóa của các hợp chất sulfidryl, nó tham gia vào khử các hợp chất disulfide tạo thành các hợp chất sulfidryl. Do đó, nó duy trì hoạt động của các enzyme chứa nhóm $-SH$ và ảnh hưởng đến sự trao đổi protein, glucid và lipid.

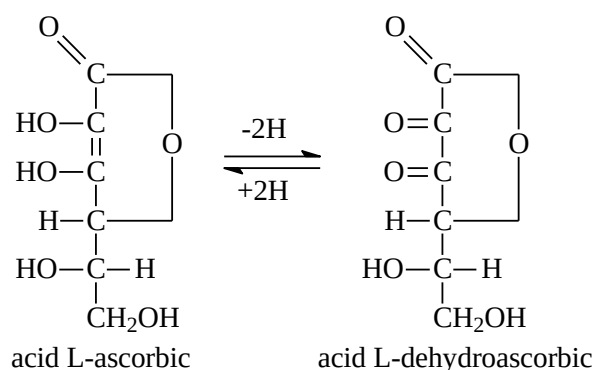
Vitamin B_{12} là nguồn vitamin hầu như chỉ được tổng hợp độc nhất bởi các vi sinh vật. Các vi khuẩn ở ruột động vật có khả năng tổng hợp vitamin B_{12} vừa đủ cung cấp cho động vật chủ. Cho nên, các sản phẩm động vật thường giàu vitamin B_{12} , nhiều nhất trong sữa, trứng, gan và thận bò.

Con người nhận vitamin B_{12} từ thức ăn, sau đó chúng được chuyển thành dạng liên kết với glucoprotein đặc biệt. Dưới tác dụng của enzyme tiêu hóa, vitamin B_{12} được giải phóng ra từ phức hợp enzyme protein và hấp thu vào ruột.

Nhu cầu vitamin B_{12} của người bình thường trong một ngày là $2 \div 2,5 \mu g$.

3.3.2. Vitamin C (Acid ascorbic)

Là loại có lượng cung cấp lớn nhất trong các loại vitamin. Bệnh thiếu vitamin C được biết từ năm 1550 trước Công nguyên, nhưng mãi đến năm 1928 mới tách ra được chất mang tính acid của bệnh scorbut, năm 1933 đã tổng hợp được acid ascorbic. Acid ascorbic tồn tại trong thiên nhiên dưới hai dạng là dạng L và dạng D. Dạng D không có hoạt tính sinh học. Dạng L khi oxy hóa sẽ tạo thành acid dehydroascorbic (acid ascorbic khử hydro), loại chưa được oxy hóa gọi là acid ascorbic hoàn nguyên (hình 3.14). Cả hai loại hoàn nguyên và loại khử hydro đều có cùng hoạt tính sinh học.

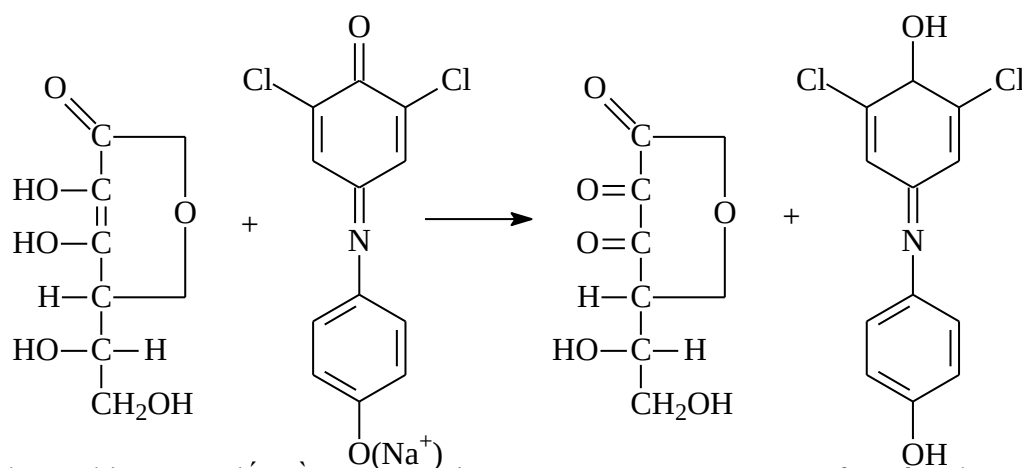


Hình 3.14. Cấu tạo của vitamin C

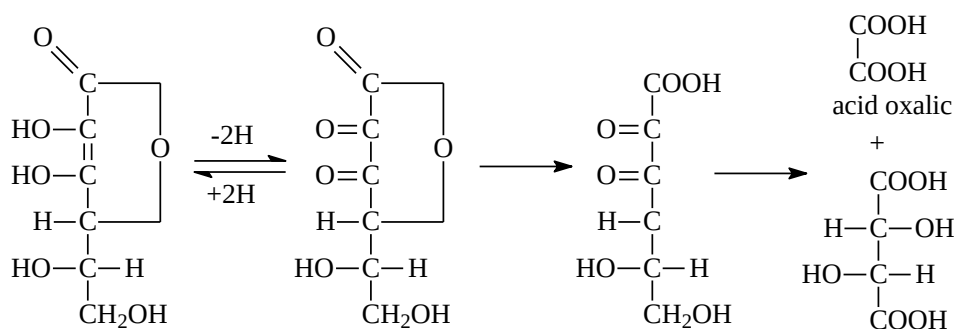
(Phạm Thu Cúc, 2002)

Acid ascorbic có dạng tinh thể trắng, có vị chua, dễ tan trong nước, khó tan trong rượu, không tan trong benzene, este.

Do trong phân tử có nhóm dienol nên vitamin C có tính khử mạnh, vì thế mà dung dịch fehling, nitrate bạc, và đặc biệt là 2,6 diclophenolindophenol bị khử bởi acid ascorbic ngay ở nhiệt độ thường.



Acid ascorbic tương đối bền trong môi trường acid hoặc ở trạng thái khô. Nhưng trong môi trường kiềm, các kim loại nặng, tia tử ngoại và enzyme làm tăng nhanh quá trình oxy hóa acid ascorbic thành acid dehydroascorbic, nếu tiếp tục oxy hóa thì nó bị mất hoạt tính của vitamin C và cho ra các sản phẩm khác.



Vai trò của vitamin C trong cơ thể là duy trì mô liên kết. Nếu cơ thể thiếu vitamin C thì cấu trúc của mô liên kết bị yếu đi, thành mạch máu cũng như màng bao bọc của các mô liên kết trở nên yếu đi, và sự chảy máu xảy ra. Acid ascorbic được dùng trong vài hệ thống trao đổi chất, gồm sự hydro hóa proline thành hydroxyproline, là giai đoạn quan trọng trong sự tổng hợp collagen, hợp phần của mô liên kết. Vì thế nếu acid ascorbic không đủ sẽ ảnh hưởng đến sự tổng hợp collagen làm cho vết thương lâu lành, thành mao mạch yếu mà dẫn đến xuất huyết ở các mức độ khác nhau. Acid ascorbic có ảnh hưởng đến sự tạo thành hemoglobin, sự hấp thu sắt từ ruột và sự sử dụng sắt trong mô gan.

Acid ascorbic hiện diện trong nhiều bộ phận của cơ thể. Do tính chất tan trong nước nên acid ascorbic nhanh chóng được hấp thu từ dạ dày - ruột và vào máu trong vài giờ sau khi tiêu

hóa và được mang đến các mô. Acid ascorbic chủ yếu thải ra ngoài qua hệ tiết niệu, trong mồ hôi và phân cũng thải ra một ít. Chất dị hóa của acid ascorbic là oxalate và một ít lượng chất chuyển hóa cũng được thải ra từ nước tiểu. Vì vậy thường xuyên đưa một lượng lớn acid ascorbic thì sẽ làm cho oxalate trong hệ tiết niệu thải ra tăng lên, đó cũng là một trong những nguyên nhân gây sỏi trong đường tiết niệu.

Acid ascorbic kìm hãm chuyển hóa cholesterol và ngăn ngừa phát triển xơ vữa động mạch. Chuyển hóa vitamin C liên quan đến chuyển hóa nhiều vitamin khác. Acid ascorbic còn tham gia vào nhiều quá trình chuyển hóa quan trọng trong cơ thể.

Vitamin C giữ vai trò quan trọng trong việc duy trì sức đề kháng của cơ thể đối với các bệnh nhiễm trùng. Khi thiếu vitamin C nhiều phản ứng miễn dịch sinh học của cơ thể giảm xuống. Một số bệnh nhiễm lạnh thông thường và các bệnh nhiễm trùng như cúm thường phát sinh vào mùa ít các thực phẩm giàu vitamin C, vitamin A và riboflavin.

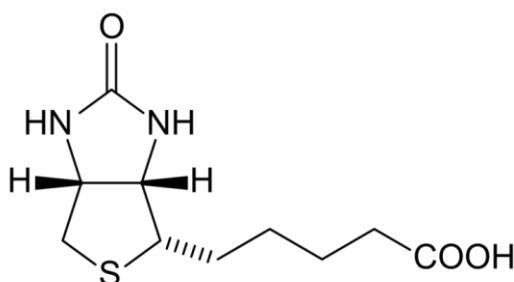
Các tổ chức Y tế và Dinh dưỡng thế giới cho rằng hàm lượng acid ascorbic cần dùng mỗi ngày cho người bình thường là $80 \div 100$ mg.

Thực tế hầu hết vitamin C có từ các loại rau quả. Thực phẩm giàu vitamin C là loại quả citrus, gan, cà chua và hầu hết các loại rau khác. Các loại quả khác có hàm lượng vitamin C thấp hơn rau. Vitamin C không bị phá hủy bởi nhiệt nhưng sự oxy hóa thường xảy ra khi nhiệt độ tăng. Việc nấu chín các loại rau (hấp, luộc hoặc dùng áp suất) có khả năng làm mất khoảng 50% acid ascorbic. Các loại quả citrus và nước quả, nước cà chua là nguồn acid ascorbic quan trọng.

3.3.3. Vitamin H (Biotin)

Những tính chất vitamin của biotin đã được biết đến trong những năm thứ 20 của thế kỷ XX. Nhưng đến năm 1936, Kögl và Tönnis đã chiết xuất được chế phẩm tinh khiết từ lòng đỏ trứng và gọi là biotin. Biotin còn được biết với tên vitamin H hay coenzyme R.

Biotin là một loại acid monocarboxylic có cấu trúc vòng. Vòng A của biotin được tạo thành từ vòng imidazole và vòng B là vòng tiophene (hình 3.15).

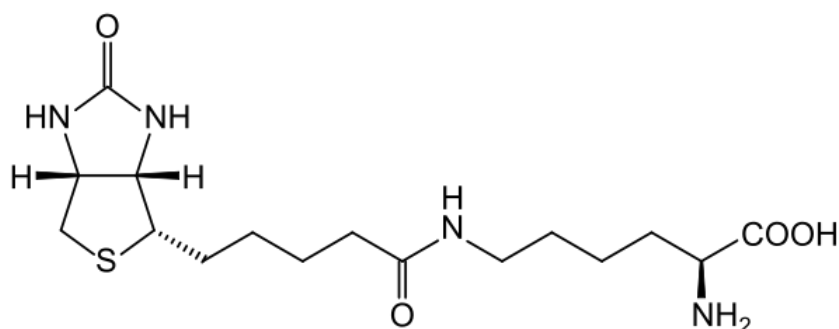


Hình 3.15. Cấu tạo phân tử biotin

(H. D. Belitz et al, 2009)

Biotin là tinh thể hình kim, không màu, tan trong nước, tan ít trong rượu, không tan trong các dung môi hữu cơ, bền với oxy và H_2SO_4 . Vitamin H bị phân hủy bởi H_2O_2 , HCl và các chất kiềm.

Biotin trong phần enzyme luôn luôn kết hợp chặt chẽ với phần protein bằng con đường tạo liên kết amid với gốc NH_2 của lysine. Ví dụ: biocytin (hình 3.16) là một hợp chất hóa học (một amide) hình thành từ biotin và acid amin L-lysine. Biocytin là một trung gian trong quá trình trao đổi chất của biotin, biocytin xảy ra tự nhiên trong huyết thanh máu và nước tiểu.



Hình 3.16. Cấu tạo của biocytin

(H. D. Belitz et al, 2009)

Những enzyme có biotin xúc tác hai dạng phản ứng sau:

- Dạng thứ nhất: những phản ứng β – carboxyl hóa hay cố định CO_2 gắn liền với sự phân giải ATP. Ví dụ: carboxyl hóa acid pyruvic, acetyl Co A; trong kết quả phản ứng có sự tham gia của năng lượng ATP, carboxyl – biotin được hình thành.
- Dạng thứ hai: những phản ứng chuyển hóa carboxyl hóa xảy ra không có sự phân giải ATP mà trong đó sự carboxyl hóa cơ chất này được xảy ra đồng thời decarboxyl hóa hợp chất khác.

Biotin còn tham gia vào các phản ứng khử amin, trao đổi tryptophan. Biotin là thành phần đặc biệt quan trọng đối với quá trình tổng hợp các acid béo và tham gia vào các giai đoạn nhất định của tổng hợp protein bazơ purin. Biotin có thể kết hợp với một số loại protein độc của trứng gà gọi là avidin, quá trình này xảy ra ở ruột. Vì vậy, nếu sử dụng nhiều trứng gà sống sẽ gây ra thiếu biotin ở cơ thể (các triệu chứng: sưng ngoài da, rụng tóc, tăng thải acid béo...).

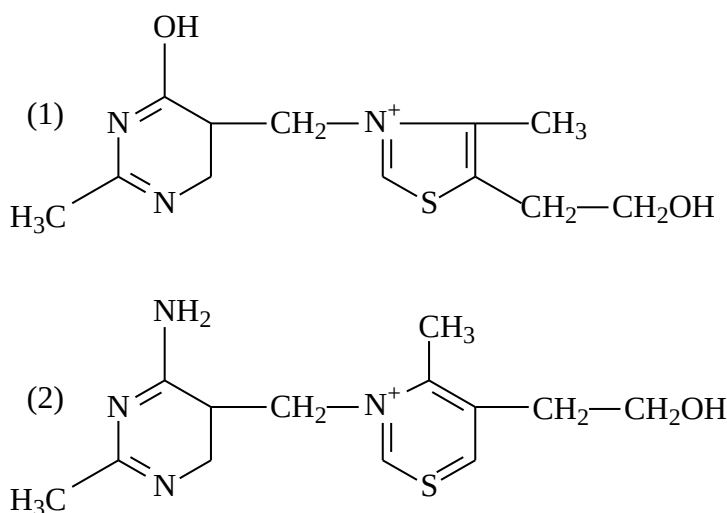
Biotin có nhiều trong gan động vật có sừng, sữa, nấm men, đậu nành. Bên cạnh đó, biotin còn có trong rau cải, hành khô, thận, tim, lòng đỏ trứng, cám gạo, bột mì... Nhu cầu hằng ngày của người bình thường khoảng $150 \div 200$ mg biotin.

3.4. CÁC ANTIVITAMIN

Khi nghiên cứu về bản chất hóa học và tác dụng của vitamin, người ta nhận thấy có nhiều chất có khả năng làm mất hoạt tính sinh học của vitamin và có tác dụng chống lại vitamin. Người ta gọi các chất đó là antivitamin, những chất này gây ra bệnh thiếu vitamin ở người và động vật.

Cấu tạo hóa học của các antivitamin thường rất giống với vitamin tương ứng. Khi đi vào cơ thể sinh vật các antivitamin không có hoạt tính vitamin nên tạo nên các hệ enzyme hoàn toàn bị ức chế không hoạt động. Có nghĩa là chúng sẽ đẩy các vitamin ra khỏi enzyme và chiếm lấy vị trí của vitamin và tạo thành một phức hợp giả không hoạt động.

Ví dụ: antivitamin quan trọng của vitamin B₁ là oxythiamin, pirithiamin (hình 3.17).



Hình 3.17. Các antivitamin của vitamin B₁

(1) oxythiamin, (2) pirithiamin

Avidin trong lòng trắng trứng là antivi tamin của vitamin H. Nó có thể kết hợp với biotin tạo phức hợp làm mất hoạt tính của biotin và dẫn tới hiện tượng thiếu vitamin H.

CÂU HỎI ÔN TẬP

Phần tự luận

- 1 Trình bày định nghĩa và cách phân loại vitamin?
- 2 Trình bày cấu tạo và chức năng của vitamin A, E, D và K.

- 3 Trình bày cấu tạo và chức năng của các vitamin B.
- 4 Trình bày tính chất và chức năng của vitamin C.
- 5 Trình bày tính chất và chức năng của vitamin H.

Phần trắc nghiệm

- 1 Cyancobalamin là tên hóa học của:
 - A. Vitamin B₁
 - B. Vitamin H.
 - C. Vitamin B₁₂.
 - D. Vitamin PP.
- 2 Vitamin B₁₂ có vai trò
 - A. Ngăn ngừa bệnh xơ vữa động mạch.
 - B. Tham gia trong quá trình tổng hợp máu.
 - C. Tham gia vào quá trình điều hòa trao đổi canxi và phospho.
 - D. Giúp cơ thể tăng sức đề kháng.
- 3 Vitamin nào sau đây có thể tan trong nước

A. Vitamin K.	C. Vitamin D.
B. Vitamin E.	D. Vitamin B ₆ .
- 4 Vitamin A là chất:
 - A. Dễ bị oxi hóa ở điều kiện thường
 - B. Bền trong môi trường pH trung tính và kiềm.
 - C. Bị phá hủy trong môi trường acid.
 - D. Cả ba ý trên.
- 5 Tên hóa học của Vitamin A là:

A. Retinol.	C. Canxipherol.
B. Philoquinon	D. Thiamin.
- 6 Vitamin D₂ là dẫn xuất của:

A. Cholesterol.	C. Ergosterol.
B. Naphatoquinon	D. Benzopiran.
- 7 Vai trò của Vitamin D:
 - A. Chống oxy hóa, chống tim mạch.

- B. Tham gia vào quá trình cầm máu.
- C. Đóng vai trò vận chuyển tế bào thần kinh và tham gia tổng hợp chất béo.
- D. Tham gia vào quá trình calci hóa mô xương.
- 8 Chọn câu đúng khi nói về vitamin C.
- A. Là tinh thể hình kim, màu vàng nhạt, không mùi.
- B. Vị chua, không màu, ít tan trong nước bèn nhiệt.
- C. Là tinh thể trắng, tan trong nước không mùi.
- D. Chất dầu lỏng, màu vàng nhạt, không mùi, vị hơi đắng.
- 9 Vitamin E có tên gọi hóa học là:
- A. Philoquinon. C. Uniquinon.
- B. Canxipherol. D. Tocopherol.
- 10 Thiếu vitamin E sẽ dẫn đến hiện tượng:
- A. Đau đầu, rụng tóc.
- B. Đau xương, nhức mỏi.
- C. Thiếu máu, tổn thương hệ thần kinh.
- D. Chảy máu dưới da.
- 11 Tên hóa học của vitamine B₃ là:
- A. Thiamin. C. Acid nicotonic.
- B. Acid pentothenic. D. Acid folic.
- 12 Vitamine B₃ bền với nhiệt và oxy không khí trong môi trường
- A. Acid. C. Acid và kiềm nóng.
- B. Kiềm. D. Trung tính.
- 13 Biotin là tên hóa học của:
- A. Vitamin A. C. Vitamin C.
- B. Vitamin K. D. Vitamin H.
- 14 Vitamin là một nhóm chất hữu cơ:
- A. Có phân tử tương đối nhỏ.
- B. Có bản chất lí hóa học rất khác nhau.
- C. Tác dụng sinh lý lên cơ thể sinh vật thể hiện khác nhau.
- D. Tất cả đúng.

15 Tính nhạy cảm với nhiệt của vitamine B₁ trong quá trình bảo quản và chế biến thực phẩm phụ thuộc những yếu tố nào:

- A. Độ pH của môi trường.
- B. Thời gian chế biến.
- C. Nồng độ oxy không khí.
- D. Tất cả các yếu tố trên.

Chương 4. GLUCID

Glucid là hợp chất hữu cơ nhiều nhất trên thế giới. Mỗi năm, quá trình quang hợp chuyển hóa hơn 100 tỷ tấn CO_2 và O_2 thành cellulose và các sản phẩm khác. Glucid cũng là hợp phần chính của khẩu phần thức ăn hàng ngày của người. Glucid là nguồn năng lượng chủ yếu cho các hoạt động của cơ thể. Ngoài ra, glucid còn tham gia vào thành phần của tế bào và các tổ chức.

4.1. KHÁI QUÁT CHUNG VỀ GLUCID

4.1.1. Cấu tạo và phân loại

Glucid là những hợp chất hữu cơ được tổng hợp nhờ quá trình quang hợp của cây xanh. Hàm lượng glucid chiếm khoảng 2% trọng lượng khô trong cơ thể động vật, ở thực vật hàm lượng glucid lên đến $80 \div 90\%$ trọng lượng khô. Glucid là thức ăn chủ yếu của động vật, nguồn cung cấp năng lượng chủ yếu cho cơ thể tiến hành các chức năng khác nhau.

Công thức cấu tạo của glucid thường được biểu diễn dưới dạng $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$, ngoài những nguyên tố C, H, O đôi khi còn có N, S, P. Trong công thức trên hydro và oxy có tỷ lệ như trong công thức cấu tạo hóa học của nước nên trước đây glucid còn được gọi là carbohydrate. Nhưng có những glucid không phù hợp với công thức trên (ramonose, deoxyribose), và có những chất có công thức tương ứng công thức trên nhưng không phải là glucid (acid lactic: $\text{C}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, acid acetic: $\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})_2$). Hoặc những chất có vị ngọt như đường saccarin ngọt gấp 500 lần sucrose nhưng cũng không phải là glucid.

Vì thế mà năm 1927 hội nghị quốc tế cải cách các danh pháp hóa học đã dùng thuật ngữ glucid thay cho thuật ngữ carbohydrate. Từ đó ta có thể định nghĩa như sau: glucid là những hợp chất polyalcol có chứa nhóm aldehyde hoặc ketone, hay những chất khi thủy phân chúng cho ra nhiều polyalcol aldehyde hoặc polyalcol ketone.

Phân loại glucid:

- Monosaccharide: là những đường đơn giản, không bị thủy phân thành chất đơn giản hơn, không mất những tính chất cơ bản của glucid.
- Oligosaccharide (polysaccharide dãy I): khi thủy phân oligosaccharide thì cho ra một lượng không lớn monosaccharide (có từ $2 \div 10$ monosaccharide).
- Polysaccharide dãy II (glycan): có cấu trúc phức tạp gồm nhiều đường đơn tạo thành, lượng gốc monosaccharide trong nó có thể lên đến vài chục nghìn. Những đại diện chính là tinh bột, glycogen, cellulose, hemicellulose...

4.1.2. Chức năng

Nguồn năng lượng: glucid là nguồn cung cấp năng lượng trực tiếp cho tất cả các tế bào sống, 1g glucid khi oxy hóa hoàn toàn cho 4,1 Kcalo. Đối với người, glucid cung cấp 60

÷ 70% nhu cầu về năng lượng cho cơ thể. Glucid là chất dự trữ năng lượng đầu tiên (trước protein và lipid), là sản phẩm đầu tiên của quá trình quang hợp, là nguồn năng lượng trực tiếp dễ dàng khai thác và ít gây biến cố nguy hại cho cơ thể. Não bộ là cơ quan phát triển nhất của cơ thể cũng chỉ sử dụng glucose làm nguồn năng lượng.

Chức năng tạo hình: glucid được sử dụng trong tổng hợp nhiều chất quan trọng đối với cơ thể sống: acid nucleic, acid amin, protein, lipid.

Chức năng bảo vệ: glucid là thành phần chủ yếu của các mô thực vật, tham gia vào cấu trúc bộ khung ngoài của côn trùng, tôm, cua và tham gia vào sự tạo thành vách tế bào của vi khuẩn và màng tế bào của tất cả cơ thể sống.

Chức năng đệm tựa: cellulose của vỏ tế bào thực vật đảm nhận chức năng tạo khung vững chắc của thực vật; ngoài ra trong phức hợp với protein, glucid còn tham gia vào thành phần của mô sụn và tạo nên những hợp chất mô khác nhau mà chúng thực hiện những chức năng đệm tựa ở người và động vật.

Chức năng điều hòa: glucid đảm nhận nhiệm vụ đóng mở khí khổng, gây kích thích cơ học ống tiêu hóa, có khả năng làm cho ống tiêu hóa hoạt động và sau đó tự nó tiêu hóa thức ăn.

Glucid còn thực hiện chức năng chống đông tụ (mucopolysaccharide – heparine) chống lại sự tác động làm sưng u, có một số được sử dụng làm thuốc chống bệnh truyền nhiễm.

Ngoài ra glucid còn đóng vai trò là chất dinh dưỡng dự trữ trong cơ thể ở dạng tinh bột (đối với thực vật) và glycogen (đối với động vật).

Lượng glucid thừa trong cơ thể được chuyển hóa theo hai hướng:

- Glucid bị oxy hóa hoàn toàn đến CO_2 và H_2O để tạo năng lượng, ở hướng này thì cơ thể trẻ chiếm ưu thế.
- Được sử dụng để tổng hợp chất béo dự trữ, ở hướng này thì lứa tuổi thành niên và đứng tuổi chiếm ưu thế.

Sự trao đổi glucid có liên quan đến sự trao đổi chất béo. Nếu năng lượng tiêu hao đi không được đền bù bằng glucid dự trữ hoặc glucid từ thức ăn thì glucid sẽ được tạo nên từ chất béo.

Glucid được lưu lại trong cơ thể rất hạn chế, lượng thừa sẽ được chuyển hóa dễ dàng thành lipid dự trữ.

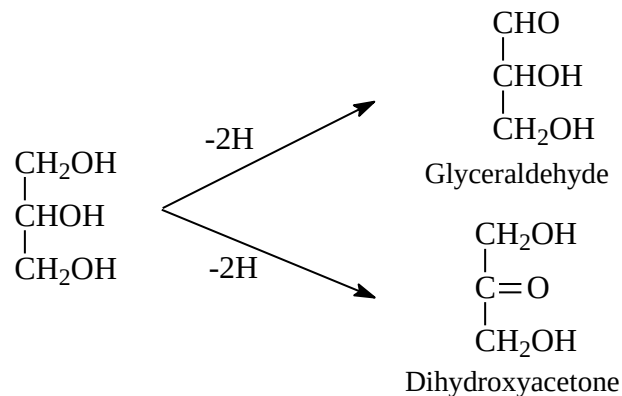
Vai trò của glucid trong công nghệ sản xuất thực phẩm:

- Glucid là nguyên liệu cơ bản không thể thiếu của ngành sản xuất lên men: rượu bia, vitamin, bột ngọt, bánh kẹo...
- Glucid tham gia tạo cấu trúc, hình dạng, trạng thái cũng như chất lượng cho các sản phẩm thực phẩm: tạo sợi, màng, gel, độ đặc, vị ngọt, mùi, màu...

4.2. MONOSACCHARIDE

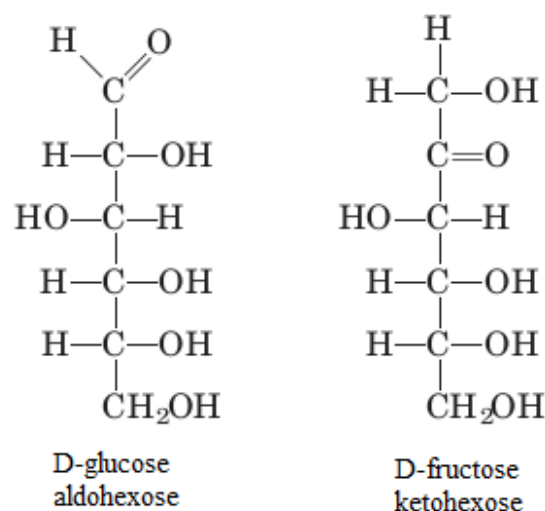
4.2.1. Phân loại, danh pháp và cấu tạo phân tử

Monosaccharide là những đường đơn (nghĩa là nó không bị thủy phân), là dẫn xuất aldehyde hoặc ketone của một polyol, vì khi oxy hóa một polyol bằng cách loại đi hai nguyên tử hydro thì sẽ thu được một monosaccharide. Ví dụ khi oxy hóa glycerol thì sẽ thu được glyceraldehyde hoặc dihydroxyacetone.



a. Phân loại monosaccharide

Dựa vào nhóm chức trong phân tử, monosaccharide chia ra dạng aldose và ketose phụ thuộc vào sự bắt đầu của nhóm aldehyde hay ketone trong phân tử (hình 4.1).



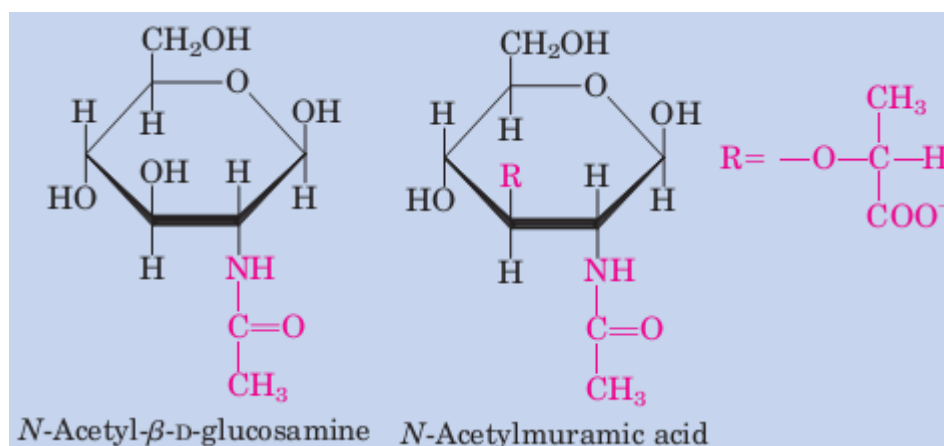
Hình 4.1. Công thức cấu tạo của D-glucose và D-fructose

(David L. Nelson et al., 2008)

Có thể chia theo số nguyên tử carbon có trong thành phần phân tử của nó: triose, tetrose, pentose, hexose, heptose, octose... Đường đơn có nhiều hơn 8 nguyên tử carbon được gọi là đường cao.

Theo bản chất hóa học monosaccharide có thể được chia thành những nhóm sau:

- Monosaccharide trung tính: trong công thức cấu tạo chỉ có nhóm chức carbonyl và hydroxyl.
- Monosaccharide acid: trong công thức cấu tạo ngoài nhóm chức carbonyl và hydroxyl còn có nhóm chức carboxyl.
- Aminosaccharide: trong công thức cấu tạo ngoài nhóm chức carbonyl và hydroxyl còn có nhóm chức amin, nhóm này quy định tính chất chủ yếu của hợp chất này.



Hình 4.2. Công thức cấu tạo của monosaccharide có tính kiềm và tính acid

(David L. Nelson et al., 2008)

b. Danh pháp và cấu tạo

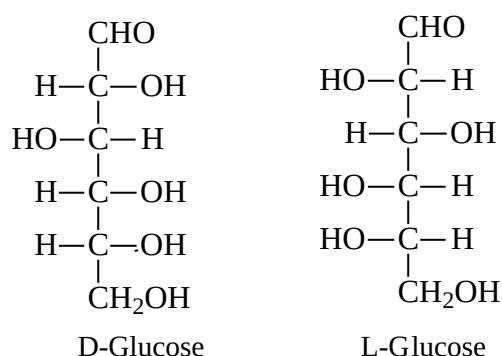
Khi gọi tên các monosaccharide trung tính người ta thường gọi với những tên gọi bình thường: glucose, fructose, ribose... Dẫn xuất amin của các đường trung tính gọi là amino saccharose, glucosamine, galactosamine... Đường chứa nhóm carboxyl: acid glucuronic, manonic, galactaric...

Thường gọi tên các monosaccharide tập trung theo 2 nguyên tắc: chỉ rõ sự có mặt của nhóm aldehyde hay ketose và số nguyên tử carbon. Ví dụ: aldosepentose, ketohexose. Đối với các dẫn xuất monosaccharide khác nhau người ta đánh dấu số thứ tự cho nguyên tử carbon bắt đầu từ nhóm aldehyde hay từ đầu cuối mà ở đó gần nhóm ketone nhất và gọi tên theo thứ tự mà ở đó nguyên tử carbon có nhóm thế kết hợp trực tiếp hoặc không trực tiếp.

Tất cả monosaccharide (trừ dihydroxyketone) đều có đồng phân lập thể. Đây là đặc tính quan trọng của các monosaccharide. Đồng phân lập thể của các monosaccharide tồn tại trong hai dạng đồng phân đối quang D và L.

Cấu hình D và L là sự phân bố của nhóm -OH ở gần nguyên tử carbon hoạt quang áp chót, nếu -OH nằm bên phải mạch carbon thì phân tử monosaccharide có cấu hình D, ngược lại nếu nhóm -OH nằm bên trái mạch carbon thì có cấu hình L (hình 4.3). Cấu hình D và L không phải ký hiệu cho hướng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực, có những monosaccharide

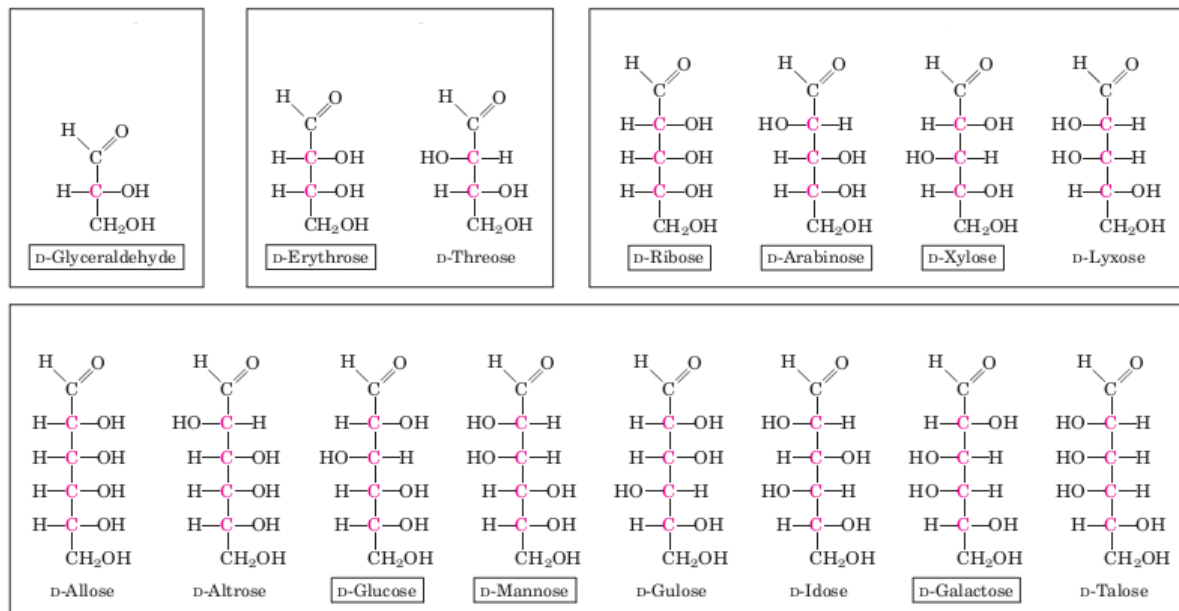
có cấu hình D nhưng lại quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang trái, và cũng có những monosaccharide có cấu hình L nhưng lại có khả năng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang bên phải. Để ký hiệu các monosaccharide có hướng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực sang phải hay trái thì sau ký hiệu D và L cần thêm ký hiệu (+) hoặc (-).



Hình 4.3. Cấu hình D và L của glucose

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Hình 4.4 thể hiện công thức cấu tạo của một số D-aldose thường gặp trong tự nhiên, những đồng phân D-aldose này còn có thêm các đồng phân đối quang L. Mỗi cặp đồng phân đối quang D và L có tính chất hóa lý như nhau nhưng khác nhau về hướng quay của mặt phẳng ánh sáng phân cực.

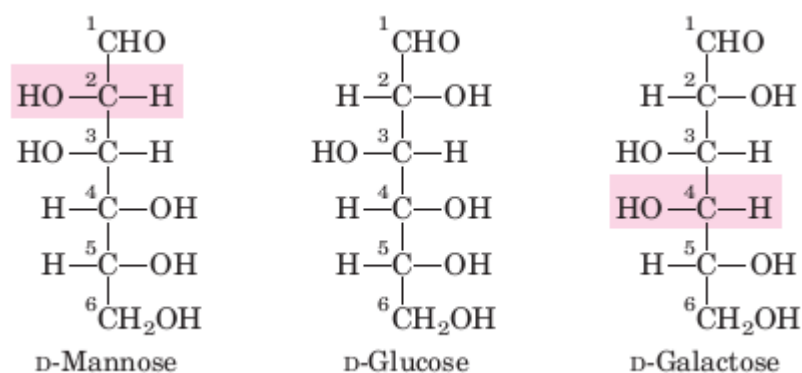


Hình 4.4. Công thức cấu tạo của các D-aldose

(David L. Nelson et al., 2008)

Ngoài ra còn tồn tại đồng phân lập thể không đối quang, các đồng phân lập thể không đối quang thường khác nhau về tính chất lý hóa học như: nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, tính

hòa tan... Đồng phân lập thể không đối quang mà chúng khác nhau theo cấu hình ở một tâm hoạt động thì gọi là epimer. Hình 4.5 thể hiện công thức cấu tạo của D-glucose và hai đồng phân không đối quang epimer của nó là D-mannose và D-galactose, công thức cấu tạo của D-glucose và D-mannose khác nhau ở vị trí tâm carbon hoạt quang C₂, còn công thức cấu tạo của D-glucose và D-galactose thì khác nhau ở vị trí tâm carbon hoạt quang C₄.



Hình 4.5. Glucose và hai đồng phân không đối quang của nó

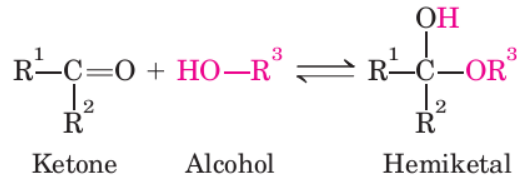
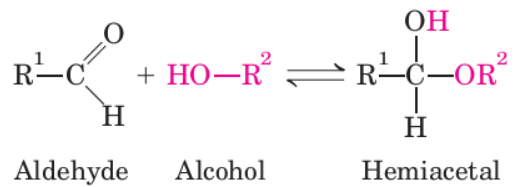
(David L. Nelson et al., 2008)

Trong cơ thể sống các monosaccharide thường tồn tại ở cấu hình D, ngoại trừ có L-arabinose, L-ramnose.

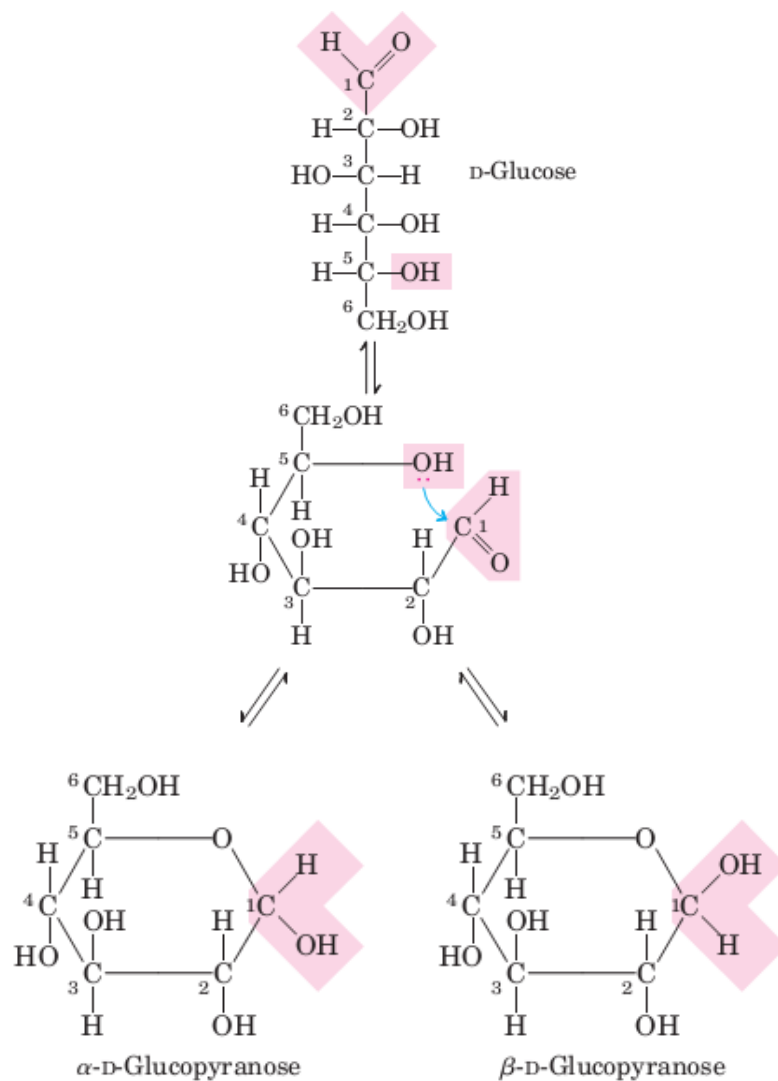
Số đồng phân lập thể của monosaccharide được tính theo công thức $N = 2^n$ (n là số carbon hoạt quang trong phân tử). Ví dụ: aldohexose có 4 carbon hoạt quang trong công thức cấu tạo nên số đồng phân lập thể sẽ là $N = 2^4 = 16$ đồng phân lập thể (tương ứng với 8 cặp đồng phân lập thể đối quang D và L).

Công thức cấu tạo thẳng theo Fisher như trên của các monosaccharide có 4 carbon trở lên không phù hợp với các tính chất thực tế của dung dịch monosaccharide. Ví dụ: có hiện tượng chuyển quay của dung dịch monosaccharide mới pha ; một số phản ứng với aldehyde thông thường lại không xảy ra đối với monosaccharide, vì thế có thể nghĩ rằng nhóm aldehyde trong monosaccharide có thể tồn tại dưới dạng cấu tạo riêng biệt nào đó ; methanol dễ dàng phản ứng với monosaccharide để tạo thành hợp chất ether, điều này chứng tỏ trong monosaccharide có một nhóm -OH đặc biệt nào đó khác với nhóm -OH của rượu thông thường.

Để giải thích hiện tượng trên thì M.A.Coli (1870) đã giải thích rằng ngoài dạng mạch thẳng monosaccharide còn tồn tại ở dạng cấu tạo vòng. Vì trong thực tế một aldehyde (ketone) có thể tác dụng với một rượu để tạo thành một hemiacetal (hemiketal).



Phản ứng tạo thành hemiacetal (hemiketal) có thể xảy ra trong nội bộ phân tử monosaccharide. Sự tạo vòng xảy ra do tác dụng của nhóm carbonyl với một trong các nhóm hydroxyl (–OH) trong cùng một phân tử monosaccharide tạo thành hemiacetal (hemiketal) vòng. Hình 4.6 trình bày cơ chế hình thành cấu tạo vòng của glucose.



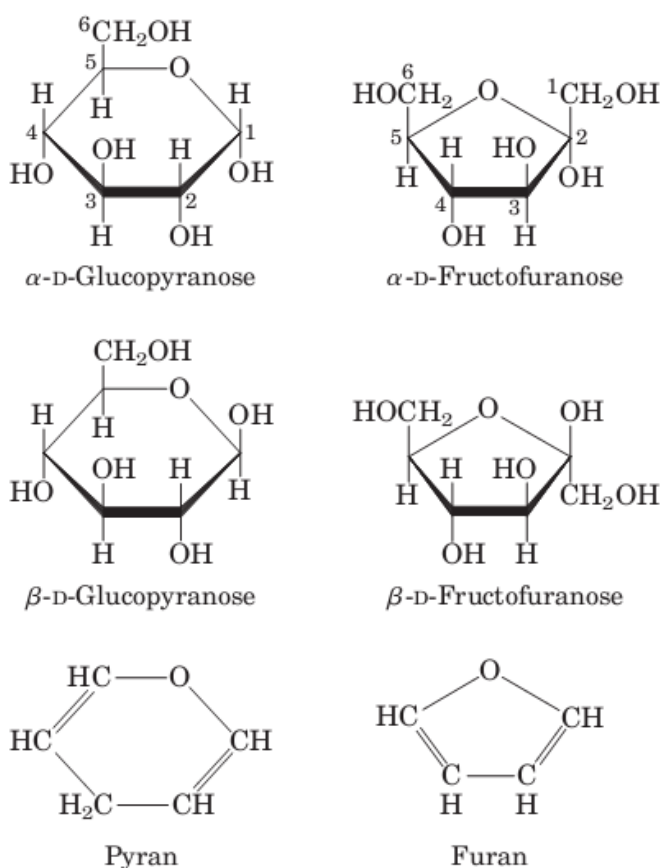
Hình 4.6. Sơ đồ hình thành vòng của glucose

(David L. Nelson et al., 2008)

Sự tạo vòng của monosaccharide tạo thêm một carbon hoạt quang mới được gọi là carbon anomer. Tùy theo vị trí của nhóm hydroxyl của carbon anomer mà ta có dạng đồng phân α và β . Nếu nhóm hydroxyl của carbon anomer nằm bên dưới hình chiếu Haworth thì gọi là dạng α , ngược lại nếu nhóm hydroxyl của carbon anomer nằm bên trên hình chiếu Haworth thì gọi là dạng β .

Trong dung dịch của monosaccharide hiện diện một cân bằng giữa dạng vòng (α và β) và dạng thẳng. Ví dụ: đối với dung dịch glucose ở nhiệt độ phòng thì có 2/3 là dạng β , 1/3 là của dạng α và một lượng rất nhỏ ở dạng thẳng.

Phụ thuộc vào nhóm hydroxyl của nguyên tử carbon nào tiếp nhận trong sự tạo nên hemiacetal (hemiketal) mà có thể nhận được vòng 5 cạnh (nguyên tử C_4 liên kết với oxy ở C_1) hay 6 cạnh (nguyên tử C_5 liên kết với oxy ở C_1). Dạng 5 cạnh có cấu tạo tương tự nhân furan nên gọi là dạng furanose, dạng 6 cạnh có cấu tạo tương tự nhân piran nên được gọi là dạng pyranose (hình 4.7).

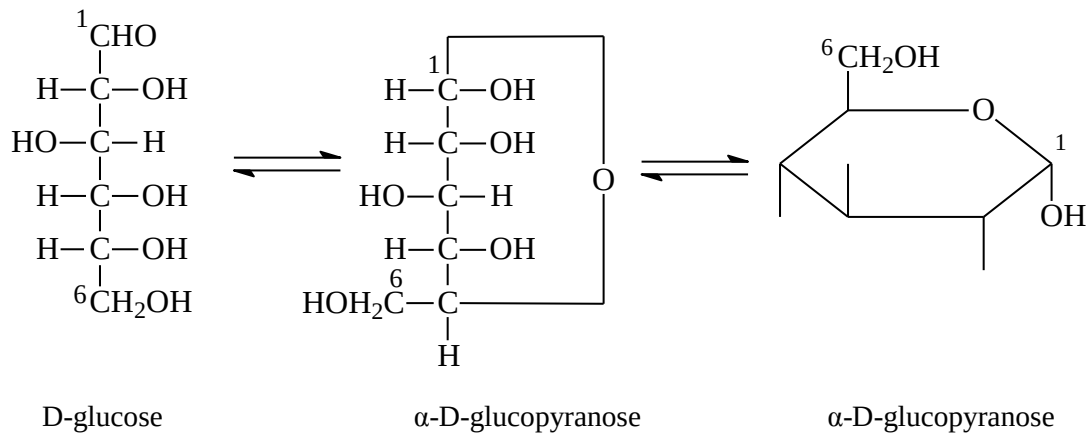


Hình 4.7. Công thức cấu tạo vòng của glucose và fructose

(David L. Nelson et al., 2008)

Nguyên tắc chuyển từ cấu tạo thẳng của dạng Fisher sang dạng vòng Haworth: các nhóm thế nằm bên phải hình chiếu của các nguyên tử carbon hoạt quang ở công thức Fisher khi

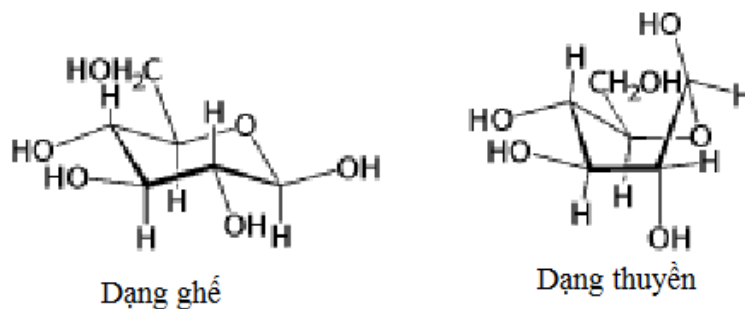
chuyển qua hình chiếu vòng Haworth thì nó nằm dưới mặt phẳng của vòng, còn nhóm thế nằm bên trái thì nằm phía trên mặt phẳng của vòng (hình 4.8).



Hình 4.8. Mối quan hệ giữa công thức cấu tạo dạng Fisher và Haworth của glucose

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Trong thiên nhiên vòng piran không phải chỉ ở dạng phẳng mà nó còn tồn tại ở dạng gấp khúc. Mặt phẳng của nó có thể xuất hiện phần lớn ở dạng hình ghế và dạng hình thuyền, các nhóm thế được sắp xếp theo trục thẳng theo vị trí nằm ngang. Dạng hình ghế bền hơn dạng hình thuyền.



Hình 4.9. Cấu hình dạng ghế và dạng thuyền của glucopyranose

(Jeremy M. Berg et al, 2007)

Cấu trúc vòng của monosaccharide giúp giải thích được những hiện tượng:

- Số đồng phân lập thể tăng lên do khi hình thành cấu tạo vòng có thêm 1 carbon hoạt quang.
- Monosaccharide không tham gia vào một vài phản ứng của chức aldehyde là do monosaccharide không còn nhóm aldehyde.

– Có hiện tượng chuyển quay là do hình thành thêm đồng phân α và β . Dung dịch glucose lúc mới pha có góc quay là $+112,2^{\circ}$, nhưng sau đó chúng bị giảm dần và đạt được $+52,7^{\circ}$ thì ổn định.

– Nhóm hydroxyl ở vị trí carbon anomer (còn được gọi là hydroxyl glycoside) có khả năng phản ứng cao hơn so với các nhóm hydroxyl thường của alcol. Vì thế monosaccharide có khả năng tác dụng với methanol hình thành ether.

4.2.2. Tính chất vật lý

Monosaccharide là những chất rắn, không màu, dạng tinh thể, có vị ngọt. Vị ngọt của monosaccharide không giống nhau, nếu vị ngọt của đường sucrose là 100% thì fructose sẽ có độ ngọt là 173%, glucose là 74%, lactose là 16% (Phạm Thục Cúc, 2002).

Dung dịch của monosaccharide (trừ hydroxyketone) đều có khả năng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực vì trong công thức cấu tạo của chúng có carbon hoạt quang.

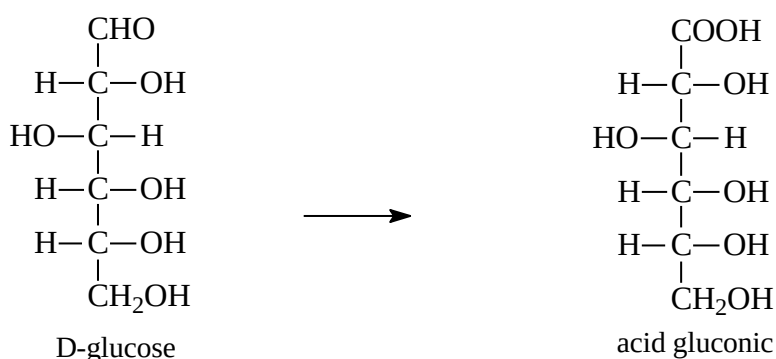
Do sự có mặt của nhiều nhóm hydroxyl trong phân tử nên nhìn chung monosaccharide là những chất dễ hòa tan trong nước và không tan trong các dung môi hữu cơ. Khi cô đặc dung dịch monosaccharide sẽ thu được các tinh thể.

4.2.3. Tính chất hóa học

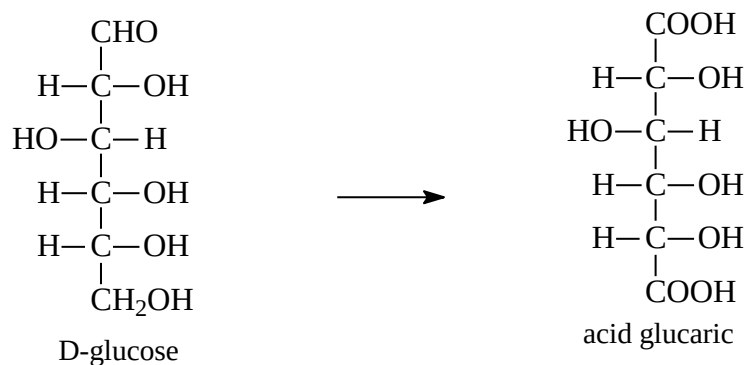
a. Tác dụng với chất oxy hóa

Khi oxy hóa aldose trong môi trường acid thì tùy theo tác nhân oxy hóa ta có 3 dạng acid monosaccharide tạo thành: aldonic, aldalic, alduronic.

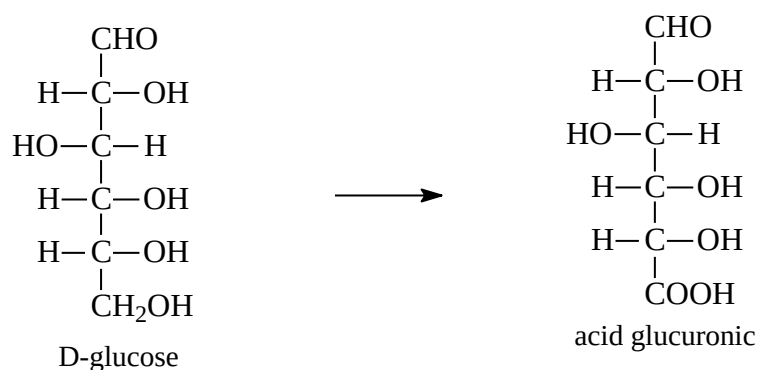
– Nếu oxy hóa nhẹ bằng nước brom, clo, iod... trong môi trường acid thì nhóm aldehyde bị oxy hóa và thu được acid aldonic. Acid gluconic ở dạng muối canxi được sử dụng trong y học.



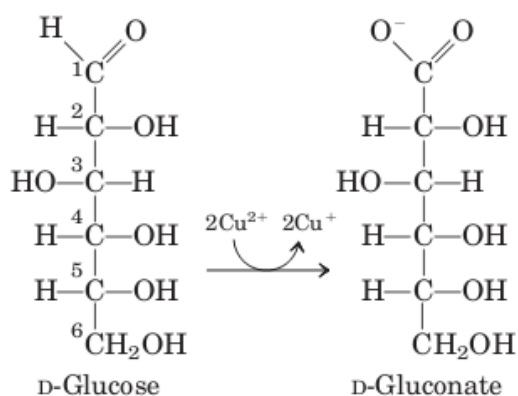
– Nếu oxy hóa bằng tác nhân oxy hóa mạnh hơn (ví dụ: HNO_3) thì cả chức rượu bậc I và chức aldehyde đều bị oxy hóa và thu được một diacid (acid aldalic).



– Khi oxy hóa các aldose bằng dung dịch nước brom, nếu bảo vệ nhóm –OH ở carbon anomer trước khi oxy hóa (bằng cách methyl hóa hoặc acetyl hóa) thì nhóm alcol bậc I của monosaccharide bị oxy hóa và thu được acid alduronic. Các alduronic có ý nghĩa quan trọng trong cơ thể sống, acid glucuronic có khả năng khử các độc tố từ bên ngoài thâm nhập vào cơ thể bằng cách kết hợp với các độc tố đó tạo thành glucorid và thải ra ngoài cơ thể.



Oxy hóa aldose trong môi trường kiềm: lúc đầu các acid aldonic được tạo nên, sau đó xảy ra hiện tượng phân hủy sườn carbon và tạo ra hàng loạt các sản phẩm có tính khử mạnh. Vì thế monosaccharide dễ dàng khử các chất oxy hóa yếu, phản ứng của các monosaccharide đơn giản với Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, và dung dịch Fehling được sử dụng rộng rãi để phát hiện các monosaccharide và định lượng chúng.

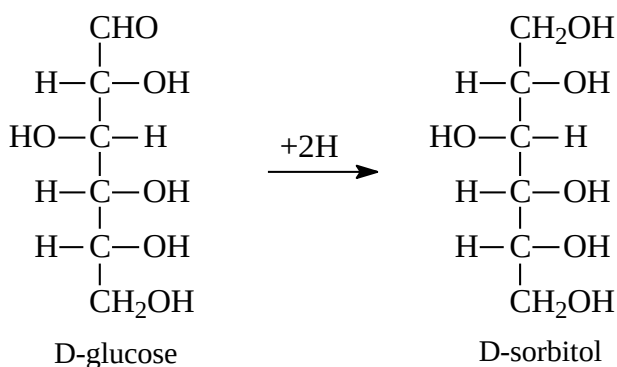
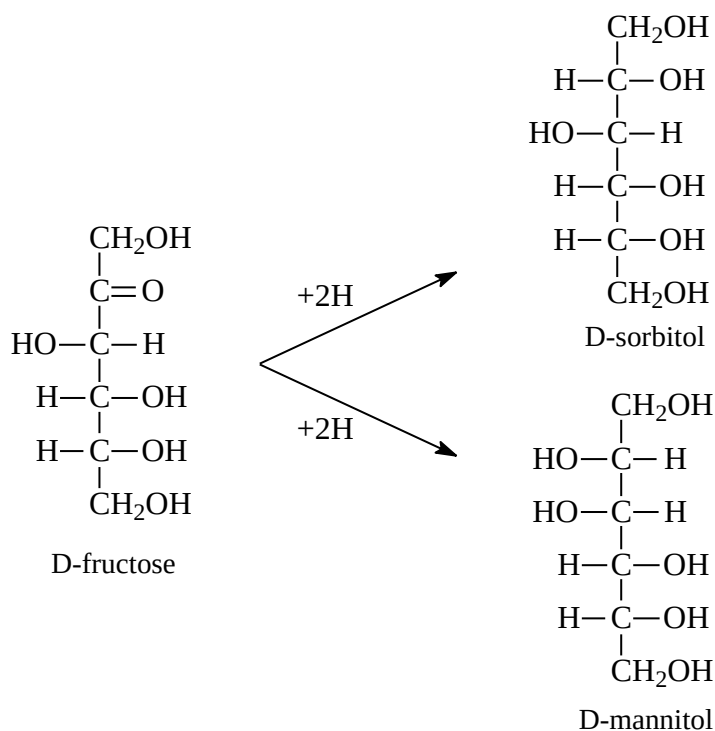


Các ketose trong môi trường acid hoặc trong môi trường kiềm sẽ bị oxy hóa với sự đứt mạch carbon.

b. Tác dụng với chất khử

Trong phân tử monosaccharide có nhóm chức aldehyde hoặc ketone cho nên monosaccharide có tính oxy hóa. Khi tác dụng với chất khử thì monosaccharide bị khử tạo thành polyol.

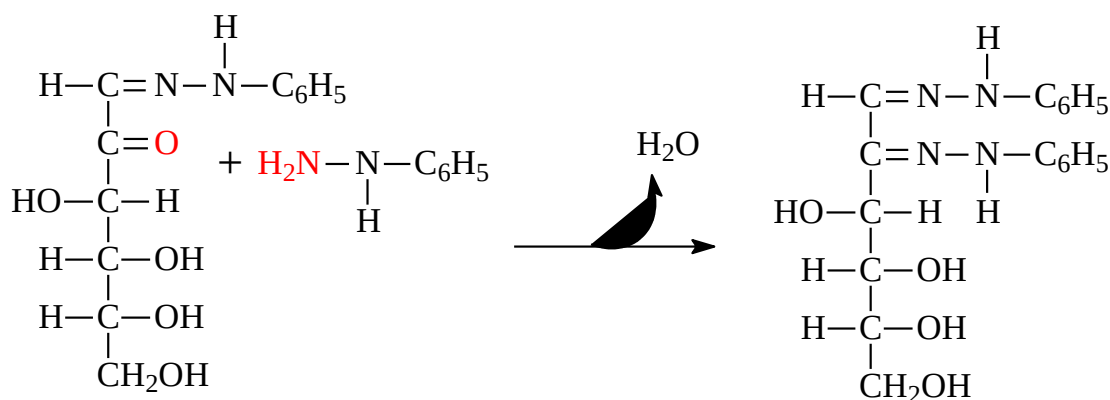
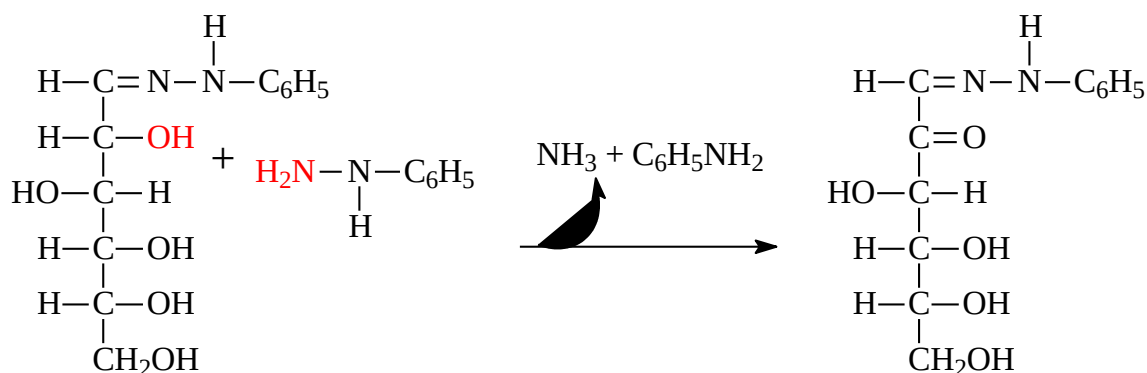
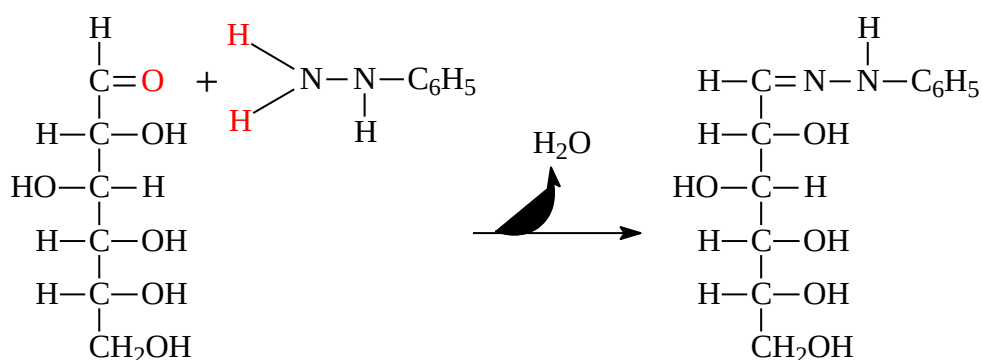
Khi bị khử thì các aldose chỉ tạo nên một polyol, còn khi khử các ketose thì tạo nên 2 polyol đồng phân. Để tiến hành phản ứng khử, có thể dùng khí hydro hoạt động có kim loại xúc tác hay hỗn hợp natri trong nước.



c. Tác dụng với phenylhydrazin

Trong điều kiện xác định, một phân tử monosaccharide có thể phản ứng với 3 phân tử phenylhydrazin tạo thành tinh thể ozazon. Phản ứng này xảy ra đối với các monosaccharide có tính khử.

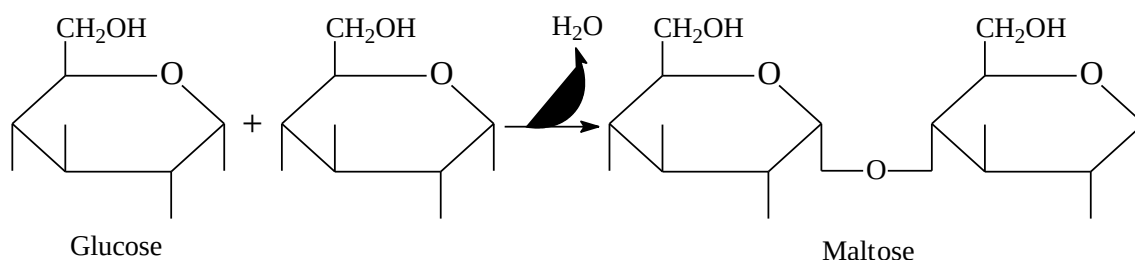
Các ozazon tạo thành có thể khác nhau về hình dạng tinh thể và nhiệt độ nóng chảy, vì vậy có thể dựa vào tính chất của ozazon tạo thành để nhận dạng monosaccharide tương ứng.



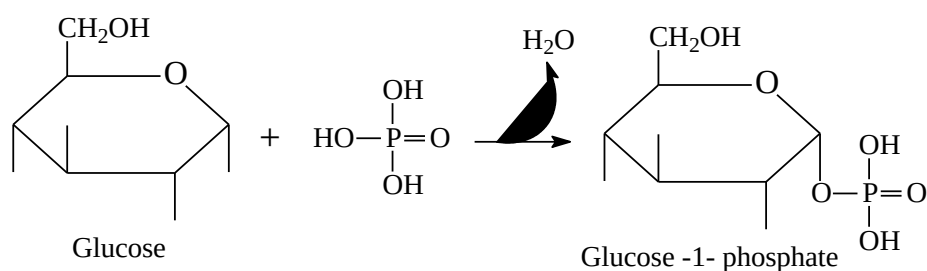
d. Sự tạo thành liên kết glycoside

Do sự có mặt của nhóm hydroxyl ở vị trí carbon anomer cho nên các monosaccharide có khả năng hình thành liên kết glycoside.

Sự hình thành các liên kết glycoside này có thể xảy ra giữa các monosaccharide với nhau để tạo thành oligosaccharide hoặc polysaccharide.

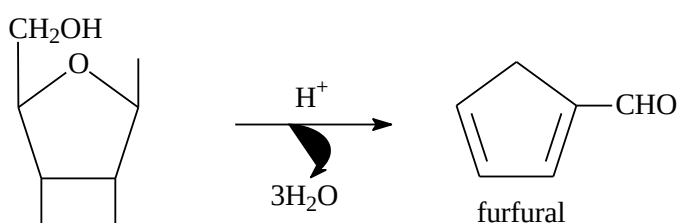
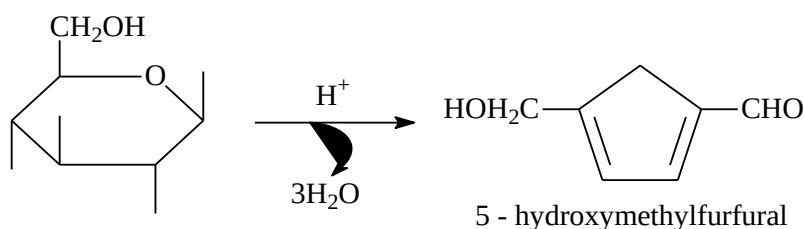


Liên kết glycoside cũng có thể xảy ra giữa monosaccharide với các hợp chất khác để tạo thành liên kết ester. Quan trọng là phản ứng tạo thành ester phosphate của monosaccharide, những ester phosphate của monosaccharide có vai trò quan trọng trong sự trao đổi chất của mọi tế bào.



e. Tác dụng với acid và kiềm

Monosaccharide bền vững trong các dung dịch acid vô cơ loãng đun nóng. Dưới tác dụng của acid đậm đặc, monosaccharide bị khử nước và tạo thành aldehyde vòng furfural. Từ hexose tạo nên hydroxymethyl furfural, còn từ pentose cho ra furfural. Các ketose tạo hydroxymethyl furfural với tốc độ lớn hơn aldohexose.

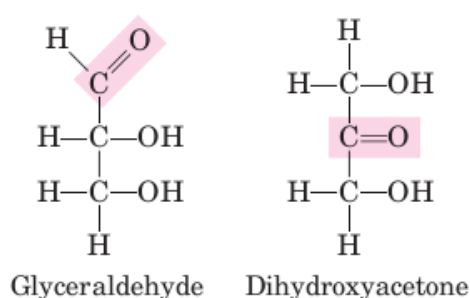


Đối với dung dịch kiềm loãng ở nhiệt độ phòng thì chúng kích thích sự chuyển nhóm tương quan của nguyên tử anomer carbon và nguyên tử carbon kế bên mà không làm đứt mạch và không làm xáo trộn các nguyên tử lẫn nhau, gọi là hiện tượng epimer hóa.

Khi đun nóng với kiềm loãng hay nồng độ kiềm cao các monosaccharide bị chuyển nhóm nội phân tử, bị đứt đoạn và bị ngưng tụ. Khi ngưng tụ tạo nên sản phẩm có màu, cường độ màu phụ thuộc vào nồng độ glucid.

4.2.4. Các monosaccharide tiêu biểu

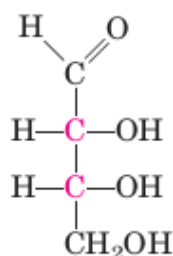
Triose ($C_3H_6O_3$): glyceraldehyde và dihydroxyacetone là những triose chủ yếu, những ester phosphat của triose là những sản phẩm trung gian của sự chuyển hóa của các monosaccharide phức tạp hơn, cũng như trong quá trình quang hợp của thực vật và quang hóa ở vi sinh vật.



Hình 4.10. Công thức cấu tạo của glyceraldehyde và dihydroxyacetone

(David L. Nelson et al., 2008)

Tetrose ($C_4H_8O_4$): Ở nhóm này thì erytrose là chất được quan tâm nhất vì erytrose là sản phẩm trung gian trong quang hợp và trong chu trình pentosephosphat.

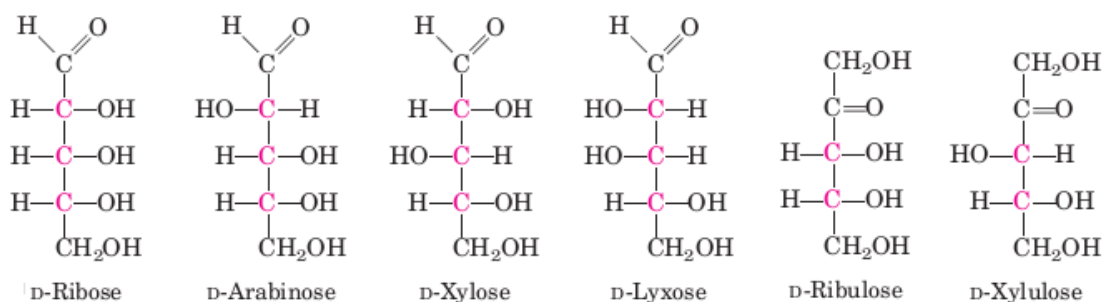


Hình 4.11. Công thức cấu tạo của D-erytrose

(David L. Nelson et al., 2008)

Pentose: là những monosaccharide chứa 5 carbon gặp trong thành phần của nhiều tổ chức thực vật và động vật, chúng cũng tồn tại một phần ở trạng thái tự do. Các pentose quan trọng

thường gặp là D-xylose, D-ribose, D-lyxose, D-arabinose, D-ribulose và D-xylulose (hình 4.12). Dẫn xuất quan trọng của D-ribose là D-deoxyribose, một thành phần quan trọng của acid deoxyribonucleic.

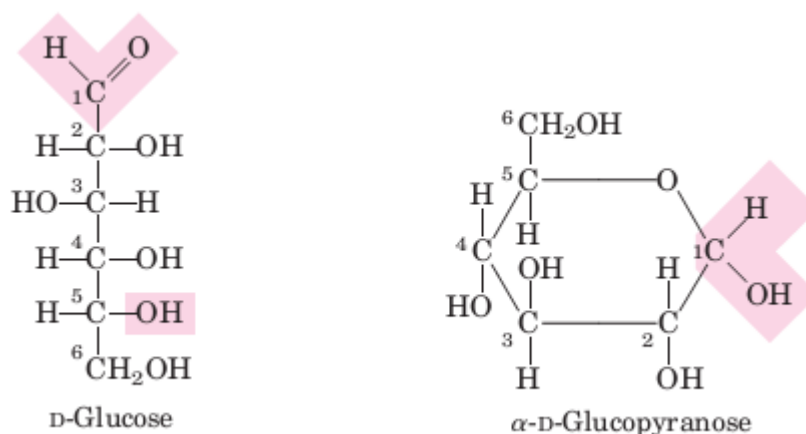


Hình 4.12. Công thức cấu tạo của các pentose thường gặp

(David L. Nelson et al., 2008)

Hexose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$):

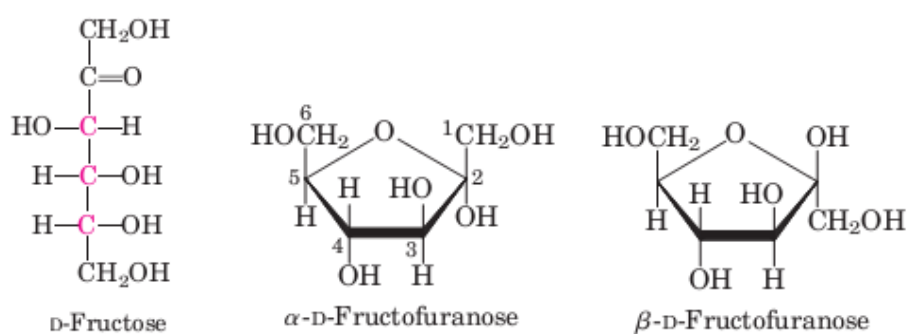
– D-glucose: là monosaccharide phổ biến ở thực vật cũng như động vật, có mặt ở dạng tự do trong các phần xanh của thực vật, trong hạt, trong quả, trong mật ong, trong máu của động vật (ở những người khỏe mạnh trong máu có khoảng $0,07 \div 0,11 \%$ glucose). Ngoài ra glucose còn có trong thành phần cấu tạo của các polysaccharide (tinh bột, cellulose, glycogen...). Dung dịch glucose làm quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực sang phải nên còn được gọi là dextrose. Trong dung dịch, D-glucose tồn tại chủ yếu ở dạng glucopyranose.



Hình 4.13. Công thức cấu tạo của D-glucose

(David L. Nelson et al., 2008)

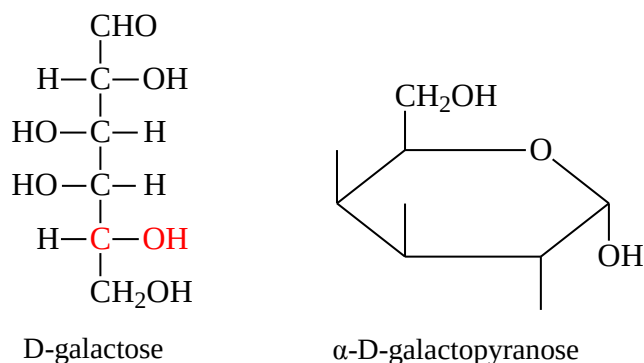
– D-fructose: có trong mật hoa, trong quả; trong các monosaccharide thì fructose là ngọt nhất, dạng β ngọt gấp 3 lần dạng α .



Hình 4.14. Công thức cấu tạo của D-fructose

(David L. Nelson et al., 2008)

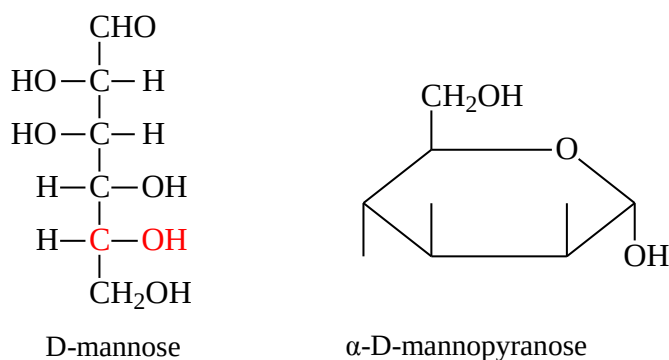
– D-galactose: có trong thành phần của đường sữa, melibiose, trong trisaccharide raffinose, trong thành phần của oligosaccharide và có trong nhiều polysaccharide của động vật và thực vật. Galactose có trong thành phần cấu tạo của agar. Galactose không bị lên men bởi nấm men.



Hình 4.15. Công thức cấu tạo của D-galactose

(Phạm Thu Cúc, 2002)

– D-mannose: mannose gặp trong thành phần của polysaccharide cao phân tử, trong dịch nhầy, glucoprotein; mannose dễ dàng bị lên men bởi nấm men.



Hình 4.16. Công thức cấu tạo của D-mannose

(Phạm Thu Cúc, 2002)

4.3. OLIGOSACCHARIDE

4.3.1. Khái niệm chung

Oligosaccharide có từ 2 đến 10 gốc monosaccharide, chúng liên kết với nhau bởi các liên kết glycoside. Tùy theo số gốc có trong thành phần phân tử mà người ta gọi tên tương ứng: disaccharide, trisaccharide, tetrasaccharide...

Theo nguyên tắc cấu tạo của oligosaccharide người ta chia ra oligosaccharide khử và oligosaccharide không khử. Oligosaccharide khử là khi gốc monosaccharide sau cùng còn nhóm hydroxyl ở carbon anomer, oligosaccharide không khử là khi nhóm hydroxyl ở carbon anomer của gốc monosaccharide sau cùng tham gia vào hình thành liên kết glycoside.

Theo thành phần của các monosaccharide tạo thành người ta chia ra làm homooligosaccharide (chỉ có một loại monosaccharide) và heterooligosaccharide (chứa nhiều monosaccharide khác nhau).

Theo cấu tạo của phân tử oligosaccharide có thể phân thành dạng nhánh hay mạch thẳng.

Oligosaccharide tan tốt trong nước, có vị ngọt. Khi bị thủy phân sẽ làm đứt liên kết glycoside và giải phóng ra các monosaccharide.

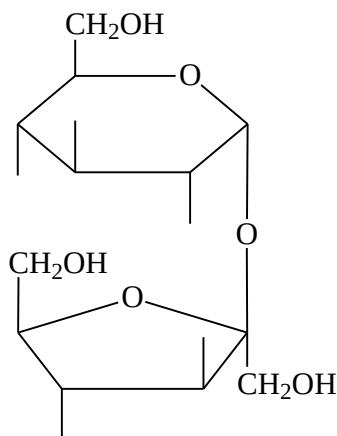
Disaccharide là những oligosaccharide phổ biến rộng rãi trong thiên nhiên. Các disaccharide được chia thành dạng khử và dạng không khử.

4.3.2. Các oligosaccharide tiêu biểu

a. Sucrose (α -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-fructofuranosid)

Sucrose (saccharose) được cấu tạo từ glucose và fructose, hai monosaccharide này liên kết với nhau nhờ 2 nhóm hydroxyl ở carbon anomer của chúng nên sucrose không có tính khử.

Sucrose có phổ biến rộng rãi trong thực vật, có nhiều nhất ở củ cải đường và đường mía vì thế chúng được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất sucrose.



Hình 4.17. Công thức cấu tạo của sucrose

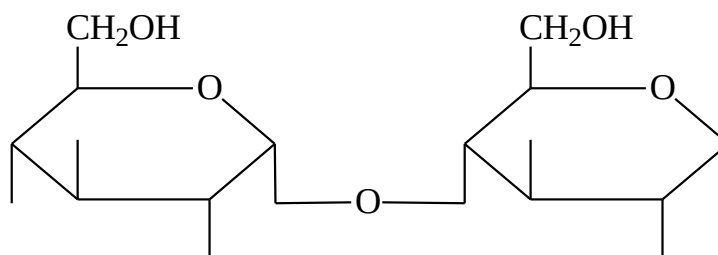
(Phạm Thu Cúc, 2002)

Sucrose hòa tan tốt trong nước (ở 0°C độ hòa tan là 62%), dễ bị thủy phân trong môi trường acid. Tốc độ thủy phân sucrose lớn hơn rất nhiều tốc độ thủy phân các disaccharide khác ở cùng điều kiện.

Trong quá trình thủy phân sucrose bằng acid hoặc enzyme invertase thì sẽ thu được lượng α -D-glucose và β -D-fructose bằng nhau, và sản phẩm tạo ra được gọi là đường nghịch đảo (vì dung dịch sucrose ban đầu có $[\alpha]_D = +66,5^0$, còn sản phẩm tạo ra có $[\alpha]_D = -20^0$).

b. Maltose (α -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-glucopyranose)

Maltose được tạo nên từ 2 phân tử α -D-glucose nhờ liên kết $\alpha(1\rightarrow4)$ (nhóm hydroxyl glycoside ở C1 của phân tử α -D-glucose thứ nhất liên kết với nhóm hydroxyl ở C4 của phân tử α -D-glucose thứ hai). Vì nhóm hydroxyl ở carbon anomer vẫn còn tự do nên maltose còn tính khử (hình 4.18).



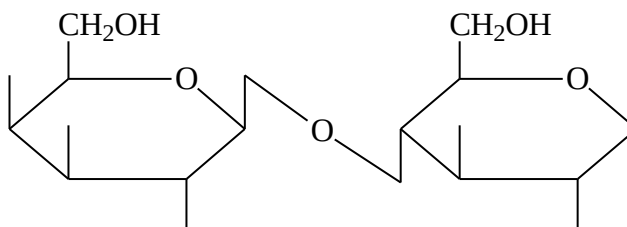
Hình 4.18. Công thức cấu tạo của maltose

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Maltose ít được gặp ở trạng thái tự do, thường được tạo nên trong quá trình thủy phân tinh bột dưới tác dụng của β -amylase.

c. Lactose (β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-glucopyranose)

Lactose được cấu tạo từ 1 phân tử galactose và 1 phân tử glucose, kết hợp với nhau nhờ nhóm hydroxyl ở carbon anomer của galactose và nhóm hydroxyl ở C₄ của glucose. Vì vẫn còn nhóm hydroxyl carbon anomer tự do nên maltose còn tính khử.



Hình 4.19. Công thức cấu tạo của lactose

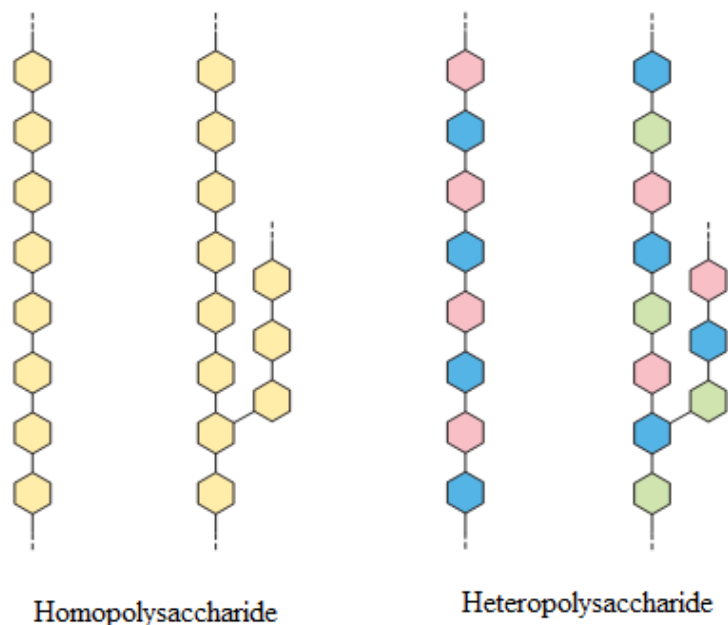
(Phạm Thu Cúc, 2002)

Lactose có trong sữa người và động vật nên còn gọi là đường sữa. Ở thực vật bậc cao thì lactose ít gặp.

4.4. POLYSACCHARIDE

5.2.1. Đặc tính chung

Hầu hết glucid tìm thấy trong tự nhiên đều ở dạng polysaccharide. Polysaccharide được cấu tạo bởi nhiều monosaccharide liên kết với nhau nhờ các liên kết α -glycoside hoặc β -glycoside. Trong thành phần của polysaccharide nếu chỉ có một loại monosaccharide thì gọi là homopolysaccharide, hoặc do nhiều loại monosaccharide cấu tạo nên thì gọi là heteropolysaccharide (hình 4.20).



Hình 4.20. Mô hình cấu tạo của homopolysaccharide và heteropolysaccharide

(David L. Nelson et al., 2008)

Theo đặc tính của mạch polysaccharide thì có thể chia làm dạng mạch thẳng và dạng mạch phân nhánh.

Dựa vào chức năng sinh học thì polysaccharide được chia ra thành polysaccharide dự trữ và polysaccharide cấu trúc.

Polysaccharide do nhiều gốc monosaccharide kết hợp lại với nhau, có khối lượng phân tử lớn nên nó không còn tính khử.

Hệ thống danh pháp của polysaccharide không có. Để gọi tên các polysaccharide đồng thể, người ta dựa vào thành phần monosaccharide có trong phân tử mà thay thế đuôi -ose thành -an, ví dụ: D-glucan chỉ các polysaccharide được cấu tạo từ các gốc D-glucose. Bên cạnh đó vẫn còn gọi tên các polysaccharide theo các tên được đặt từ lâu: tinh bột, glycogen, pectin...

Khác với monosaccharide và oligosaccharide, polysaccharide không tan trong nước, tạo dung dịch keo trong nước nóng, không có vị ngọt, rất khó tách ra khỏi mô.

5.2.2. Các polysaccharide tiêu biểu

a. Tinh bột

Tinh bột là glucid dự trữ chủ yếu của thực vật, là nguồn thức ăn và cung cấp năng lượng chính cho người và động vật. Tinh bột chủ yếu có trong các hạt ngũ cốc.

Trong thực vật tinh bột là chất dinh dưỡng dự trữ và chúng ở trong các hạt tinh bột. Những hạt tinh bột này khác nhau theo hình dạng, kích thước, thành phần hóa học và tính chất tùy thuộc vào các loại hạt khác nhau. Ví dụ: hạt tinh bột khoai tây có kích thước lớn hơn hạt tinh bột của lúa; hạt tinh bột của ngô có cấu tạo gồm nhiều hạt nhỏ hình thành.

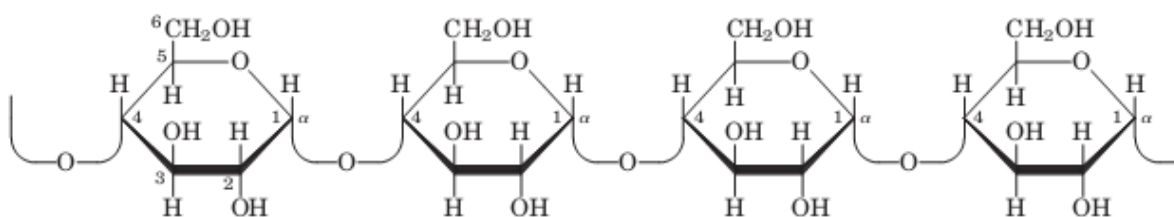
Tinh bột chủ yếu được cấu tạo từ hai polysaccharide là amylose và amylopectin, chúng khác nhau về cấu tạo và tính chất. Trong tinh bột lượng amylose tỉ lệ với amylopectin khoảng 1/4. Trong một số trường hợp tỷ lệ này có thể thay đổi, ví dụ: trong gạo nếp chứa ít amylose, trong lúa mì amylopectin chiếm 100%, ở hạt táo amylose chiếm 100%.

Dưới tác dụng của enzyme amylase hoặc đun nóng với acid, tinh bột bị thủy phân cho ra các sản phẩm trung gian có phân tử lượng khác nhau:

- Amylodextrin: tác dụng với iod nhuộm màu tím xanh, nó là bột trắng tan trong ethanol 25%, nhưng kết tủa ở ethanol 40%.
- Eritrodextrin: tạo màu đỏ nâu với iod, hòa tan trong ethanol 55% và bị kết tủa ở ethanol 65%.
- Achrodextrin: không tạo màu với iod, tan được ở nồng độ ethanol 70%.
- Maltodextrin: không cho màu với iod và không bị tủa bằng ethanol.
- Các dextrin này có thể tiếp tục bị thủy phân hoàn toàn tạo thành các gốc glucose.
- Tuy nhiên ở những điều kiện xác định (dưới tác dụng của enzyme β -amylase) maltose là thành phần chủ yếu trong sản phẩm thủy phân tinh bột.

Amylose:

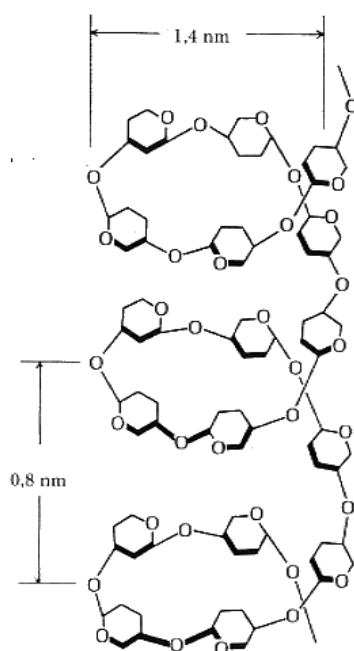
- Amylose là homopolysaccharide có cấu tạo mạch thẳng, không phân nhánh, do các gốc α -D-glucopyranose kết hợp với nhau bằng liên kết α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside (hình 4.21).



Hình 4.21. Công thức cấu tạo của amylose

(David L. Nelson et al., 2008)

– Trong phân tử amylose số lượng gốc α -D-glucopyranose là khoảng $300 \div 1.000$. Trong dung dịch amylose có cấu tạo dạng xoắn ốc theo kiểu lò xo, mỗi vòng xoắn có 6 gốc glucose, cấu trúc xoắn được giữ nhờ liên kết hydro được tạo thành giữa các nhóm $-OH$ tự do (hình 4.22).



Hình 4.22. Mô hình cấu trúc xoắn ốc của amylose

(David L. Nelson et al., 2008)

– Amylose dễ dàng tan trong nước nóng và cho dung dịch với độ nhớt không cao, dung dịch amylose không bền vững, dễ tạo thành kết tủa khi để yên.

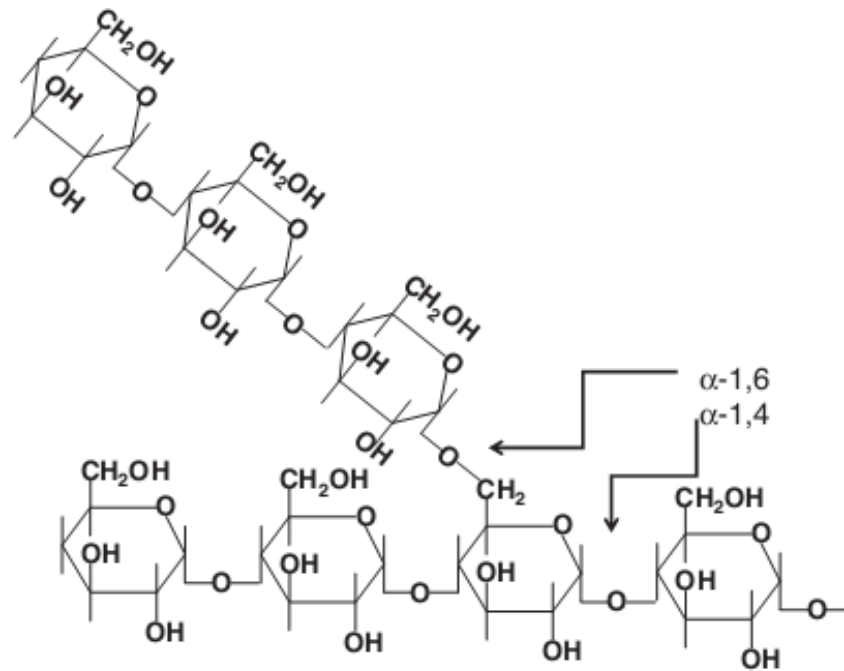
– Đối với butanol và pentanol thì amylose bị kết tủa hoàn toàn và amylose bị hấp thụ trên cellulose. Với dung dịch iod thì amylose cho màu xanh đặc trưng do sự hấp thụ iod vào bên trong vòng xoắn ốc của amylose, mỗi vòng xoắn hấp thụ một phân tử iod. Các nhóm $-OH$ nằm bên ngoài vòng xoắn, các nhóm carbua hydro thì nằm bên trong vòng xoắn bao quanh phân tử iod. Nếu đun nóng, liên kết hydro bị cắt đứt, mạch amylose duỗi thẳng làm cho iod bị tách ra khỏi amylose làm cho dung dịch bị mất màu.

– Khối lượng phân tử của amylose phụ thuộc nguồn gốc của loại tinh bột, phân tử lượng của khoai tây gần 400.000 Dalton, của hạt bắp và lúa khoảng $100.000 \div 200.000$ Dalton.

– Amylose thường được phân bố ở phần bên trong của hạt tinh bột. Dung dịch amylose có độ nhớt thấp hơn dung dịch của amylopectin.

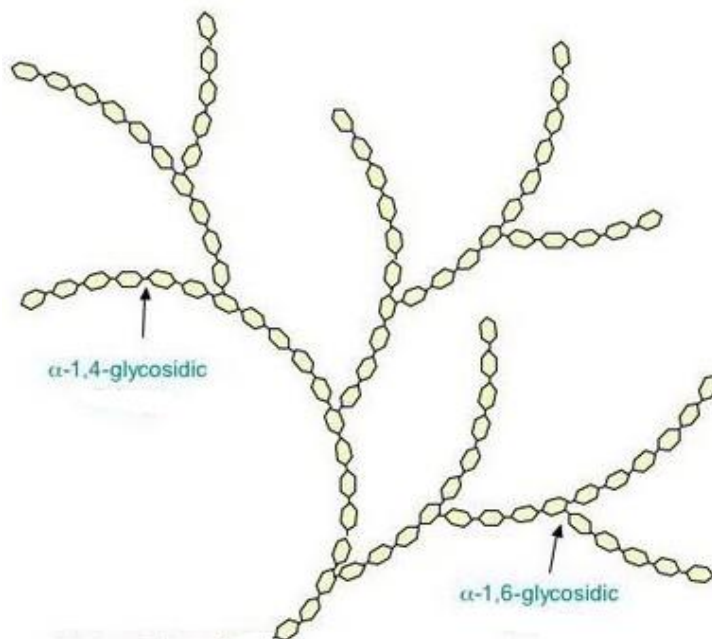
Amylopectin

– Amylopectin cũng được cấu tạo từ những gốc α -D-glucopyranose nhưng có sự phân nhánh ở điểm liên kết α -(1 $\rightarrow$ 6) glycoside. Có nghĩa là cấu tạo phân tử của nó ngoài liên kết α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside còn có liên kết α -(1 $\rightarrow$ 6) glycoside. Cứ khoảng 20 gốc glucose thì có một điểm phân nhánh (hình 4.23 và 4.24).



Hình 4.22. Công thức cấu tạo của amylopectin

(Lehmann, J, (1998)



Hình 4.23. Sơ đồ minh họa cấu trúc nhánh của amylopectin

(Lehmann, J, (1998)

– Amylopectin chỉ tan trong nước nóng có áp suất và cho dung dịch có độ nhớt cao, khi tác dụng với butanol và pentanol không bị kết tủa, không bị hấp thụ trên cellulose. Dung dịch bền, không bị kết tủa khi để yên. Trọng lượng phân tử của amylopectin khoảng $50.000 \div 1.000.000$ Dalton.

– Amylopectin được phân bố bên ngoài ở mặt ngoài của hạt tinh bột.

Sự hút nước và trương nở của tinh bột:

– Khi đun nóng tinh bột trong nước thì tinh bột bị trương nở mạnh tạo dung dịch có độ nhớt cao, hiện tượng này gọi là sự hồ hóa.

– Tinh bột hòa tan vào nước xảy ra theo quá trình sau: hạt tinh bột $\rightarrow$ hấp thụ nước qua vỏ $\rightarrow$ ngưng tụ nước lỏng $\rightarrow$ hydrate hóa và trương nở $\rightarrow$ phá vỡ hạt, đứt liên kết giữa các phân tử $\rightarrow$ phân tán $\rightarrow$ dung dịch.

– Các yếu tố ảnh hưởng đến sự trương nở của tinh bột:

+ Khả năng hút nước phụ thuộc kích thước hạt: hạt lớn hồ hóa trước, hạt nhỏ hồ hóa sau.

+ Nhiệt độ hồ hóa phụ thuộc vào thành phần amylose và amylopectin, vì amylose xếp thành chùm song song chặt chẽ hơn so với amylopectin nên khó cho nước đi qua.

+ Ảnh hưởng của nồng độ các ion trong dung môi: những ion mang điện tích cùng dấu thì sẽ đẩy nhau làm lung lay cấu trúc của hạt nên làm thay đổi nhiệt độ hồ hóa.

+ Ảnh hưởng của muối vô cơ: nồng độ thấp sẽ phá hủy liên kết hydro làm tăng độ hòa tan của tinh bột, nồng độ cao làm giảm sự hydrate hóa của tinh bột và làm kết tủa chúng.

+ Ảnh hưởng của môi trường kiềm: trong môi trường kiềm sự hồ hóa có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp vì kiềm làm ion hóa từng phần do đó làm cho sự hydrate hóa của phân tử tinh bột tốt hơn.

+ Ảnh hưởng của các chất không điện ly như đường và rượu: làm cho nhiệt độ hồ hóa tăng.

b. Glycogen

Glycogen là glucid dự trữ của động vật, là nguồn cung cấp năng lượng chính của người và động vật, có nhiều trong gan, cơ...

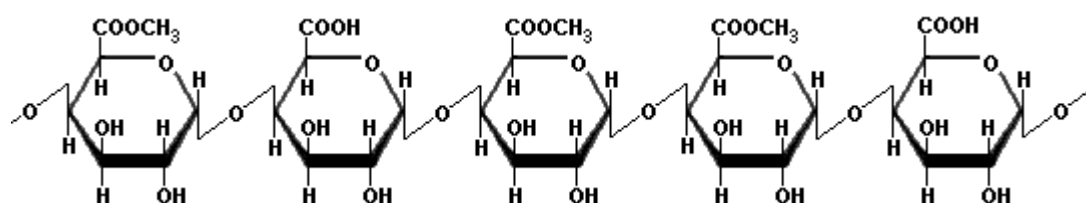
Glycogen có vai trò quan trọng trong chuyển hóa glucid ở cơ thể động vật. Glycogen hòa tan trong nước nóng. Khi tác dụng với iod cho màu đỏ tím hay đỏ nâu, giống màu của amylopectin với iod.

Cấu tạo của glycogen gần giống như amylopectin, nghĩa là trong phân tử có chứa liên kết α -(1 $\rightarrow$ 4) và α -(1 $\rightarrow$ 6) glycoside nhưng mức độ phân nhánh mạnh hơn: thường cứ 8 $\div$ 10 đơn vị glucose ở mạch chính với liên kết α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside thì có một mạch

nhánh với liên kết α -(1 $\rightarrow$ 6) glycoside. Độ dài của mạch nhánh ngắn hơn so với độ dài mạch nhánh của amylopectin, mỗi mạch nhánh có khoảng $8 \div 12$ đơn vị glucose.

c. Pectin

Pectin là polysaccharide của thực vật, tồn tại dưới 2 dạng: protopectin không tan và dạng pectin hòa tan. Dưới tác dụng của acid, enzyme protopectinase hoặc khi đun sôi thì protopectin chuyển thành pectin. Về mặt hóa học, pectin được cấu tạo từ các acid galacturonic bằng liên kết α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside, một số gốc được methyl hóa ở C₆.



Hình 2.24. Công thức cấu tạo của pectin

(David L. Nelson et al., 2008)

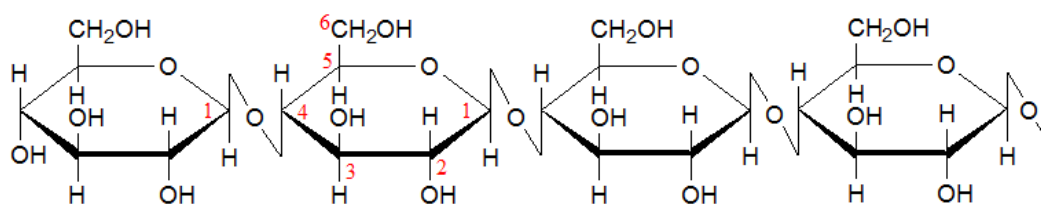
Tỷ lệ methyl hóa được biểu hiện bằng chỉ số methoxyl (DE), đó là phần trăm acid galacturonic dưới dạng ester methylic. Tên gọi pectin dùng để chỉ các chuỗi polygalacturonic methyl hóa 100%, tên gọi acid pectinic để chỉ chất được methyl hóa thấp hơn 100%, còn acid pectic chỉ polygalacturonic hoàn toàn không chứa nhóm methoxyl. Nhưng trong thực tế thì pectin dùng để chỉ cả acid pectinic và pectin.

Dựa vào chỉ số methoxyl người ta chia pectin làm hai loại: pectin có độ methyl hóa cao ($DE \geq 50$) và pectin có độ methyl hóa thấp ($DE < 50$). Điều kiện tạo gel của hai loại pectin này khác nhau. Với pectin có độ methyl hóa cao cần có chất rắn hòa tan (thường là sucrose) và một pH thấp để nó hình thành gel. Còn đối với pectin có độ methyl hóa thấp thì cần sự hiện diện của ion hóa trị hai (đặc biệt là ion Ca^{2+}) thì chúng mới tạo gel. Ngoài ra, khả năng tạo gel còn phụ thuộc vào chiều dài của mạch phân tử, phân tử càng dài thì khả năng tạo gel của pectin càng tốt. Pectin được sử dụng để làm mứt đông trái cây, trong sản xuất nước quả cô đặc, sauce cà chua...

Dưới tác dụng của kiềm hoặc enzyme pectinase thì nhóm methyl được giải phóng và tạo thành acid pectic.

d. Cellulose

Cellulose là polysaccharide chủ yếu của màng tế bào thực vật. Được cấu tạo từ các gốc β -D-glucopyranose theo liên kết β -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside (hình 4.25). Cellulose phổ biến rộng rãi trong thiên nhiên, nhất là trong thực vật. Nó là thành phần chủ yếu của thành tế bào thực vật. Cellulose là hợp chất hữu cơ nhiều nhất trong sinh quyển, trong gỗ cấu tạo 50% là cellulose, trong bông thì hầu như 100% là cellulose.



Hình 2.25. Công thức cấu tạo của cellulose

(David L. Nelson et al., 2008)

Cellulose có cấu trúc rất bền, khó bị thủy phân. Khi thủy phân bằng acid thì tạo thành β -D-glucopyranose, còn khi thủy phân ở điều kiện nhẹ nhàng hơn thì tạo thành cellbiose.

Những phân tử cellulose thường phân bố song song nhau, giữa chúng xuất hiện những liên kết hydro và tạo nên những sợi có đường kính 3,5nm, các sợi liên kết với nhau tạo thành bó gọi là microfibrils.

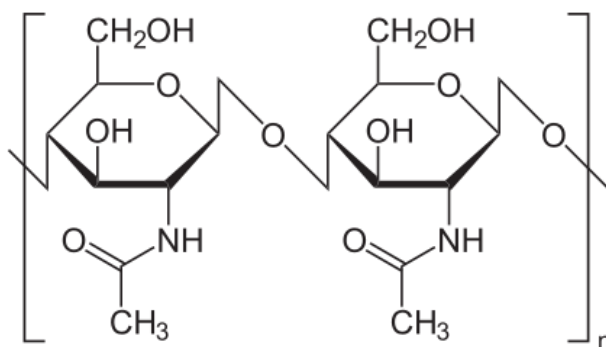
Cellulose khó bị bị thủy phân và có cấu trúc bền. Người và động vật không có enzyme phân giải cellulose cho nên nó không có giá trị dinh dưỡng, tuy nhiên nó có vai trò điều hòa hoạt động của tiêu hóa.

Các dẫn xuất của cellulose được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp như: nitrocellulose (dùng làm chất nổ, sợi nhân tạo), acetylcellulose (dùng làm sợi nhân tạo), carboxymethylcellulose (dùng trong sắc ký trao đổi ion)...

e. Chitin

Chitin tham gia vào thành phần của mô cứng hay bộ khung ngoài của những động vật chân đốt và vài động vật không xương sống khác. Không bao giờ gặp chitin ở dạng tự do, nó thường liên kết với protein, muối vô cơ, lipid và các sắc tố.

Theo cấu tạo hóa học thì chitin là polymer thẳng, có đơn vị cấu tạo cơ bản là N-acetylglucosamin, chúng liên kết với nhau bằng liên kết $\beta(1 \rightarrow 4)$ glycoside (hình 4.26). Chitin thực hiện chức năng bảo vệ, điểm tựa và cơ học trong những cơ thể khác nhau.



Hình 4.26. Công thức cấu tạo của chitin

(David L. Nelson et al., 2008)

Chitin không tan trong nước, acid, hay kiềm loãng và dung môi hữu cơ. Trong môi trường kiềm đun nóng chitin chuyển thành chitosan, một chất có nhiều ứng dụng trong nông nghiệp, công nghiệp và y học.

CÂU HỎI ÔN TẬP

Phần tự luận

- 1 Trình bày chức năng của glucid.
- 2 Trình bày cách phân loại và cấu tạo của monosaccharide.
- 3 Trình bày tính chất hóa học của monosaccharide.
- 4 Trình bày cấu tạo và tính chất của tinh bột.
- 5 Trình bày các yếu tố ảnh hưởng đến sự hồ hóa của tinh bột.
- 6 Độ methoxyl của pectin là gì? Giải thích cơ chế tạo gel của pectin.
- 7 Trình bày công thức cấu tạo của chitin.

Phần trắc nghiệm

- 1 Cấu hình D và L của monosaccharide được phân biệt dựa vào:
A. Vị trí của nhóm aldehyde hoặc ketone so với mạch carbon.
B. Cấu hình D chứa nhóm aldehyde, cấu hình L chứa nhóm ketone.
C. Sự phân bố của nhóm $-OH$ ở carbon hoạt quang áp chót so với mạch carbon.
D. Sự phân bố của nhóm $-OH$ ở carbon hoạt quang ở vị trí C_1 .
- 2 Trong dung dịch, glucose tồn tại ở dạng cấu tạo nào:
A. Cấu tạo vòng α .
B. Cấu tạo vòng β .
C. Cấu tạo vòng α , β , và mạch thẳng.
D. Cấu tạo vòng β và α .
- 3 Trong cấu tạo vòng của monosaccharide, đồng phân α và β khác nhau:
A. Vị trí nhóm chức aldehyde.
B. Vị trí nhóm chức ceton.
C. Vị trí nhóm hydroxyl ở carbon anomer.
D. Tùy theo vòng 6 cạnh hay 5 cạnh.

- 4 Khi aldose bị khử thì sẽ tạo thành:
- 1 polyol.
 - 2 polyol.
 - Rượu và CO_2 .
 - Acid aldonic.
- 5 Khi oxy hóa glucose, sản phẩm tạo thành có thể là:
- Acid gluconic, glucaric, glucuronic.
 - Acid aldonic, glucaric, glucuronic.
 - Acid gluconic và aldonic.
 - Acid aldonic.
- 6 Sucrose được cấu tạo từ:
- α -glucose và β -fructose.
 - α -glucose và α -fructose.
 - β -glucose và α -fructose.
 - α -glucose và β -galactose.
- 7 Chọn ra phát biểu đúng:
- Saccharose do β -fructose và α -glucose kết hợp tạo thành qua liên kết giữa -OH của C_1 của glucose và nhóm -OH của C_4 của fructose.
 - Maltose do 2 phân tử α -glucose sẽ kết hợp tạo thành qua liên kết giữa -OH của C_1 của phân tử đường này với -OH của C_6 của phân tử đường kia.
 - Lactose do α -glucose và β -galactose kết hợp tạo thành qua liên kết giữa -OH ở C_1 của galactose và -OH ở C_4 của glucose.
 - Cả 3 câu trên đều đúng.
- 8 Amylose và amylopectin đều được cấu tạo từ:
- α -D-glucose.
 - α -L-glucose.
 - D-glucose và D-fructose.
 - D-fructose.
- 9 Chọn phát biểu đúng:
- Amylose có hai đầu khử.
 - Amylopectin có một đầu khử và một đầu không khử.
 - Amylose có một đầu khử.
 - Amylose có hai đầu không khử.

- 10 Các D-glucose trong phân tử amylopectin liên kết với nhau bằng liên kết:
- A. $\alpha(1 \rightarrow 4)$ và $\alpha(1 \rightarrow 6)$.
B. $\alpha(1 \rightarrow 4)$ và $\beta(1 \rightarrow 6)$.
C. $\beta(1 \rightarrow 4)$ và $\alpha(1 \rightarrow 6)$.
D. Liên kết hydro.
- 11 Mật ong chứa chủ yếu là đường:
- A. Saccharose.
B. Glucose và galactose.
C. Fructose và galactose.
D. Glucose và fructose.
- 12 Cellobiose được tạo thành khi thủy phân:
- A. Amylose.
B. Saccharose.
C. Tinh bột.
D. Cellulose.
- 13 Tính nhớt dẻo của tinh bột tăng trong môi trường kiềm là vì:
- A. Trong môi trường kiềm cấu trúc tinh bột bị phá hủy để lộ những nhóm chức nên dễ kết hợp với H_2O làm tăng tính dẻo cho tinh bột
B. Trong môi trường kiềm cấu trúc tinh bột không bị phá hủy, trạng thái được giữ bền dẫn đến có tính nhớt tốt
C. Trong môi trường kiềm tạo ra nhiều ion $-OH$ làm tăng tính giữ nước nên làm tăng độ nhớt
D. A, B, C đều sai.
- 14 Chọn phát biểu đúng:
- A. Cellulose bền hơn tinh bột rất nhiều vì sợi cellulose có cấu trúc xoắn cuộn.
B. Cellulose dễ bị thủy phân bởi acid.
C. Hàm lượng cellulose có trong gỗ ít hơn hàm lượng cellulose có trong bông.
D. Cellulose rất bền không bị thủy phân.
- 15 Khả năng tạo gel của pectin phụ chủ yếu vào
- A. Chiều dài của pectin.
B. Chiều dài của chuỗi pectin và mức độ methyl hóa.
C. Nhiệt độ.
D. Các điện tích dương có trong phân tử pectin.

Chương 5. LIPID

Lipid là nguồn năng lượng quan trọng, so với protein và glucid thì lipid có khả năng sinh ra năng lượng lớn hơn. Trong chế biến thực phẩm, lipid ảnh hưởng đến tính chất của thực phẩm. Khi chế biến nhiệt, các sản phẩm có thêm lipid sẽ làm cho giá trị cảm quan và dinh dưỡng của thực phẩm tăng lên. Ngoài ra, lipid còn là chất dự trữ năng lượng và tham gia vào thành phần cấu tạo của tế bào, là tiền chất để tổng hợp nhiều hormone quan trọng.

5.1. ĐẠI CƯƠNG

5.2.3. Khái niệm

Lipid là một nhóm hợp chất hữu cơ không đồng nhất có trong tế bào sống được đặc trưng bởi sự có mặt trong phân tử của chúng một chức ester acid béo cao phân tử với rượu.

Theo thành phần hóa học thì lipid là những ester phức tạp của các acid béo bậc cao với glycerol hay với các rượu khác có cấu tạo đặc biệt. Ngoài những hợp phần này trong thành phần của một số lipid còn có acid phosphoric, bazơ nitơ hay glucid. Trong dịch chiết tách nhận được từ các mô động vật hay thực vật bằng dung môi hữu cơ thường có mặt của những rượu bậc cao, rượu đa vòng, vitamin tan trong chất béo.

Lipid là thành phần cấu tạo cơ bản của các màng tế bào, là nguồn nguyên liệu dự trữ quan trọng cần thiết cho cơ thể sống, vỏ che chở bề mặt của nhiều cơ quan. Lipid có ở dạng cấu tử của nguyên sinh chất tế bào và nó có trong tế bào với lượng không biến đổi. Lipid ở dạng hợp phần với protein là những phần tử cấu trúc của các màng tế bào và các bào quan. Do vậy mà chúng xác định sự vận chuyển các chất trong tế bào và tham gia vào hàng loạt các quá trình khác có liên quan đến chức năng của màng.

Lipid có trong tế bào của động vật, thực vật và vi sinh vật. Có thể ở dạng chất béo dự trữ (trong hạt ở thực vật, lớp mỡ dưới da hoặc quanh các nội bào ở động vật), hoặc ở dạng liên kết.

Tính chất chung của lipid là không hòa tan trong nước, mà hòa tan tốt trong các dung môi hữu cơ không phân cực như: benzen, aceton, cloroform, ether, toluen, ether petrol...

5.2.4. Vai trò

Lipid là nguyên liệu sinh năng lượng đối với cơ thể, khi oxy hóa 1g chất béo giải phóng ra 9,1 kcal năng lượng, gấp đôi năng lượng thu được khi phân giải 1g glucid. Đồng thời lipid cũng là chất dự trữ, ở dạng dự trữ nó dự trữ năng lượng cho quá trình trao đổi chất.

Chức năng quan trọng nhất của lipid là cấu tạo màng sinh học (màng tế bào, màng ti lạp thể...). Trong màng sinh học, lipid ở trạng thái liên kết với protein tạo thành hợp chất lipoprotein.

Lipid là dung môi hòa tan cho nhiều vitamin quan trọng như vitamin A, E, D, K....

Do có tính cách nhiệt tốt, lipid giữ nhiệt cho cơ thể, đặc biệt ở động vật biển và động vật ở vùng cực sử dụng đặc điểm này như một chức năng bảo vệ. Ở dạng mỡ đậm chúng bảo vệ cơ thể và các cơ quan khỏi sự gây thương tích do tác động cơ học.

Sáp bao bọc trên các lá và quả của thực vật, nó bảo vệ sự thoát hơi nước và sự xâm nhập của vi sinh vật. Hợp phần lipid của vi khuẩn xác định nhạy cảm của nó hay tính chịu đựng đối với kháng sinh. Một vài glucolipid có liên quan đến sự miễn dịch.

Đối với loài động vật ngủ đông, động vật di cư, các loài sâu kén, lipid còn là nguồn cung cấp nước, vì khi oxy hóa 100g lipid có 107g nước sinh ra.

Lipid góp phần tạo ra kết cấu cũng như tính cảm quan đặc trưng của rất nhiều thực phẩm.

5.2.5. Phân loại

Tùy theo cấu tạo hóa học, lipid có thể phân thành các nhóm như sau:

- Lipid đơn giản: khi thủy phân chỉ cho ra rượu và các acid béo, trong nhóm này có mấy nhóm: triacylglycerols, sáp, sterid.
- Lipid phức tạp: khi thủy phân lipid phức tạp ngoài các rượu và acid béo còn có các chất khác như: acid phosphoric, bazơ nitơ, hoặc các chất đường. Trong lipid phức tạp có thể chia thành các nhóm: phospholipid và glycolipid.

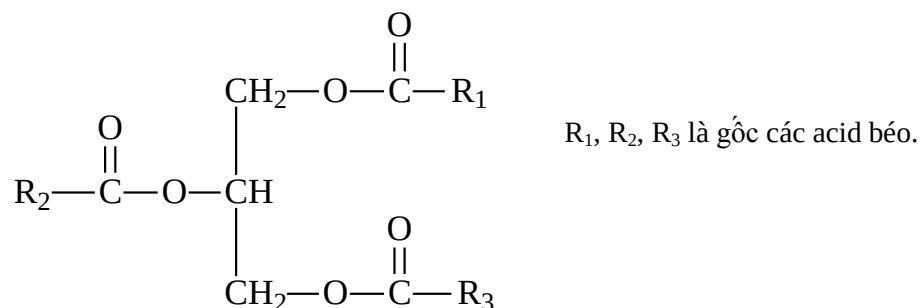
5.2. LIPID ĐƠN GIẢN

5.2.1. Triacylglycerols

a. Công thức cấu tạo và danh pháp

Triacylglycerols là chất béo dự trữ quan trọng ở động vật và người (gọi là mỡ), còn ở thực vật có nhiều trong hạt và quả của các cây có dầu (mè, dừa, đậu phộng...). Hàm lượng dầu của nhân hạt thầu dầu khoảng 65 ÷ 70%, hạt mè 48 ÷ 63%, đậu phộng 40 ÷ 60%, hạt đậu nành khoảng 18% (tất cả tính theo căn bản khô). Ở động vật triacylglycerols thường tập trung trong các mô mỡ, thành phần mô mỡ động vật gồm 70 ÷ 97% là lipid, chỉ có 0,5 ÷ 7,2% là protein và nước chiếm 2 ÷ 21%, còn các chất khác chiếm rất thấp (Phạm Thu Cúc, 2002).

Triacylglycerols là ester phức tạp của rượu đa nguyên tử glycerol và các acid béo cao phân tử, công thức cấu tạo chung:

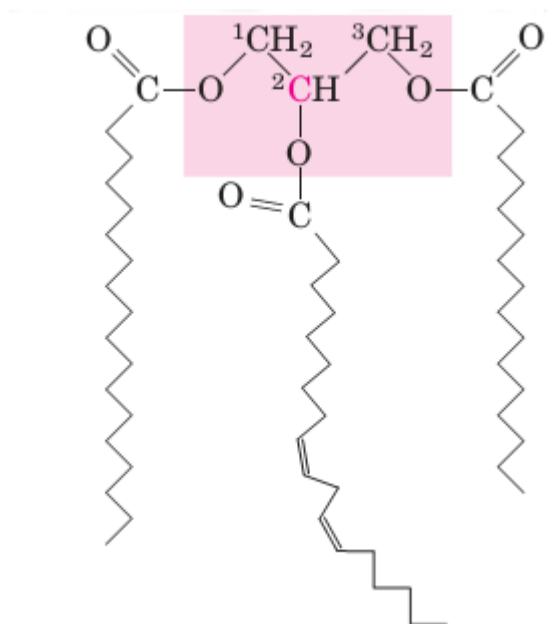


Hình 5.1. Công thức cấu tạo chung của triacylglycerols

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Trong phân tử glycerol có thể tất cả 3 nhóm hydroxyl được ester hóa, cũng có thể là 2 nhóm, đôi khi chỉ có một nhóm hydroxyl bị ester hóa. Triacylglycerols là dạng chất béo trung tính phổ biến, mặc dù mono và diacylglycerols cũng gặp trong thiên nhiên với tỷ lệ thấp nhưng chúng đóng vai trò quan trọng trong sự chuyển hóa lipid.

Triacylglycerols có thể chia ra triacylglycerols đơn giản (trong công thức cấu tạo chỉ có một loại acid béo) và triacylglycerols hỗn tạp (trong công thức cấu tạo có hai hoặc ba loại acid béo) (hình 5.2).



Hình 5.2. Công thức cấu tạo của 1-Stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmytoyl glycerol

(David L. Nelson et al., 2008)

Cách gọi tên của các triacylglycerols chủ yếu dựa trên cách gọi tên của các acid béo tham gia vào thành phần của nó, ví dụ: triacylglycerols đơn giản: tristearoyl; triacylglycerols hỗn tạp: 1-stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmytoyl glycerol.

Trong thiên nhiên các triacylglycerols đơn giản rất ít gặp, trong khi đó hàm lượng triacylglycerols hỗn tạp lại rất cao. Ví dụ trong 8 loại triacylglycerols của mỡ heo chỉ có 1% là tripalmytoyl và 3 % là trioleoyl, còn lại đều là các triacylglycerols hỗn tạp, trong đó palmitoyldioleoyls chiếm 50%, palmitoylstearylloleoyl chiếm 27%. Trong dầu dừa có stearyldipalmytoyl, oleoyldipalmytoyl và myristoyldipalmytoyl. Cho nên các chất béo trong tự nhiên vốn tách được từ một đối tượng nào đó luôn luôn là hỗn hợp phức tạp của các triacylglycerols khác nhau hòa tan lẫn nhau.

Dầu thực vật thu được từ hạt không phải là những triacylglycerols nguyên chất mà trong thành phần còn có khoảng 1 ÷ 2% các acid béo tự do, 1 ÷ 2% phosphatid, 0,3 ÷ 0,5% sterin, một ít carotenoid và các vitamin tan trong dầu.

b. Tính chất của triacylglycerols:

Triacylglycerols không tan trong nước và dịch gian bào, chúng không bị xáo trộn cùng với nước, cho nên nó không làm thay đổi tính chất hóa lý cơ bản của tế bào chất. Không có khuynh hướng tạo micelle vì không có đầu phân cực. Tuy nhiên các mono và diacylglycerols có tính phân cực đáng kể nhờ có các nhóm $-OH$ tự do của chúng, do đó chúng có khả năng tạo được micelle, trong sản xuất người ta sử dụng tính chất này của chúng để tạo nhũ tương.

Triacylglycerols có tỷ trọng nhỏ hơn nước (khoảng $0,866 \div 0,973$ ở $15^{\circ}C$). Triacylglycerols không tan trong nước, nhưng trong điều kiện nhất định, dưới tác dụng của chất nhũ hóa, lipid có thể tạo thành nhũ tương bền.

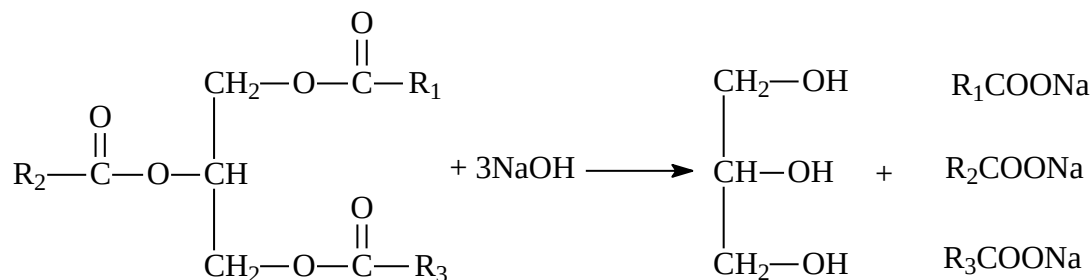
Nói chung tính chất của triacylglycerols là do tính chất của các acid béo tham gia cấu tạo quy định. Điều này thấy rõ nhất khi ta xét nhiệt độ nóng chảy của triacylglycerols. Nhiệt độ nóng chảy của triacylglycerols phụ thuộc vào cấu tạo của các acid béo:

- Sự có mặt của các acid béo mạch ngắn hoặc acid béo không no thường làm giảm điểm nóng chảy của triacylglycerols.
- Trong điều kiện thường nếu trong thành phần của triacylglycerols các acid béo no chiếm ưu thế thì nó ở dạng rắn, còn nếu các acid béo chưa no chiếm ưu thế thì nó ở dạng lỏng.
- Ví dụ: mỡ cừu có nhiệt độ nóng chảy cao hơn $10^{\circ}C$ so với mỡ heo vì trong thành phần của mỡ cừu có palmytoyldioleoyl ít hơn mỡ heo (mỡ cừu là 46% và mỡ heo là 53%) và oleoyldipalmytoyl lại nhiều hơn mỡ heo (13% ở mỡ cừu, còn mỡ heo chỉ chiếm 5%). Tương tự, nhiệt độ nóng chảy của nhiều loại dầu thực vật đều thấp, do hàm lượng các acid béo chưa no trong thành phần triacylglycerols của chúng rất cao.

Nhiệt độ nóng chảy của triacylglycerols cũng tương đối thấp, do đó nhiều thực phẩm bị mềm hóa hoặc hóa lỏng khi được gia nhiệt. Có thể chuyển chất béo lỏng thành dạng rắn bằng cách làm bão hòa liên kết đôi của acid béo không no nhờ quá trình hydrogen hóa.

Các triacylglycerols đều tạo thành những đồng phân quang học và đồng phân hình học vì chúng có nguyên tử carbon hoạt quang và các liên kết đôi trong gốc acid béo.

Dưới tác dụng của acid hoặc kiềm, triacylglycerols sẽ bị phân giải ở liên kết ester tạo thành glycerol tự do và các acid béo (khi thủy phân bằng acid) hoặc muối của các acid béo (khi thủy phân bằng kiềm). Phản ứng thủy phân bằng kiềm còn gọi là phản ứng xà phòng hóa.



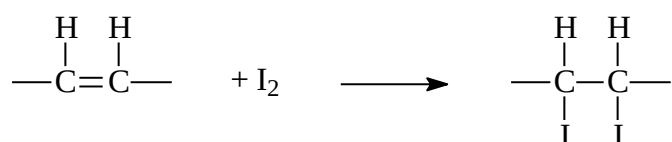
Sự thủy phân chất béo có thể tiến hành khi đun nóng trong nước đến 100°C nhưng quá trình này xảy ra rất chậm. Nó sẽ tăng lên rất nhanh khi có mặt của acid hoặc kiềm. Trong cơ thể sống, phản ứng thủy phân triacylglycerols xảy ra được nhờ sự có enzyme lipase xúc tác phản ứng thủy phân.

Tính chất của chất béo được xác định bằng thành phần chất lượng của acid béo, sự tương quan số lượng của nó, hàm lượng phần trăm của các acid béo tự do. Để nêu rõ tính chất của chất béo thì có các chỉ số thể hiện tính chất của chất béo.

c. Các chỉ số để đánh giá triacylglycerols:

Chỉ số acid: là số miligam KOH cần thiết để trung hòa các acid béo tự do có trong 1 gam chất béo. Chỉ số acid là chỉ tiêu quan trọng về trạng thái và tính chất của triacylglycerols vì trong quá trình bảo quản triacylglycerols hoặc các sản phẩm giàu chất béo chỉ số acid dễ dàng tăng lên do chất béo bị thủy phân. Chỉ số acid càng cao chứng tỏ chất béo không tươi, đã bị thủy phân một phần.

Chỉ số iod: là số gam iod kết hợp với 100g chất béo, sự kết hợp iod xảy ra theo vị trí liên kết đôi của các acid béo không no. Chỉ số iod cho ta khái niệm về hàm lượng của acid béo không no trong một chất béo nào đó. Chỉ số iod càng lớn thì độ lỏng của chất béo càng cao. Ví dụ: chỉ số iod của mỡ bò là 30, của dầu oliu là 86, của mỡ heo là 56.

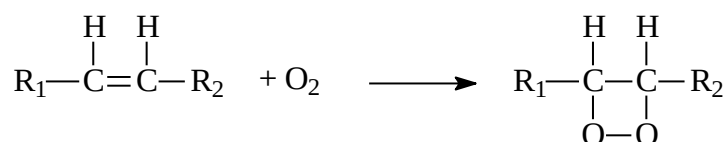


Chỉ số xà phòng: là số mg KOH dùng để trung hòa các acid béo tự do cũng như các acid béo kết hợp khi xà phòng hóa 1g chất béo. Sự thủy phân triacylglycerols bằng kiềm gọi là sự xà phòng hóa, sản phẩm của phản ứng này là glycerols và muối của các acid béo (còn được gọi là xà phòng). Khi sử dụng KOH thì xà phòng dạng lỏng được tạo thành, còn khi xà phòng hóa bằng NaOH thì cho xà phòng dạng cứng.

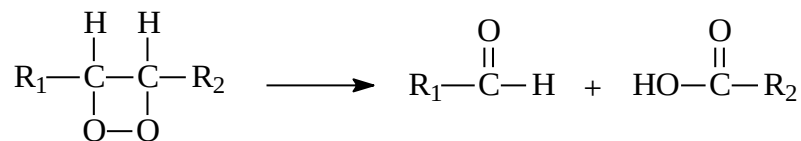
Chỉ số ester: là số mg KOH cần dùng để trung hòa acid béo liên kết với glycerols được giải phóng khi xà phòng hóa 1g chất béo. Do đó chỉ số ester bằng hiệu số giữa chỉ số xà phòng và chỉ số acid.

Chỉ số peroxide: là số gam iod được giải phóng ra bởi peroxide có trong 100g chất béo.

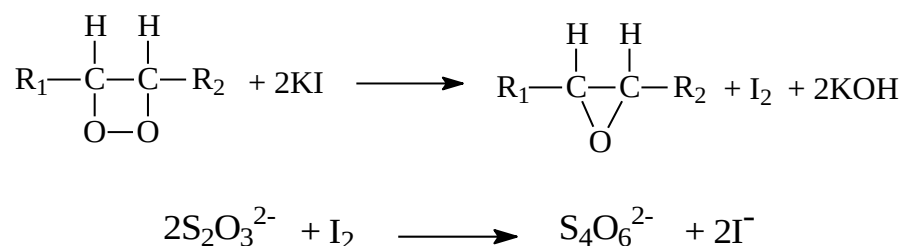
– Khi bảo quản chất béo bị tác động của ánh sáng, oxy không khí, ẩm... làm cho chất béo bị biến đổi tạo mùi và vị khó chịu. Quá trình này bao gồm sự oxy hóa và thủy phân chất béo được gọi là sự ôi hóa. Hiện tượng này có thể do nhiều nguyên nhân, tuy nhiên dạng phổ biến nhất là do oxy trong không khí kết hợp vào nối đôi có trong phân tử acid béo không no tạo thành peroxide.



– Tiếp tục xảy ra sự đứt mạch carbon theo vị trí liên kết đôi cũ và tạo nên aldehyde và acid mạch ngắn tạo mùi và vị khó chịu.



– Khi cho KI tác dụng với chất béo bị ôi, nó sẽ phản ứng với peroxide giải phóng iod. Sau đó dùng thiosulfate để chuẩn độ lượng iod được giải phóng ra.

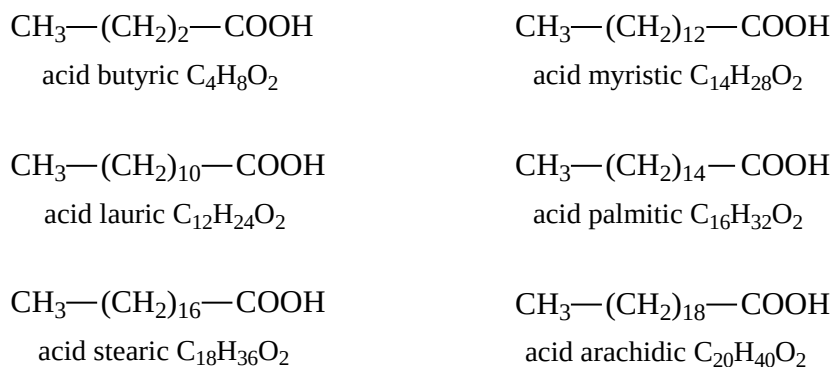


– Có thể chống lại sự ôi hóa chất béo bằng phương pháp dùng chất chống oxy hóa như: vitamin E, butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT).... hoặc tìm cách loại bỏ oxy trong môi trường bảo quản hoặc giữ chất béo trong tối, nhiệt độ thấp và điều kiện chân không để cản trở sự oxy hóa chất béo.

d. Các acid béo:

Các acid béo trong triacylglycerols thường có mạch carbon không phân nhánh, có số carbon chẵn, bắt đầu từ acid có bốn carbon đến acid béo có 38 carbon: acid butyric (4 carbon), acid caproic (6 carbon), acid capric (10 carbon)....

Những acid béo no thường gặp (công thức chung là $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$):



Hình 5.3. Công thức cấu tạo của các acid béo no

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Đặc tính chung của các acid béo no:

- Tham gia vào thành phần chất béo thường có chiều dài mạch carbon liên quan đến nhiệt độ nóng chảy và đông đặc của chất béo:

- + Những acid béo có mạch carbon ngắn, phân tử lượng thấp ở nhiệt độ thường là chất lỏng linh động và có mùi đặc trưng.

- + Acid béo có mạch carbon dài, phân tử lượng lớn thường ở thể rắn và không có mùi.

- Độ tan của acid béo trong nước giảm dần theo chiều dài mạch carbon.

Những acid béo không no thường gặp (công thức chung là $C_nH_{2(n-x)}O_2$, với x là số nối đôi):

acid palmitoleic $C_{16}H_{30}O_2$, C_{16} $CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

acid oleic $C_{18}H_{34}O_2$, C_{18} $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

acid linoleic $C_{18}H_{32}O_2$, C_{18} $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

acid linolenic $C_{18}H_{32}O_2$, C_{18} $CH_3-(CH_2-CH=CH)_3-(CH_2)_7-COOH$

acid arachidonic $C_{20}H_{38}O_2$, C_{20} $CH_3-(CH_2)_4-(CH=CH-CH_2)_4-(CH_2)_2-COOH$

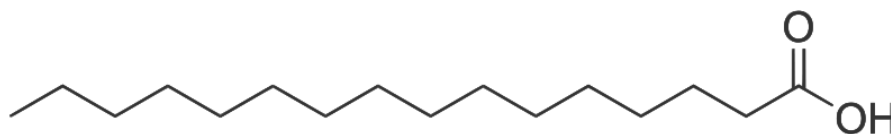
Hình 5.4. Công thức cấu tạo của các acid béo không no

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Tính chất chung của acid béo:

- Acid béo tham gia vào thành phần của chất béo thực vật và động vật hầu như chứa số carbon chẵn, thường xuyên gặp nhất là từ 16 đến 18 carbon. Những acid này có thể bão hòa hoặc không bão hòa.

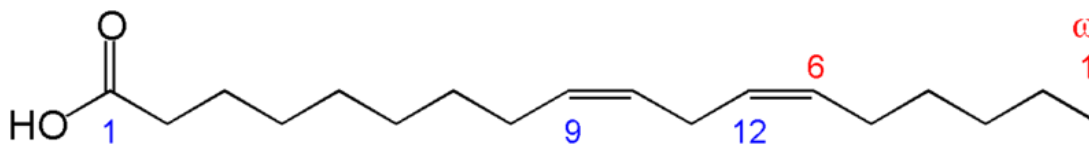
- Mạch carbon của acid béo no thường gấp khúc chữ chi kéo thành mạch dài.



Hình 5.5. Công thức cấu tạo của acid palmitic

(David L. Nelson et al., 2008)

– Acid béo không no thường có mạch carbon ở dạng đồng phân cis. Trong thiên nhiên acid béo dạng cis phổ biến hơn dạng trans, và dạng trans bền vững hơn dạng cis. Đồng phân cis có thể chuyển thành dạng trans (còn được gọi là trans fat) trong sự đun nóng hoặc trong quá trình hydrogen hóa triacylglycerols. Trans fat được coi là chất gây bệnh tim mạch.



Hình 5.6. Công thức cấu tạo của acid linoleic

(David L. Nelson et al., 2008)

– Acid béo không no có hơn một nối đôi nếu có nguồn gốc thực vật thì thường ở dạng liên kết đôi liên tiếp ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), còn nếu có nguồn gốc động vật thì thường có nhóm divinylmethyl ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$). Acid béo không no cho những phản ứng cộng tại nối đôi.

5.2.2. Sáp

Sáp cũng thuộc lipid đơn giản, là những ester phức tạp của các acid béo bậc cao và rượu đơn chức mạch thẳng có phân tử lượng lớn (có khi là rượu vòng).

Trong thiên nhiên, ngoài những ester trên còn có một lượng nhỏ rượu cao phân tử tự do và các acid béo bậc cao tự do cũng như một ít carbua hydro, các chất màu và chất thơm. Hàm lượng của các chất này có thể chiếm đến 50%.

Công thức cấu tạo chung của sáp:



Hình 5.7. Công thức cấu tạo chung của sáp

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Các rượu thường gặp trong sáp:

ceryl alcohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$
cetyl alcohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2\text{OH}$
miricyl alcohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$
montanyl alcohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_2\text{OH}$

Hình 5.8. Công thức các gốc rượu trong sáp

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Trong sáp thiên nhiên các acid béo thường gặp:

acid palmitic $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{14}\text{—COOH}$

acid cerotic $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{24}\text{—COOH}$

acid melissic $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{28}\text{—COOH}$

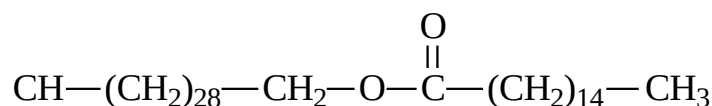
acid carduric $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{22}\text{—COOH}$

acid montanic $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{26}\text{—COOH}$

Hình 5.9. Công thức các acid béo trong sáp

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Ví dụ: trong sáp ong thành phần chủ yếu của nó là ester của rượu miricyl và acid béo palmitic, công thức cấu tạo được thể hiện ở hình 5.10.



Hình 5.10. Công thức cấu tạo của sáp ong

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Dựa vào nguồn gốc người ta chia sáp làm 3 loại: sáp động vật, sáp thực vật, và sáp khoáng.

Sáp thực vật: thường có một lượng không lớn trong thực vật trên bề mặt của quả, lá, thân, cành... Lớp sáp này nhằm bảo vệ cho chúng khỏi bị khô và không cho vi sinh vật xâm nhập vào.

Sáp động vật gồm có sáp ong, sáp lông cừu, spermacety. Trong sáp ong còn có những ester phức tạp, các acid béo tự do, hợp chất mùi và khoáng. Sáp ong được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp và y học do chúng bền với sự tác dụng của ánh sáng, chất oxy hóa, nhiệt độ và không bị thủy phân.

Sáp khoáng được chiết xuất từ than đá hoặc than bùn. Trong thành phần của sáp khoáng có acid montanilic và các ester của nó. Tỷ trọng của sáp khoáng là 1 và nhiệt độ nóng chảy của sáp khoáng khoảng $72 \div 77^\circ\text{C}$.

Chức năng của sáp:

- Sáp thuộc nhóm lipid đơn giản, ở trạng thái rắn trong điều kiện nhiệt độ bình thường. Sáp tạo một lớp mỏng bao phủ trên bề mặt của lá quả. Sáp được tạo ra trong tế bào biểu bì, sau đó được đưa qua các ống dẫn nhỏ ra khỏi tế bào và ở lại trên bề mặt của mô.
- Sáp có tác dụng bảo vệ giữ cho lá khỏi bị thấm nước, không bị khô, và ngăn ngừa vi sinh vật xâm nhập vào. Khi lớp sáp trên bề mặt bị phá hủy thì trái cây sẽ dễ bị hư hỏng. Thời gian bảo quản của quả phụ thuộc vào chất lượng của lớp sáp.
- Sáp ong bảo vệ cho ấu trùng ong phát triển bình thường, bảo vệ mật ong khỏi bị hư. Sáp lông cừu giữ cho lông và da cừu không bị thấm nước. Sáp còn được dùng trong kỹ nghệ nước hoa và trong y học.
- Sáp kém bị thủy phân và bền với sự tác dụng của ánh sáng, các chất oxy hóa, nhiệt độ... Vì vậy mà sáp hoàn thành chức năng bảo vệ trong cơ thể và có thể bảo quản sáp hàng nghìn năm. Sáp không có giá trị dinh dưỡng vì cơ thể không hấp thụ được sáp.

5.2.3. Sterid

Các sterid là những ester của rượu vòng sterol với các acid béo cao phân tử (acid palmytic, acid stearic, acid oleic) . Trong thiên nhiên, các sterol chiếm nhiều hơn các sterid.

Tất cả sterid cũng như sterol là những chất cứng, không màu. Trong thiên nhiên thường gặp ở dạng phức hợp với protein. Sterid không tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ (ether, cloroform). Sterid có thể bị thủy phân dưới tác dụng của kiềm hoặc enzyme tương ứng.

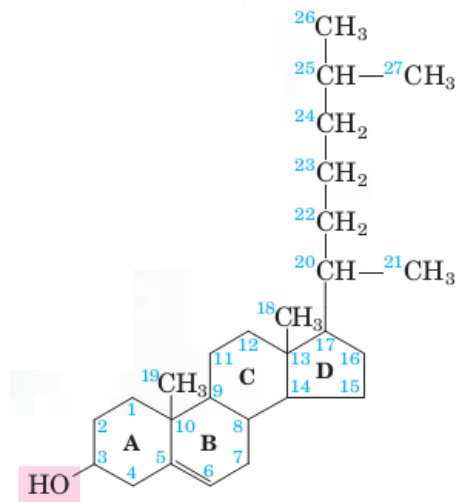
Các sterol là những rượu chưa no, đơn chức có mạch vòng. Đó là những dẫn xuất của cyclo-pentano-perhydro-phenantren, còn gọi là steran.

Nhiều sterol quan trọng như cholesterol (hình 5.11) có trong máu người và động vật, một số khác là thành phần của hormone. Cholesterol tham gia vào quá trình tổng hợp các steroid hormone: cortisol, aldosterone, testosterone, estradiol, prednisolone và prednisone (hình 5.12); acid mật và vitamin D₃. Ngoài ra cholesterol còn tham gia vào điều hòa tính thấm của màng tế bào, che chở hồng cầu khỏi bị tác động của các chất độc tiêu huyết.

Cholesterol chủ yếu có trong các mô động vật, một vài loài tảo và có một lượng rất nhỏ trong phần hoa và trong dầu thực vật. Trong mô động vật cholesterol ở dạng tự do hoặc ở dạng ester phức tạp với acid béo.

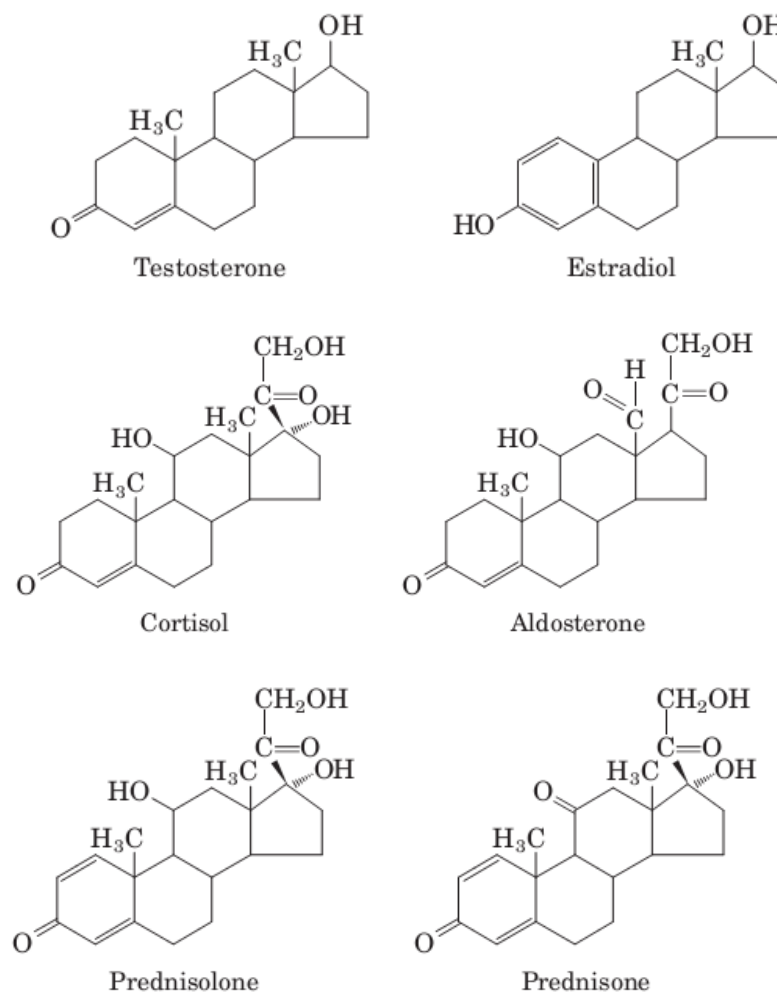
Trong cơ thể động vật, sterol bị oxy hóa và cho nhiều dẫn xuất như acid cholic, acid 7-deoxycholic... Acid cholic là chất quan trọng nhất của mật, đảm bảo tiến trình bình thường của sự hấp thụ acid béo trong ruột người và động vật.

Trong cơ thể, các sterol thể hiện hoạt tính hóa học và sinh lý rất lớn: chúng tham gia vào quá trình liên kết nước bởi các mô, ảnh hưởng đến tính thấm của nguyên sinh chất đối với các chất khác nhau, chúng bao vây tác dụng hoặc liên kết một số độc tố.



Hình 5.11. Công thức cấu tạo của cholesterol

(David L. Nelson et al., 2008)



Hình 5.12. Công thức cấu tạo của các steroid hormone

(David L. Nelson et al., 2008)

5.3. LIPID PHỨC TẠP

5.3.1. Phospholipid

a. *Đặc tính chung của phospholipid*

Lipid phức tạp nói chung và phospholipid nói riêng có trong nhiều tổ chức động vật như não, gan, thận, tim, máu, sữa. Trong thực vật thường gặp ở hạt, đặc biệt có nhiều trong cây họ đậu và cây có dầu. Lipid phức tạp thường kết hợp với protein dưới dạng phức hợp đặc biệt tan được trong nước, do đó mà chúng có thể dễ dàng lưu thông trong cơ thể.

Phân tử phospholipid là những ester của rượu đa chức với các acid béo cao phân tử, có gốc acid phosphoric và những bazơ nitơ phân cực đóng vai trò là nhóm bổ sung. Dựa vào gốc rượu trong phân tử, phospholipid được chia ra làm hai loại là glycerophospholipid (gốc rượu là glycerol) và sphingolipid (gốc rượu là sphingosine).

Phospholipid phổ biến rộng rãi trong mô thực vật và động vật, trong vi khuẩn chúng là lipid chiếm ưu thế. Khác với lipid trung tính, phospholipid chỉ chứa trong các màng tế bào, lượng lớn phospholipid chứa trong tim, thận của động vật và trong hạt của thực vật, trong trứng. Đặc biệt có một lượng lớn phospholipid trong mô thần kinh của người và động vật có xương sống.

Phospholipid tan trong các dung môi hữu cơ nhưng có chọn lọc: có loại tan trong ethanol, loại khác lại tan trong ether, có loại tan trong benzen. Phần lớn không tan trong acetone và không tan trong nước.

Phospholipid bị oxy hóa nhanh trong không khí làm thay đổi màu từ màu vàng sáng đến màu vàng nâu.

Phospholipid dễ dàng tạo hợp phức với protein, chính vì vậy mà nó tham gia chính vào cấu hình của vỏ tế bào và màng trong tế bào.

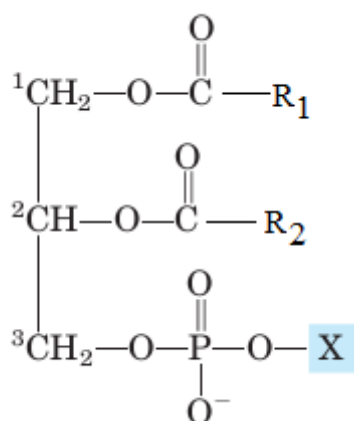
Nhờ có cấu trúc hóa học đặc biệt (phân tử phân cực) phospholipid đảm bảo tính thấm một chiều của các màng sinh học.

b. *Glycerophospholipid*

Glycerophospholipid, còn được gọi là phosphoglyceride, là lipid cấu tạo của màng tế bào có cấu tạo gồm hai nhóm acid béo tạo liên kết ester với glycerol ở vị trí carbon thứ nhất và thứ hai, còn ở vị trí carbon thứ ba là liên kết ester với acid phosphoric (các gốc acid phosphoric thường tạo liên kết ester phức tạp với nhóm phân cực). Các acid béo no (từ 16 ÷ 18 nguyên tử carbon) liên kết ở vị trí C₁, còn các acid béo không no (từ 16 ÷ 20 nguyên tử carbon có một đến bốn nối đôi) liên kết ở vị trí C₂. Công thức cấu tạo chung của phospholipid được thể hiện ở hình 5.13.

Trong công thức phân tử của glycerophospholipid có các gốc acid béo (không phân cực kỵ nước) và các nhóm phân cực làm cho glycerophospholipid có tính lưỡng cực. Điều này đã

giải thích được những tính chất lý hóa đặc biệt của glycerophospholipid và sự tham gia của nó trong cấu trúc của màng tế bào.



R₁, R₂: các gốc acid béo.

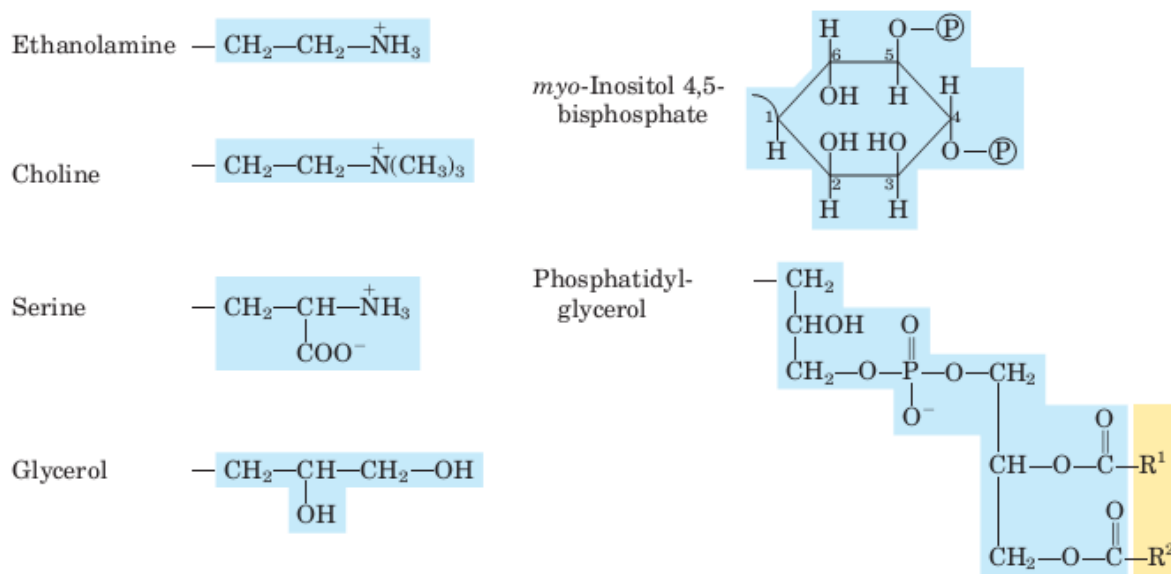
X: nhóm phân cực.

Hình 5.13. Công thức cấu tạo chung của glycerophospholipid

(David L. Nelson et al., 2008)

Glycerophospholipid tan tốt trong các dung môi không phân cực và tác dụng với nước tạo nhũ tương bền hoặc tạo dung dịch keo. Vì thế mà glycerophospholipid có tính tẩy rửa.

Phụ thuộc vào cấu tạo của nhóm phân cực, glycerophospholipid được chia ra thành nhiều loại khác nhau. Hình 5.14 thể hiện công thức cấu tạo của các nhóm phân cực của glycerophospholipid.



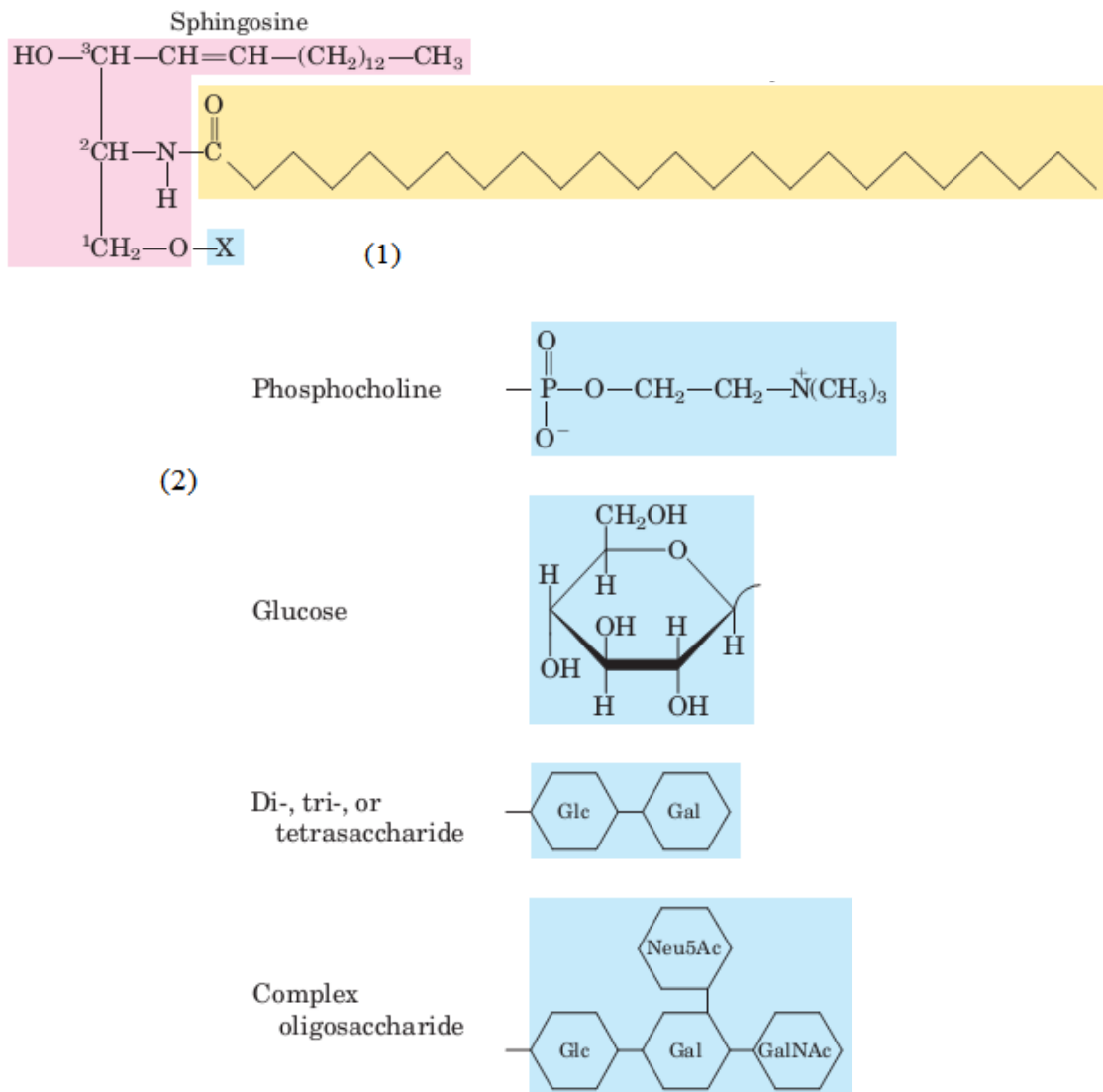
Hình 5.14. Công thức cấu tạo của các nhóm phân cực

(David L. Nelson et al., 2008)

c. Sphingolipid

Sphingolipid có cấu tạo tương tự glycerophospholipid nhưng gốc glycerol được thay thế bằng gốc sphingosine. Liên kết đôi trong phân tử sphingosine ở vị trí trans, còn sự phân bố nhóm thế ở nguyên tử carbon hoạt quang tương ứng với cấu hình D.

Trong công thức cấu tạo, vị trí carbon thứ nhất liên kết với nhóm phân cực, còn nhóm amino ở vị trí carbon thứ 2 liên kết với gốc acid béo bằng liên kết amide. Các acid béo thường là các acid béo bão hòa có 16, 18, 22, 24 nguyên tử carbon. Các sphingolipid khác nhau ở nhóm phân cực, hình 5.15 thể hiện công thức cấu tạo của sphingolipid.



Hình 5.15. Công thức cấu tạo của sphingolipid

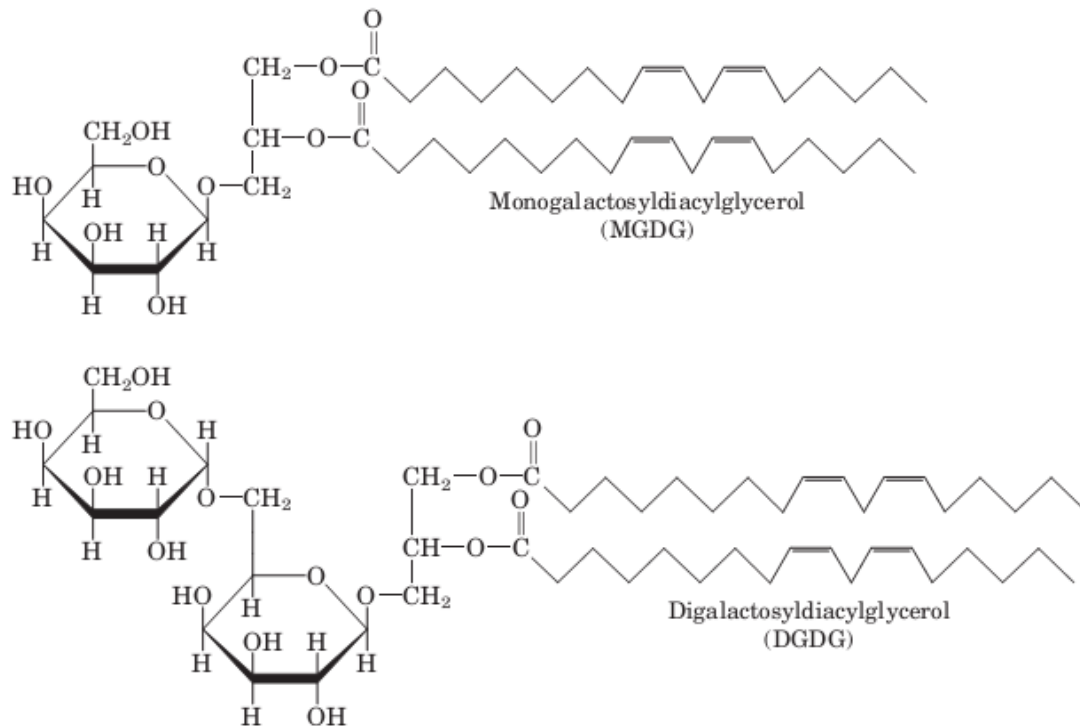
(1): công thức cấu tạo chung; (2): công thức cấu tạo của nhóm phân cực trong sphingolipid

(David L. Nelson et al., 2008)

5.3.2. Glycolipid

Glycolipid là những lipid phức tạp không có phospho, trong thành phần của chúng có các gốc glucid (thường là galactose hoặc các dẫn xuất của galactose). Glycolipid được chia làm 2 nhóm: glycosphingolipid và galactolipid.

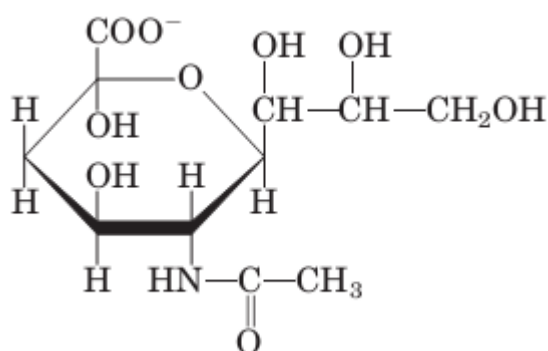
Trong phân tử của galactolipid hai nhóm hydroxyl của glycerol được ester hóa bởi hai gốc acid béo và một hoặc hai phân tử monosaccharide liên kết với glycerol bằng liên kết glycoside ở vị trí C₃. Monosaccharide thường gặp là galactose, đôi khi gặp gốc glucose. Hình 5.16 thể hiện công thức cấu tạo của các galactolipid gặp trong màng của lục lạp.



Hình 5.16. Công thức cấu tạo của hai galactolipid trong màng lục lạp

(David L. Nelson et al., 2008)

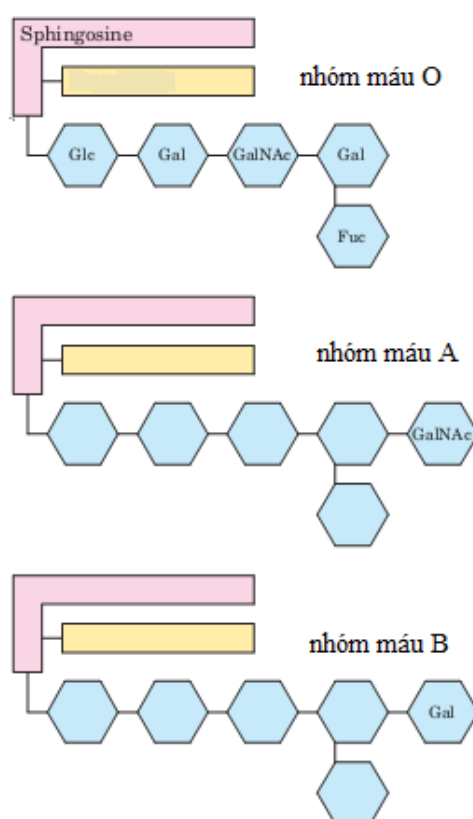
Cấu tạo của glycosphingolipid giống với sphingolipid nhưng nó không có chứa gốc phosphate. Trong thành phần glycosphingolipid có một hay vài gốc glucid. Phụ thuộc vào số lượng các gốc monosaccharide mà chia chúng ra thành cerebroside, globosides và ganglioside. Trong công thức cấu tạo của cerebroside chỉ có một gốc monosaccharide: gốc galactose trong màng tế bào thần kinh và gốc glucose trong màng tế bào khác. Trong công thức cấu tạo của globosides có nhiều hơn hai gốc monosaccharide, thường là D-glucose, D-galactose, hoặc N-acetyl-D-galactosamine. Ganglioside có công thức cấu tạo phức tạp hơn với nhóm phân cực là một oligosaccharide (thường được cấu tạo từ các gốc D-glucose, D-galactose và N-acetyl-D-galactosamine) có liên kết với một hoặc nhiều gốc acid N-acetylneuraminic (còn được gọi là acid sialic, hình 5.17) nên nó có tính acid.



Hình 5.17. Công thức cấu tạo của acid N-acetylneuraminic

(David L. Nelson et al., 2008)

Glycosphingolipid có trong mô não, các tế bào máu. Chúng đóng vai trò quan trọng trong hoạt động của các màng sinh học. Nhóm glucid trong công thức cấu tạo của glycosphingolipid quy định nhóm máu của con người (hình 5.18). Nhóm máu A và B đều có gốc oligosaccharide tương tự như nhóm máu O: nhóm máu A có thêm gốc N-acetyl-D-galactosamine, còn nhóm máu B thì là gốc D-galactose.



Hình 5.18. Công thức cấu tạo glycosphingolipid của tế bào máu

(David L. Nelson et al., 2008)

CÂU HỎI ÔN TẬP

Phần tự luận

1. Trình bày công thức cấu tạo chung và tính chất của triacylglycerols.
2. Trình bày tính chất của sterid.
3. Trình bày các chỉ số để đánh giá triacylglycerols. Nêu ý nghĩa của chúng.
4. Trình bày tính chất của các acid béo.
5. Trình bày tính chất của phospholipid.
6. Trình bày công thức cấu tạo chung của glycerophospholipid và sphingolipid.
7. Trình bày cách phân biệt nhóm máu của con người dựa vào công thức cấu tạo của glycosphingolipid.

Phần trắc nghiệm

1. Lipid là hợp chất hữu cơ tự nhiên có tính chất chung là:
 - A. Tan trong nước và các dung môi hữu cơ.
 - B. Không hòa tan trong nước và các dung môi hữu cơ.
 - C. Không hòa tan trong nước mà hòa tan trong các dung môi hữu cơ.
 - D. Tan trong nước và không hòa tan trong các dung môi hữu cơ.
2. Ở điều kiện thường thì:
 - A. Triacylglycerols ở trạng thái rắn.
 - B. Triacylglycerols ở trạng thái lỏng.
 - C. Triacylglycerols có thể ở trạng thái rắn hoặc lỏng.
 - D. Cả 3 câu đều sai.
3. Acid palmitic là:
 - A. Acid béo no có 16 carbon.
 - B. Acid béo không no có 16 carbon.
 - C. Acid béo no có 14 carbon.
 - D. Acid béo no có 18 carbon.
4. Độ không no hay không bão hòa của acid béo được biểu thị bằng chỉ số nào:
 - A. Chỉ số acid.
 - B. Chỉ số xà phòng.
 - C. Chỉ số ester.
 - D. Chỉ số iod.

5. Acid linoleic là:
- A. Acid béo không no có 2 nối đôi.
 - B. Acid béo không no có 1 nối đôi.
 - C. Acid béo không no có 3 nối đôi.
 - D. Acid béo no có 18 carbon.
6. Acid béo nào có trong thành phần của sáp:
- A. Acid lauric.
 - B. Acid stearic.
 - C. Acid oleic.
 - D. Acid cardubic.
7. Rượu đơn chức trong công thức của sáp là:
- A. Glycerol.
 - B. Etylic.
 - C. Cetylic.
 - D. Cả 3 đều đúng.
8. Chọn phát biểu đúng:
- A. Những acid béo có mạch carbon ngắn, phân tử lượng thấp ở nhiệt độ thường là chất rắn và không mùi.
 - B. Những acid béo có mạch carbon dài, phân tử lượng lớn thường ở thể lỏng và có mùi.
 - C. Những acid béo có mạch carbon ngắn, phân tử lượng thấp ở nhiệt độ thường là chất lỏng và không có mùi.
 - D. Những acid béo có mạch carbon ngắn, phân tử lượng thấp ở nhiệt độ thường là chất lỏng và có mùi đặc trưng.
9. Xà phòng mềm là muối của kim loại nào
- A. Na.
 - B. K.
 - C. Ca.
 - D. Cu.
10. Mỡ động vật và dầu thực vật ở nhiệt độ thường thì
- A. Đều ở trạng thái lỏng.
 - B. Mỡ động vật ở trạng thái lỏng, dầu thực vật ở trạng thái rắn.
 - C. Mỡ động vật ở trạng thái rắn và dầu thực vật ở trạng thái lỏng.
 - D. Đều ở trạng thái rắn.
11. Chọn phát biểu đúng:
- A. Acid cholic là chất quan trọng nhất của mật, đảm bảo tiến trình bình thường của sự hấp thụ acid amin trong ruột.

B. Acid cholic là chất quan trọng nhất của gan, đảm bảo tiến trình bình thường của sự hấp thụ acid amin trong ruột.

C. Acid cholic là chất quan trọng nhất của mật, đảm bảo tiến trình bình thường của sự hấp thụ protein trong ruột.

D. Acid cholic là chất quan trọng của mật, đảm bảo tiến trình bình thường trong sự hấp thụ acid béo trong ruột.

12. Đặc trưng của glycolipid là:

A. Thành phần không có cấu tử glucid.

B. Thành phần có cấu tử glucid, thường là galactose hoặc là các dẫn xuất của galactose.

C. Thành phần có cấu tử glucid, thường là fructose.

D. Cả A, B, C đều sai.

13. Chỉ số phản ánh sự ôi hóa của dầu mỡ là:

A. Chỉ số acid.

B. Chỉ số ester.

C. Chỉ số xà phòng.

D. Chỉ số peoxide.

14. Chỉ số acid của triacylglycerols là:

A. Số mg KOH cần thiết để trung hòa các acid béo tự do có trong 1 g chất béo.

B. Số mg KOH cần thiết để trung hòa các acid béo tự do có trong 100 g chất béo.

C. Số g KOH cần thiết để trung hòa các acid béo tự do có trong 10 g chất béo.

D. Số g KOH cần thiết để trung hòa các acid béo tự do có trong 100 g chất béo.

15. Sterol đặc trưng cho nấm men là:

A. Steran.

B. Testosterol.

C. Cholesterol.

D. Ergosterol.

Chương 6. PHÂN GIẢI SINH CHẤT

Muốn tồn tại và duy trì các chức năng hoạt động sống sinh vật cần có năng lượng. Nguồn năng lượng duy nhất cung cấp cho con người và động vật là từ sự phân giải các chất dinh dưỡng có trong thức ăn. Các chất dinh dưỡng từ thức ăn sẽ được oxy hóa để sinh ra năng lượng theo các con đường khác nhau tùy vào loại chất và điều kiện sinh lý. Nội dung chương này đề cập đến các quá trình phân giải cơ bản của glucid, lipid và protein.

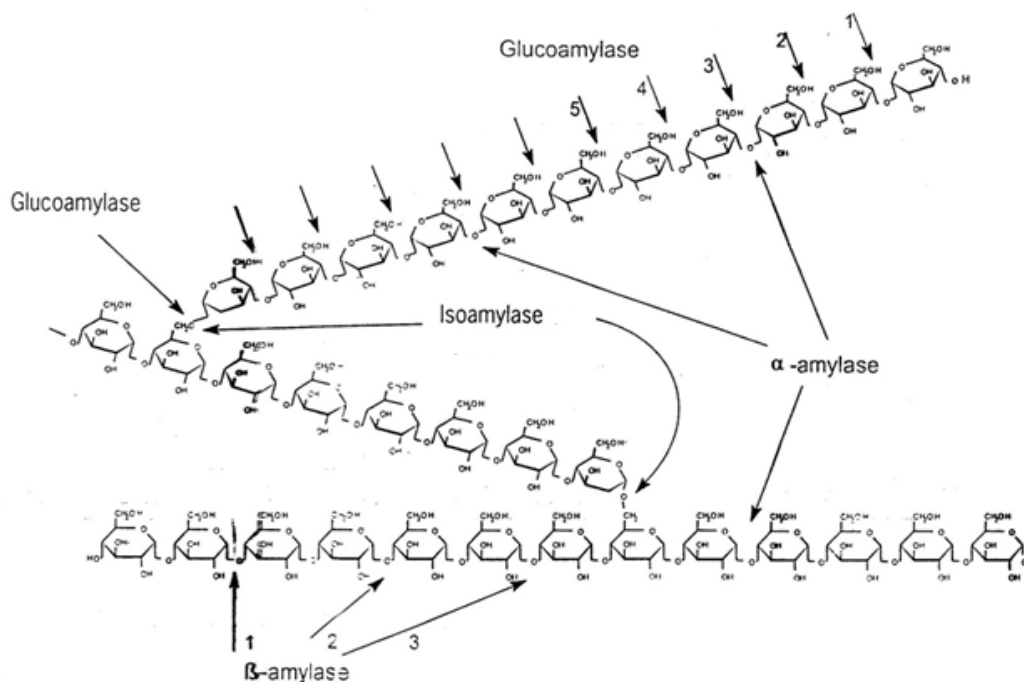
6.1. SỰ PHÂN GIẢI GLUCID

6.1.1. Phân giải tinh bột và glycogen

a. Thủy phân dưới tác dụng của enzyme amylase

α -amylase (EC 3.2.1.1): enzyme này có nhiều trong nước bọt, tuyến tiêu hóa, mầm lúa, nấm mốc. Enzyme này cắt các liên kết α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside bên trong mạch amylose (trừ những điểm phân nhánh trong amylopectin và glycogen) không theo một thứ tự nào, sản phẩm được tạo thành phần lớn là những dextrin có phân tử lượng khác nhau, trong đó có một ít maltose, triomaltose và glucose.

β -amylase (EC 3.2.1.2): có nhiều trong hạt lúa mỳ không nảy mầm, enzyme này thủy phân liên kết α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside bên ngoài mạch từ những đầu không khử để tạo ra sản phẩm là đường maltose, dưới tác dụng của β -amylase thì 100% amylose được chuyển hóa thành maltose, còn amylopectin và glycogen chỉ cắt ở mạch ngoài, kết quả tạo ra đường maltose và dextrin.



Hình 6.1. Sơ đồ thể hiện vị trí phân cắt của các loại enzyme amylase trên phân tử tinh bột

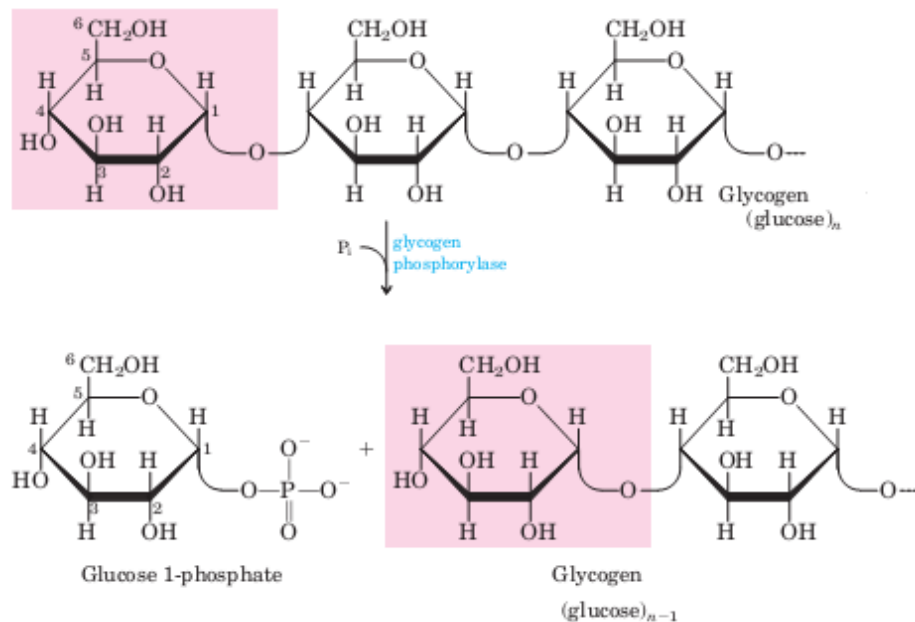
(Kraut. J, 1988).

Glucoamylase (EC 3.2.1.3): phân giải tinh bột ở vị trí α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside tạo thành glucose và một ít các dextrin, như vậy γ -amylase cắt từng liên kết để tạo từng gốc glucose, gần điểm phân nhánh chúng phân cắt liên kết α -(1 $\rightarrow$ 6) glycoside với tốc độ chậm hơn khoảng 30 lần.

Isoamylase (EC 3.2.1.68): có khả năng cắt liên kết α -(1 $\rightarrow$ 6) glycoside tạo thành những chuỗi polysaccharide mạch thẳng.

b. Thủy phân bằng con đường phospho

Đây là sự phân giải tinh bột và glycogen nhờ tác dụng của enzyme phosphorylase



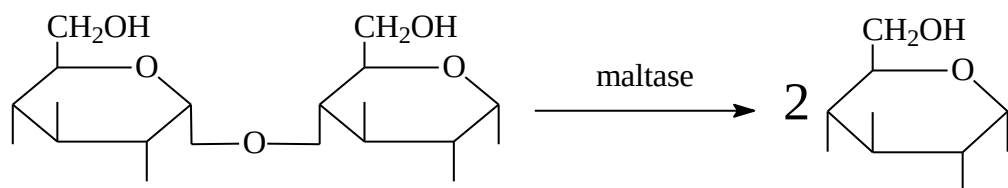
Hình 6.2. Sự thủy phân glycogen bằng enzyme glycogen phosphorylase

(David L. Nelson et al., 2008)

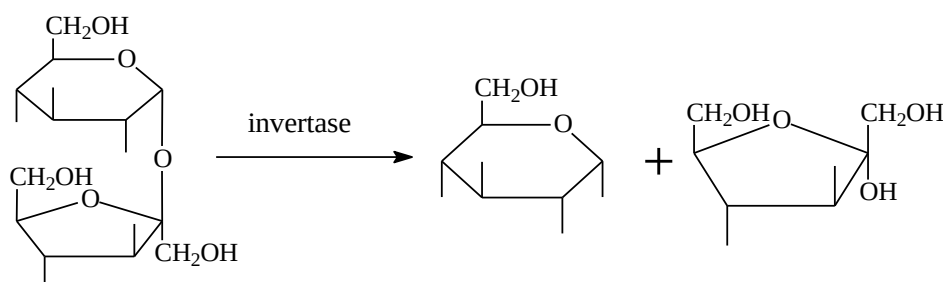
Thủy phân bằng con đường này ta được lợi về mặt năng lượng vì không cần sự phosphoryl hóa.

6.1.2. Phân giải các disaccharide

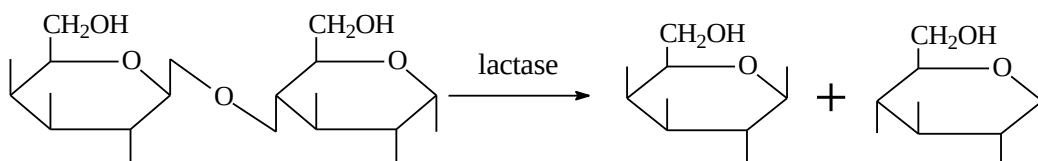
Maltose bị thủy phân dưới tác dụng của enzyme maltase hay α -glucosidase cắt liên kết α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside tạo thành hai phân tử α -D-glucose.



Saccharose bị thủy phân dưới tác dụng của enzyme saccharase hay invertase phân cắt liên kết β -(1 $\rightarrow$ 2) glycoside tạo ra hai phân tử α -D-glucose và β -D-fructose.



Lactose bị phân cắt dưới tác dụng của enzyme lactase hay β -glucosidase cắt liên kết β -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside tạo thành hai phân tử đường α -D-glucose và β -D-galactose.



Như vậy, dưới tác dụng của các loại enzyme thích hợp các disaccharide bị thủy phân thành các monosaccharide tương ứng mà chủ yếu là glucose. Glucose được tạo thành tùy theo điều kiện sinh lý của cơ thể sinh vật mà tiếp tục chuyển hóa theo những đường khác nhau.

6.1.3. Phân giải glucose

a. Sự đường phân:

Sự đường phân (glycolysis) là con đường cơ bản của sự phân giải glucose, trong quá trình đường phân một phân tử glucose bị oxy hóa tạo 2 phân tử acid pyruvic kèm theo việc giải phóng năng lượng.

Ý nghĩa:

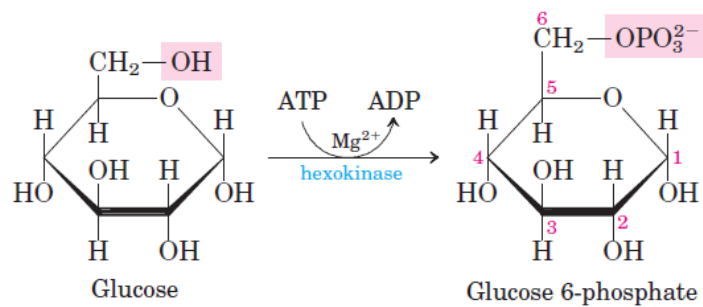
- Sự đường phân là quá trình yếm khí, xảy ra trong tế bào chất của mọi cơ thể sinh vật, chúng có tính chất phổ biến và mang nhiều ý nghĩa khác nhau.

- Đây là con đường chủ yếu của quá trình hô hấp phát sinh năng lượng và dự trữ ATP trong tế bào, đặc biệt có ý nghĩa quan trọng trong tế bào không quang hợp của cây trưởng thành. Ở động vật quá trình đường phân ATP được tạo thành để cung cấp năng lượng cho sự co rút của cơ xương, là năng lượng cho cơ tim làm việc trong điều kiện yếm khí. Đối với hệ vi sinh vật, trong điều kiện yếm khí dưới tác dụng của hệ enzyme đặc hiệu có thể chuyển hóa glucose thành ethanol, acid lactic, glycerol...

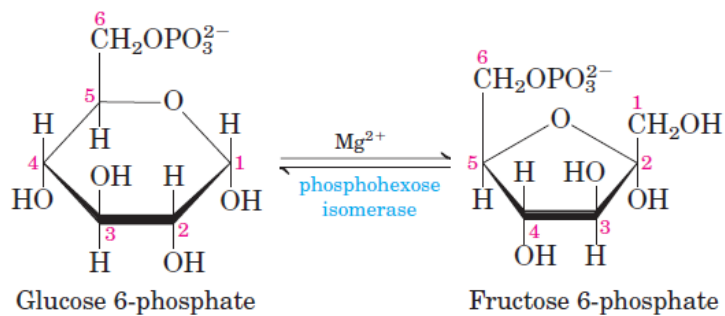
Cơ chế:

- Giai đoạn 1:

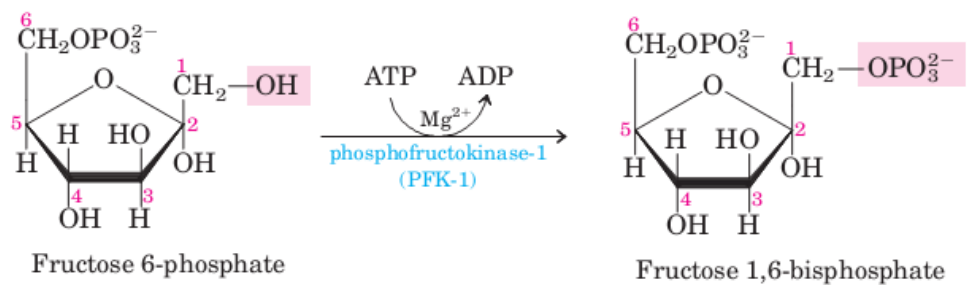
+ Đầu tiên glucose bị phosphoryl hóa bởi ATP để tạo glucose-6-phosphate dưới tác dụng của enzyme hexokinase (glucose kinase) và sự tham gia của ion Mg^{2+} .



+ Tiếp theo glucose-6-phosphate chuyển hóa thuận nghịch dưới tác dụng của enzyme đồng phân hóa phosphohexose isomerase thành fructose-6-phosphate.

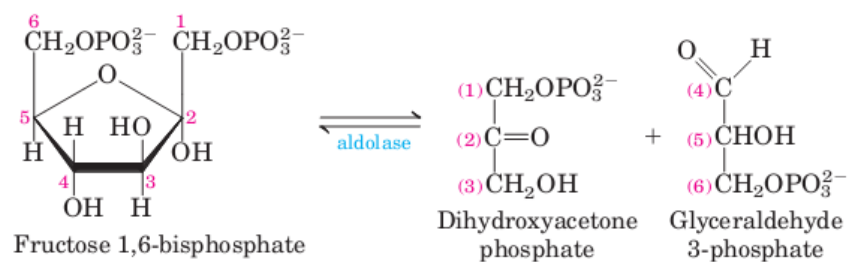


+ Một gốc phosphat nữa từ phân tử ATP thứ 2 chuyển đến fructose-6-phosphate dưới tác dụng của enzyme phosphofructokinase-1 để tạo thành fructose 1,6-bisphosphate.

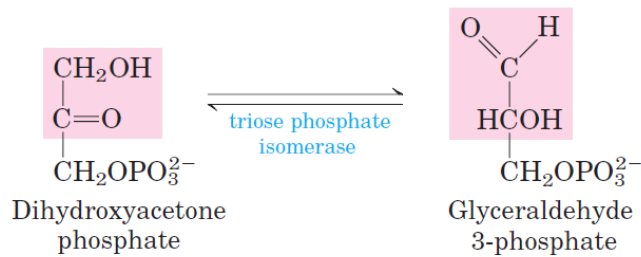


– Giai đoạn 2:

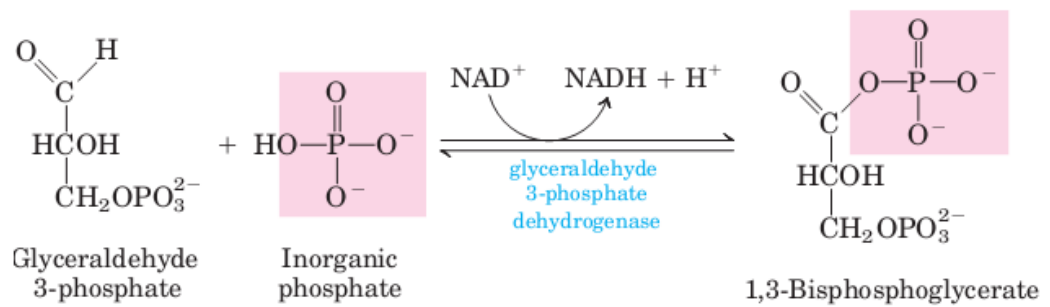
+ Xảy ra sự gãy đôi fructose 1,6-bisphosphate dưới tác dụng của enzyme aldolase tạo thành dihydroxyacetone phosphate (PDA) và glyceraldehyde 3-phosphate (PGA).



+ PDA khi cần thiết có thể chuyển hóa thành PGA dưới tác dụng của enzyme triose phosphate isomerase.

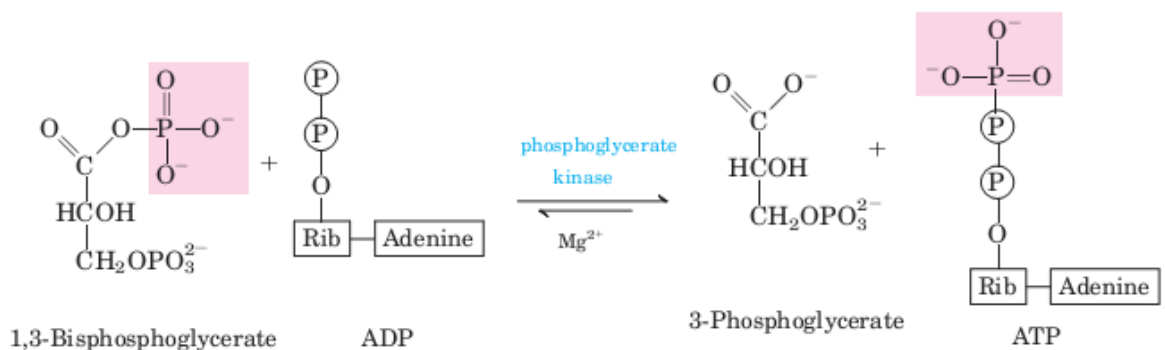


– Giai đoạn 3: PGA bị oxy hóa kèm theo việc giải phóng năng lượng khi có mặt enzyme glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase với coenzyme NAD^+ và sự tham gia một phân tử H_3PO_4 , kết quả tạo thành 1,3-bisphosphoglycerate.

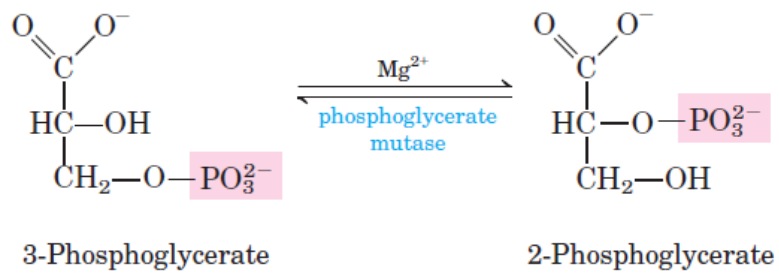


– Giai đoạn 4: đây là giai đoạn khử phosphoryl hóa 1,3-bisphosphoglycerate, vận chuyển nội phân tử nhóm phosphate rồi enol hóa tạo thành acid pyruvic.

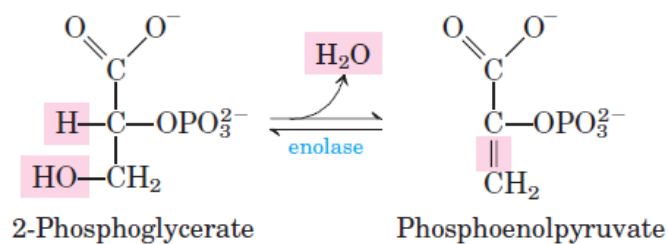
+ 1,3-bisphosphoglycerate chuyển gốc phosphate giàu năng lượng của mình cho ADP để tạo thành 3-phosphoglycerate và ATP dưới tác dụng của enzyme phosphoglycerate kinase.



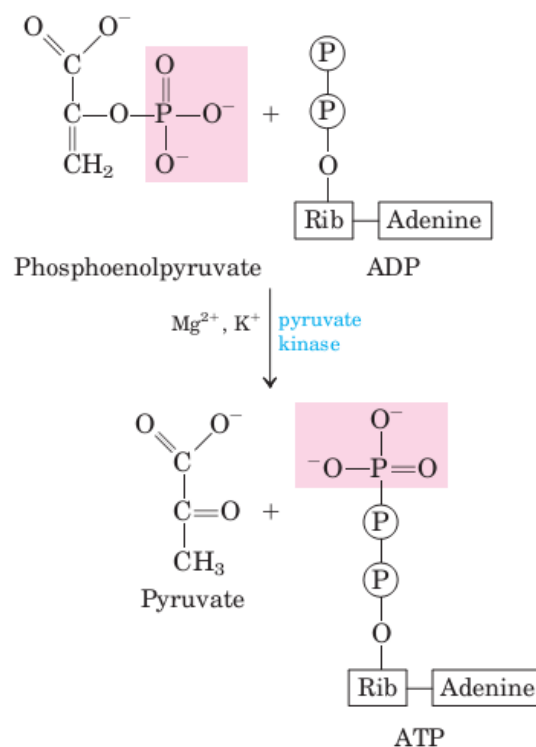
+ 3-phosphoglycerate chuyển nhóm nội phân tử nhóm phosphate dưới tác dụng của enzyme phosphoglycerate mutase để tạo thành 2-phosphoglycerate.



+ 2-phosphoglycerate mất đi một phân tử nước chuyển thành dạng enol của acid pyruvic dưới sự xúc tác của enzyme hydratase (hoặc enolase). Kết quả tạo thành phosphoenolpyruvate (PEP). Nhờ phản ứng này mà liên kết ester nghèo năng lượng chuyển thành liên kết giàu năng lượng.



+ Chuyển gốc phosphate cao năng từ PEP lên cho ADP để tạo thành ATP và pyruvate với sự xúc tác của enzyme pyruvate kinase.

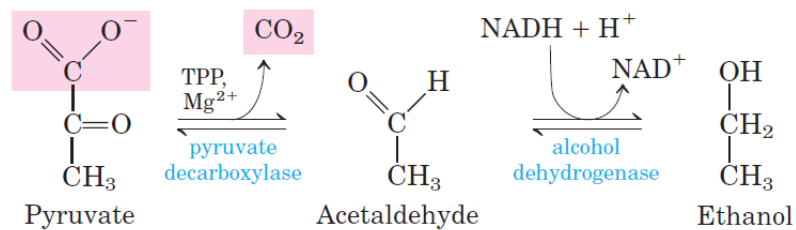


Đến đây thì kết thúc quá trình đường phân. Từ một phân tử glucose tạo thành hai phân tử acid pyruvic.

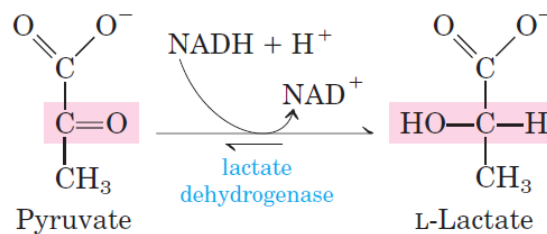
b. Chuyển hóa của acid pyruvic trong điều kiện yếm khí

Quá trình lên men rượu:

- Dưới tác dụng của enzyme pyruvate decarboxylase có coenzyme là vitamin B₁ sẽ khử CO₂ của pyruvate tạo thành acetaldehyde.
- Tiếp tục dưới tác dụng của enzyme alcohol dehydrogenase sẽ chuyển hóa acetaldehyde thành ethanol.



Lên men lactic: vi khuẩn lên men lactic có khả năng thực hiện chất nhận H từ NADH.H⁺ tham gia vào phản ứng oxy hóa – khử để chuyển hóa thành sản phẩm cuối cùng là L-lactate.



c. Chuyển hóa của acid pyruvic trong điều kiện hiếu khí – chu trình Krebs

Thông qua chu trình Krebs, acid pyruvic bị oxy hóa hoàn toàn thành CO₂ và giải phóng toàn bộ năng lượng còn lại của phân tử glucose, chu trình Krebs xảy ra ở ty thể.

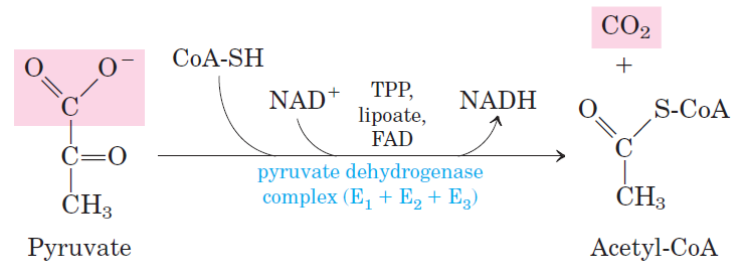
Ý nghĩa:

- Chu trình Krebs tạo ra nhiều coenzyme khử NADH.H⁺ và FADH₂ và khi oxy hóa chúng trong mạch hô hấp kèm theo việc giải phóng năng lượng ATP cần thiết để duy trì hoạt động sống của tế bào.
- Cung cấp tiền chất để tổng hợp các chất khác. Ví dụ: succinyl – CoA tham gia tổng hợp hem, oxaloacetic trong sự tân tạo glucid.

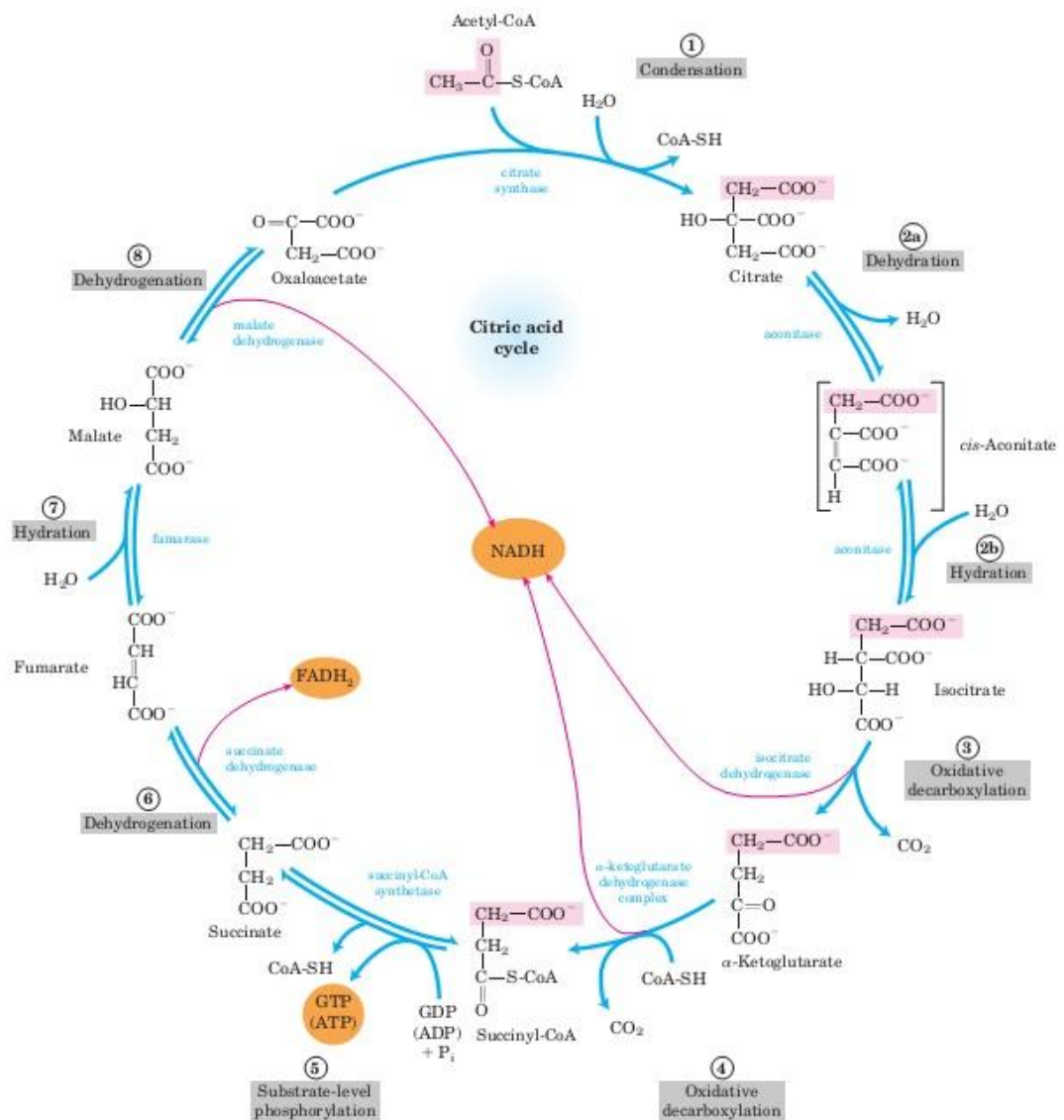
Cơ chế:

- Trước khi đi vào chu trình Krebs, acid pyruvic chuyển vào ty thể thực hiện phản ứng decarboxyl oxy hóa biến acid pyruvic thành acetyl-CoA. Phản ứng này được thực hiện bởi hệ enzyme phức tạp pyruvat dehydrogenase. Hệ enzyme này gồm 3 enzyme và 5 coenzyme thực hiện các phản ứng khác nhau. Pyruvate dehydrogenase khử CO₂ của pyruvate. Dihydrolipoyl

transacetylase oxy hóa C₂ của pyruvate sau khi bị khử CO₂ và vận chuyển đến CoA. Dihydrolipoyl dehydrogenase tái tạo lipoate bằng sự oxy hóa.



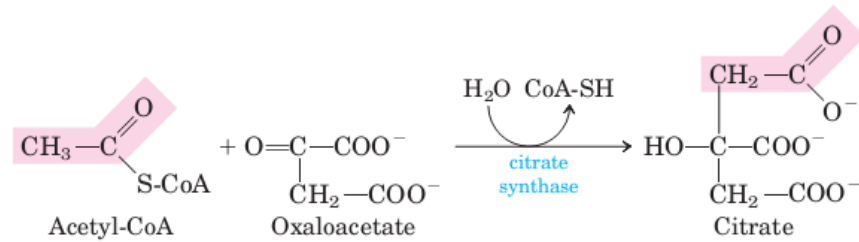
– Sau đó acetyl-CoA mới bắt đầu tham gia vào chu trình Krebs (hình 6.2) gồm 8 phản ứng sau:



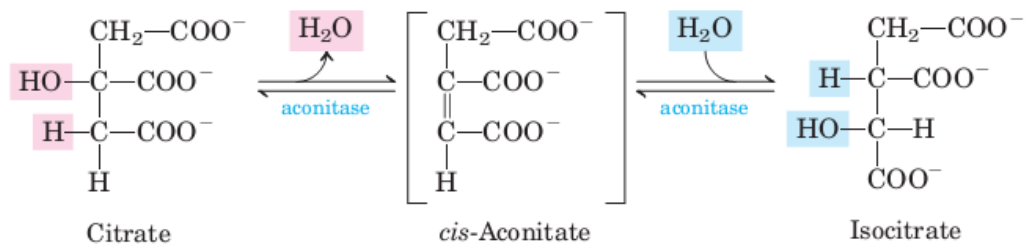
Hình 6.3. Chu trình Krebs

(David L. Nelson et al., 2008)

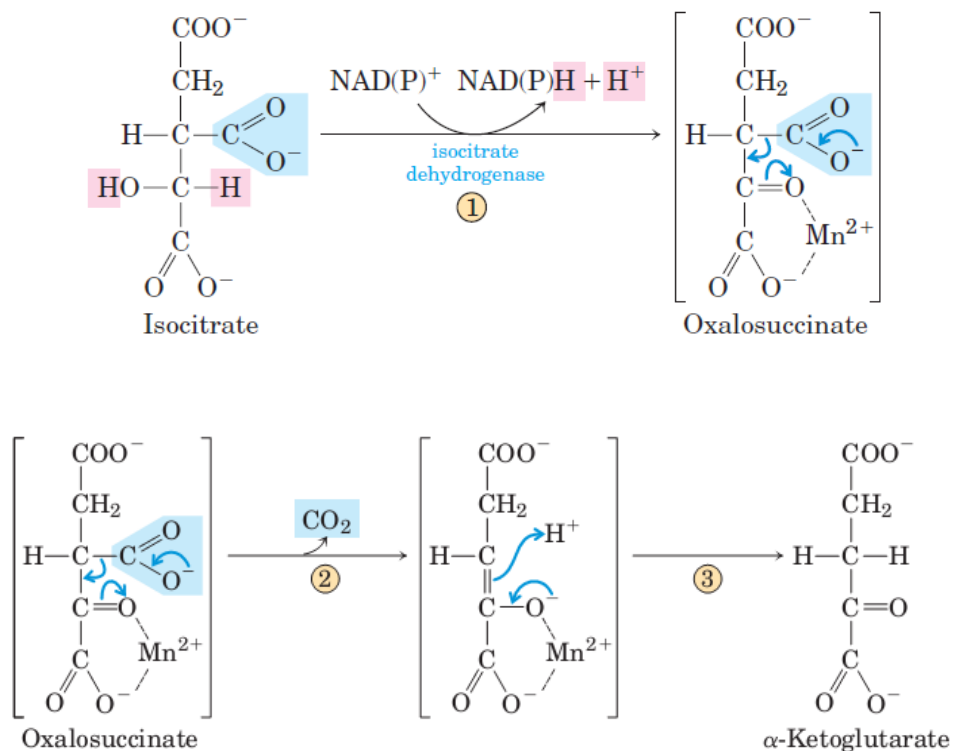
+ Phản ứng 1: nhờ xúc tác của enzyme citrate synthase, nhóm acetyl của acetyl-CoA sẽ được chuyển cho acid oxaloacetic để tạo thành citrate, đồng thời giải phóng coenzyme A.



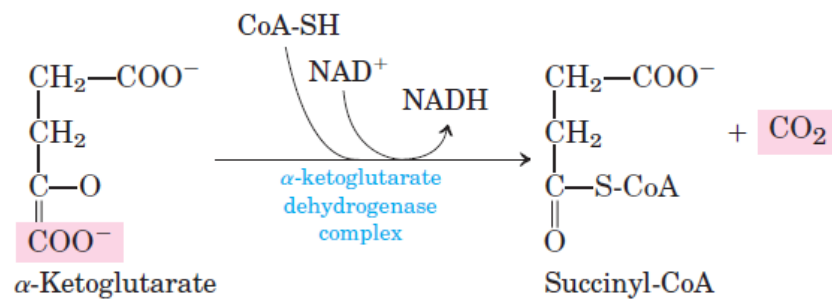
+ Phản ứng 2: citrate chuyển thành isocitrate dưới sự xúc tác của enzyme aconitase.



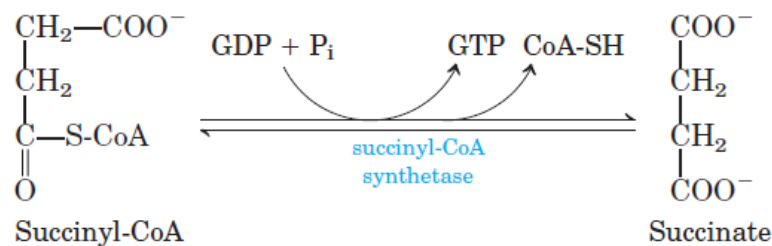
+ Phản ứng 3: xảy ra sự oxy hóa isocitrate dưới tác dụng của enzyme isocitrate dehydrogenase, isocitrate bị khử hydro. Kết quả tạo thành NADH.H⁺ và oxalosuccinate; ngay sau đó oxalosuccinate lại bị khử carboxyl để tạo thành α-ketoglutarate và CO₂.



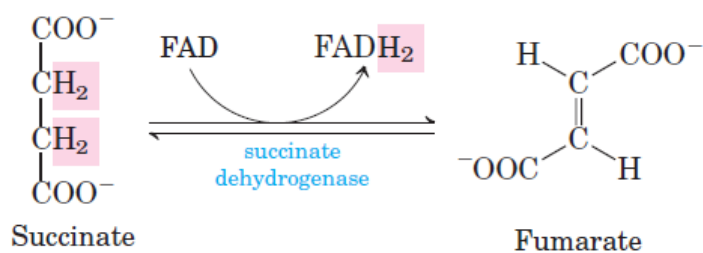
+ Phản ứng 4: α -ketoglutarate lại bị khử carboxyl dưới sự xúc tác của phức hệ enzyme α -ketoglutarate dehydrogenase tạo thành succinyl-CoA, CO_2 và NADH.H^+ .



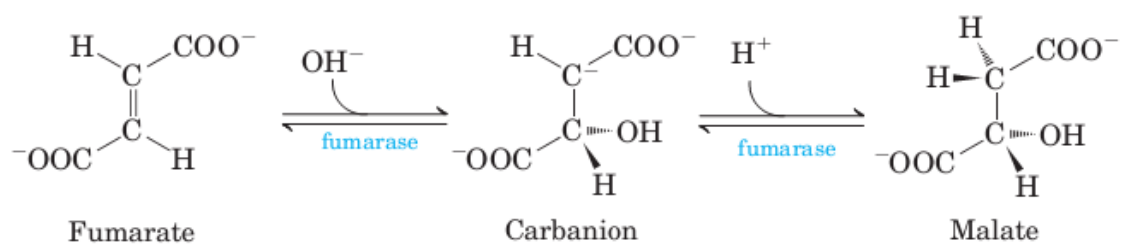
+ Phản ứng 5: năng lượng trong liên kết cao năng của succinyl-CoA được chuyển thành liên kết cao năng của GTP nhờ tác dụng của enzyme succinyl-CoA synthetase, tạo thành succinate và GTP, cuối cùng GTP chuyển năng lượng cho ADP để tạo thành ATP.



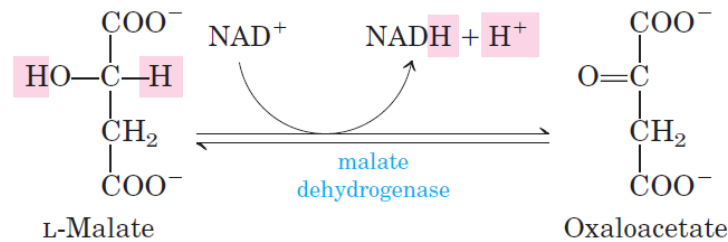
+ Phản ứng 6: succinate bị oxy hóa thành fumarate nhờ tác dụng của enzyme succinate dehydrogenase, enzyme này có coenzyme là FAD, khi nhận hydro từ cơ chất sẽ thành FADH_2 .



+ Phản ứng 7: fumarate được hydrat hóa sẽ tạo thành malate nhờ enzyme fumarase (còn được gọi là fumarate hydratase). Chất trung gian của phản ứng được gọi là carbanion.



+ Phản ứng 8: malate vừa được tạo thành sẽ bị oxy hóa thành oxaloacetate nhờ enzyme malate dehydrogenase, enzyme này có coenzyme là NAD^+ nên sau phản ứng có tạo thành NADH.H^+ .



Như vậy sau một vòng trọn vẹn của chu trình Krebs, phân tử oxaloacetate được tái tạo lại. Thật ra đây không phải là phân tử oxaloacetate ban đầu bởi nguyên tử ban đầu đã bị khử đi hai nguyên tử carbon của nó dưới dạng CO_2 và sau đó nó được bổ sung lại carbon từ acetyl-CoA. Phân tử oxaloacetate mới này lại tiếp tục ngưng tụ với phân tử acetyl-CoA khác để tạo thành acid citric và chu trình lập lại. Kết quả là sau mỗi vòng của chu trình Krebs, khi oxy hóa hoàn toàn gốc acetyl-CoA tạo ra 2 phân tử CO_2 , 3 NADH và 1 FADH_2 .

d. Sự phân giải trực tiếp glucose – chu trình pentose phosphate

Trong các tế bào động vật, glucose 6-phosphate chủ yếu bị phân giải thành pyruvate, phần lớn pyruvate sẽ được oxy hóa theo chu trình Krebs để tạo ATP. Tuy nhiên, glucose 6-phosphate còn bị phân giải theo con đường khác để tạo thành các sản phẩm cần thiết cho tế bào, đó là quá trình oxy hóa glucose 6-phosphate thành pentose phosphate bằng con đường pentose phosphate. Trong quá trình phân giải này NADP^+ là chất nhận điện tử. Các pentose phosphate tạo thành được các tế bào sử dụng để tổng hợp RNA, DNA và các coenzyme (ATP, NADH , FADH_2 và coenzyme A).

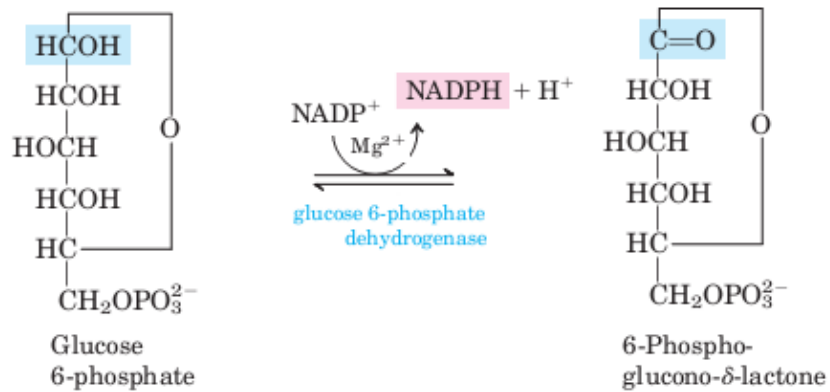
Mặt khác, trong quá trình pentose phosphate còn tạo ra NADPH cần thiết cho các quá trình khử hoặc làm giảm tác hại của các chất oxy hóa. Những tế bào tổng hợp acid béo (gan, tuyến thượng thận, tuyến sinh dục) hoặc tổng hợp cholesterol và các hormone steroid cần NADPH từ quá trình pentose phosphate.

Quá trình pentose phosphate có thể chia thành 2 pha:

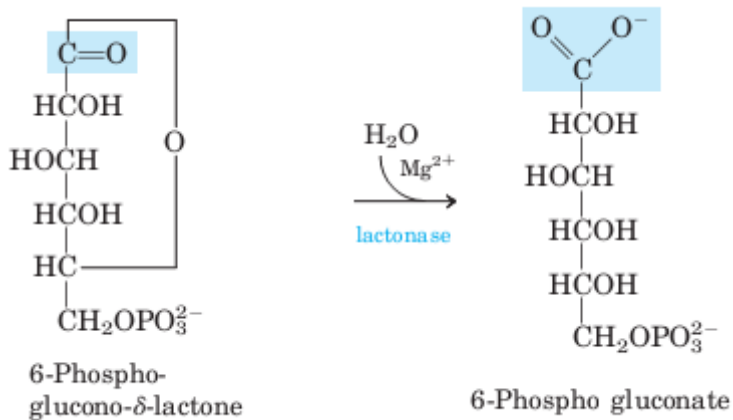
- Pha oxy hóa gồm các phản ứng oxy hóa trực tiếp glucose tạo thành NADPH và ribose 5-phosphate.
- Pha không oxy hóa gồm các phản ứng chuyển hóa tương hỗ giữa các đường C_3 , C_4 , C_5 ... được xúc tác bởi hệ enzyme transaldolase và transketolase.

Pha oxy hóa:

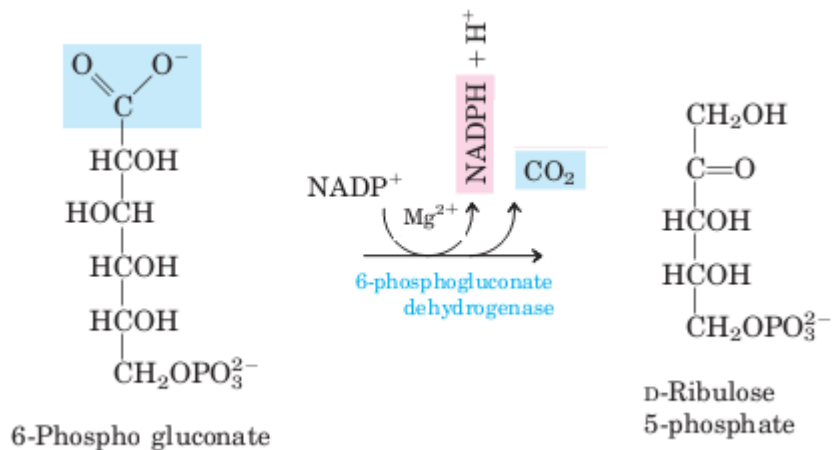
- Phản ứng đầu tiên của chu trình pentose phosphate là sự oxy hóa glucose 6-phosphate dưới tác dụng của enzyme glucose 6-phosphate dehydrogenase (G6PD) tạo thành 6-phosphoglucono- δ -lactone và NADPH .



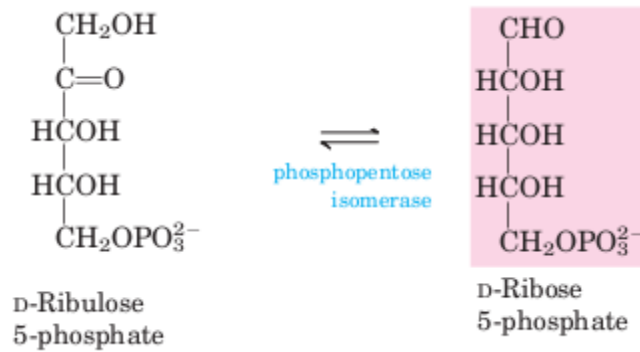
– Phản ứng thứ hai của chu trình là sự thủy phân 6-phosphoglucono- δ -lactone tạo thành acid 6-phosphate gluconate dưới tác dụng của enzyme lactonase.



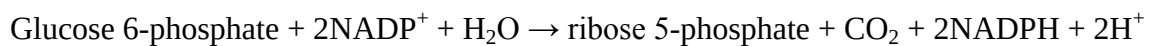
– Phản ứng thứ ba là sự oxy hóa và khử carboxyl acid 6-phosphate gluconate dưới tác dụng của enzyme 6-phosphogluconate dehydrogenase tạo thành đường ketopentose ribulose 5-phosphate và NADPH.



– Cuối cùng, dưới tác dụng của enzyme phosphopentose isomerase đường ketopentose ribulose 5-phosphate chuyển thành đường aldopentose ribose 5-phosphate.

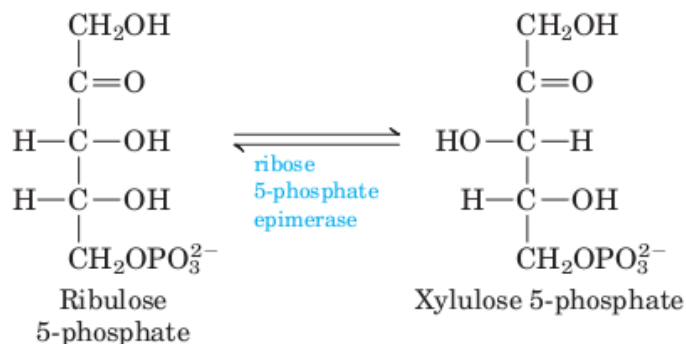


– Sản phẩm của pha oxy hóa là NADPH, một chất khử dùng trong các phản ứng sinh tổng hợp, và ribose 5-phosphate, tiền chất dùng để tổng hợp các nucleotide.

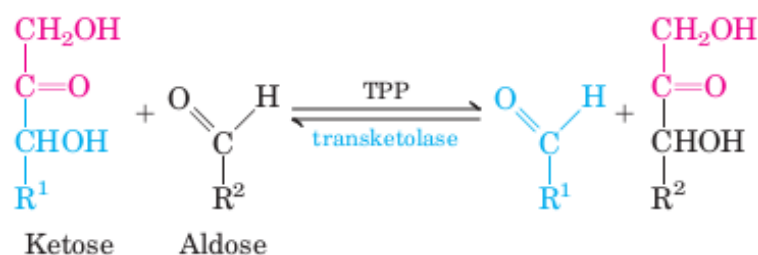


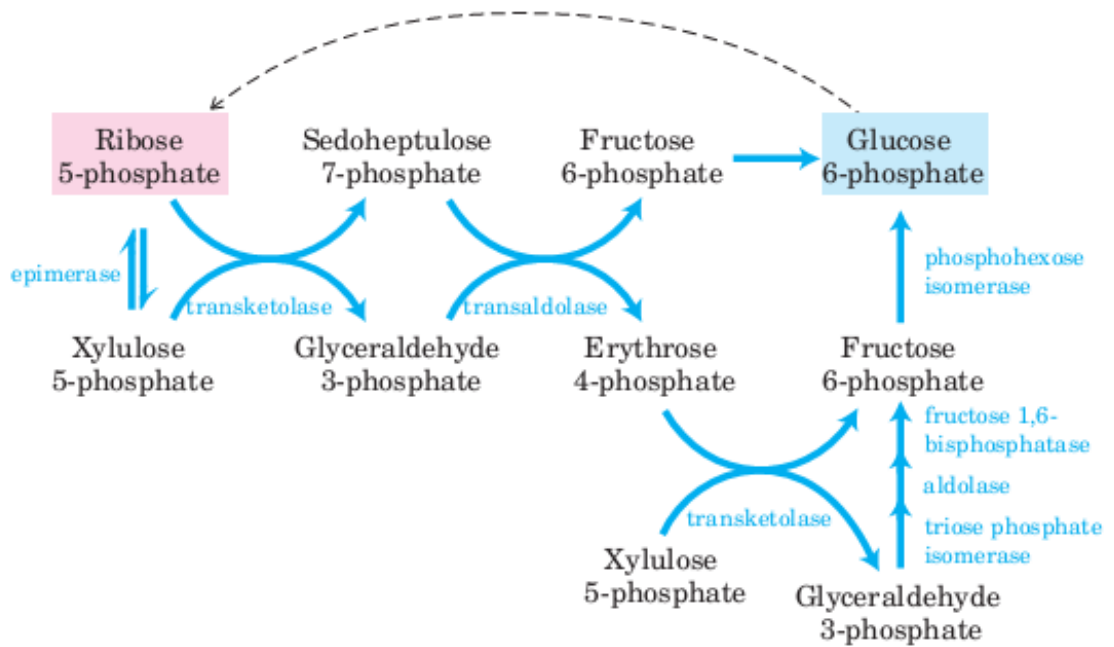
Pha không oxy hóa:

– Ở những tế bào chủ yếu cần NADPH thì các đường pentose phosphate được tạo ra trong pha oxy hóa sẽ được chuyển hóa trở lại thành glucose 6-phosphate. Đầu tiên, dưới tác dụng của enzyme ribose 5-phosphate epimerase thì ribulose 5-phosphate được chuyển thành xylulose 5-phosphate:



– Sau đó là một chuỗi các phản ứng sắp xếp lại số carbon của các đường, sáu phân tử đường pentose phosphate sẽ được chuyển hóa trở lại thành năm phân tử đường hexose phosphate dưới tác dụng của hai enzyme vận chuyển transketolase và transaldolase (hình 6.4). Enzyme transketolase xúc tác vận chuyển một mảnh 2 carbon từ đường ketose đến đường aldose. Enzyme transaldolase xúc tác vận chuyển 1 mảnh 3 carbon từ đường ketose đến đường aldose.

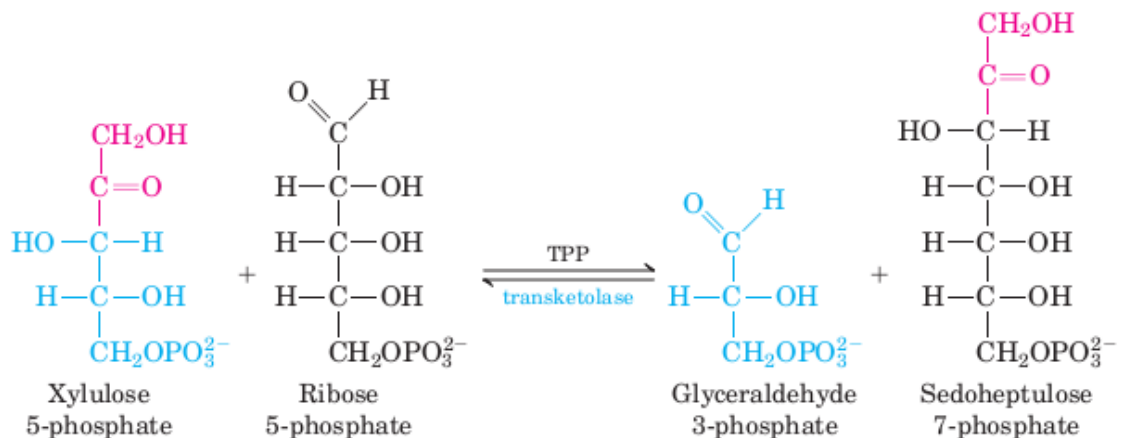




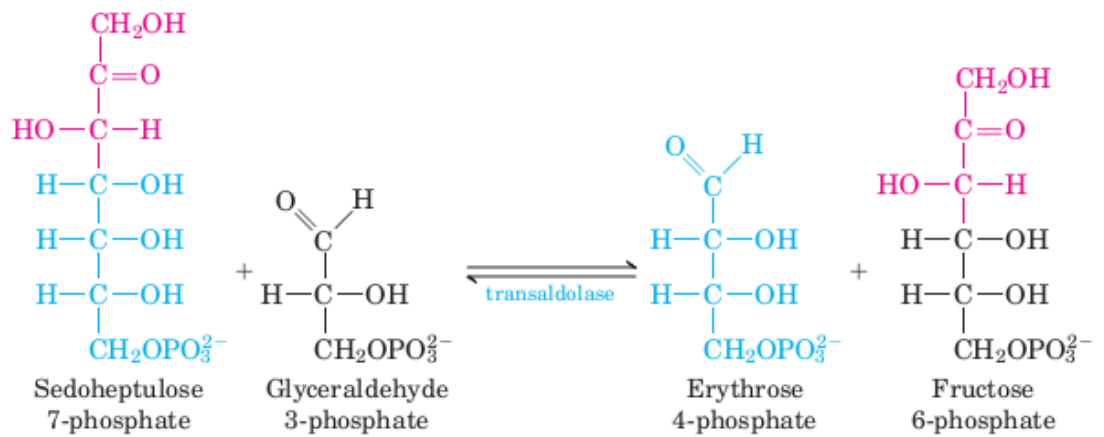
Hình 6.4. Sơ đồ phản ứng của pha không oxy hóa

(David L. Nelson et al., 2008)

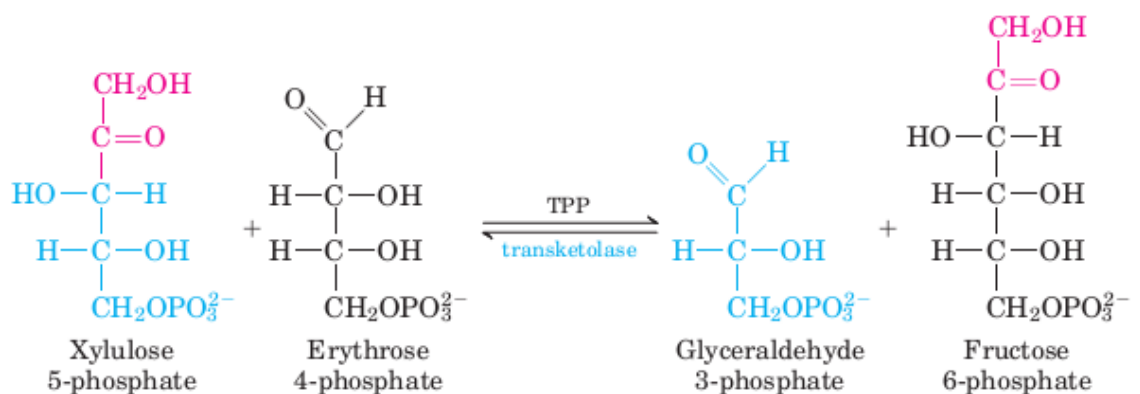
- Trước tiên dưới tác dụng của enzyme transketolase, C₁ và C₂ của xylulose 5-phosphate sẽ được vận chuyển đến kết hợp với ribose 5-phosphate tạo thành sedoheptulose 7-phosphate và glyceraldehyde 3-phosphate.



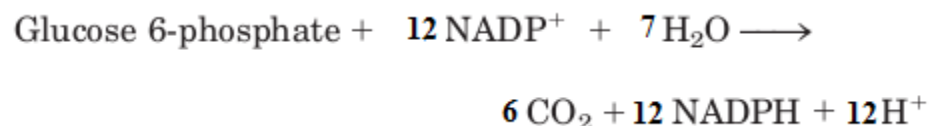
- Tiếp theo dưới tác dụng của enzyme transaldolase thì một mảnh 3 carbon của sedoheptulose 7-phosphate sẽ được chuyển đến kết hợp với glyceraldehyde 3-phosphate để tạo thành fructose 6-phosphate và erythrose 4-phosphate.



– Sau đó dưới tác dụng của enzyme transketolase thì 2 mảnh carbon của xylulose 5-phosphate được vận chuyển đến kết hợp với erythrose 4-phosphate để tạo thành fructose 6-phosphate và glyceraldehyde 3-phosphate. Hai phân tử glyceraldehyde 3-phosphate có thể kết hợp với nhau tạo thành fructose 1,6-bisphosphate, sau đó dưới tác dụng của enzyme fructose 1,6-bisphosphatase và phosphohexose isomerase sẽ tạo thành glucose 6-phosphate từ fructose 1,6-bisphosphate.



Chu trình pentose phosphate không tạo ra trực tiếp ATP mà chỉ tạo ra ATP nhờ sự chuyển hóa NADPH. Như vậy nếu oxy hóa glucose hoàn toàn theo chu trình pentose phosphate sẽ tạo nên 36 phân tử ATP. Điều đó thể hiện trong sơ đồ sau:



6.2. SỰ PHÂN GIẢI LIPID

6.2.1. Sự chuyển hóa của lipid trong quá trình tiêu hóa và hấp thụ

Phần lớn chất béo đưa vào cơ thể là triacylglycerols, một ít phospholipid và sterid. Quá trình phân giải chất béo khá phức tạp.

Ở miệng hầu như chất béo không bị phân giải vì trong nước bọt không có enzyme lipase, ở đây thức ăn chỉ được trộn nhào với nước bọt và nghiền thành những mảnh nhỏ. Sự phân giải chất béo bắt đầu thực hiện trong dạ dày và chủ yếu ở ruột non.

Ở dạ dày chất béo bị thủy phân một ít vì có enzyme lipase nhưng không có điều kiện chuyển thành nhũ tương, chỉ xảy ra khi trẻ con còn bú vì chất béo sữa đã được huyền phù trong sữa mẹ.

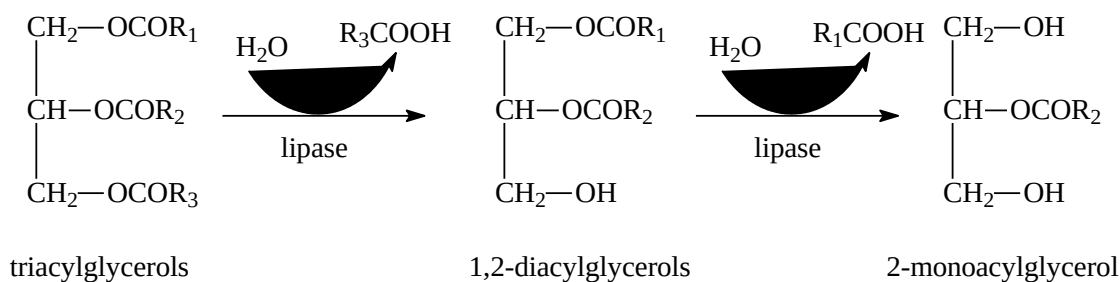
Ở ruột non có hai loại dịch tiêu hóa là dịch tuyến tụy và dịch mật được tiết vào tá tràng. Ngoài ra trong ruột non còn có các điều kiện thuận tiện để nhũ tương hóa chất béo nhanh chóng. Do trong tá tràng có sự trung hòa acid HCl của dịch vị theo thức ăn xuống bằng bicarbonate có trong dịch tụy và dịch ruột tạo thành CO_2 làm thức ăn được trộn kỹ với dịch tiêu hóa và xảy ra sự nhũ hóa chất béo.

Acid mật chứa trong túi mật được tiết vào ruột, sự có mặt của acid mật làm giảm sức căng bề mặt của các hạt mỡ lớn, làm cho nó vỡ vụn thành các hạt nhỏ hơn tạo nên nhũ tương thuận lợi cho tác dụng của enzyme lipase.

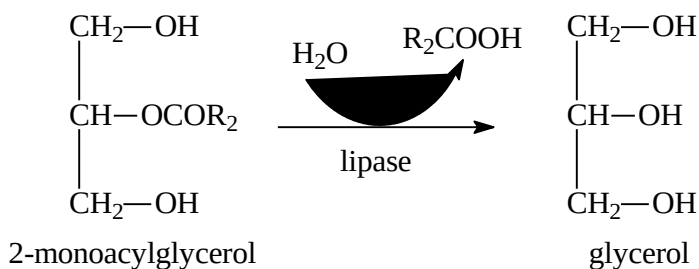
Dịch tuyến tụy sinh ra nhiều enzyme trong đó có lipase hoạt tính cao.

6.2.2. Sự phân giải triacylglycerols

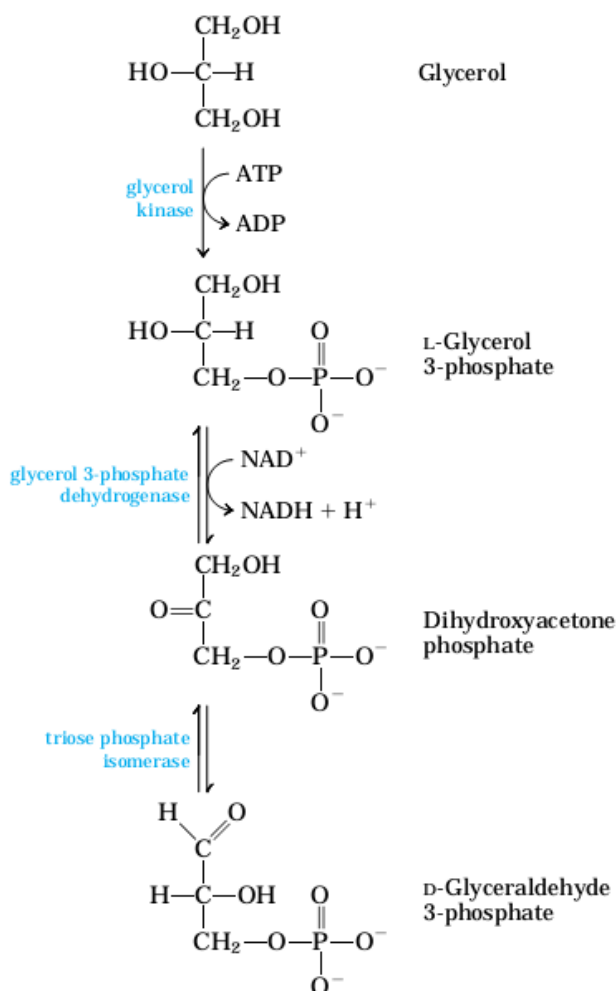
Dưới tác dụng của enzyme lipase quá trình thủy phân triacylglycerols xảy ra từ từ, đầu tiên là thủy phân các liên kết ester ở vị trí C_3 và C_1 .



Sau đó liên kết ester ở vị trí C_2 được thủy phân bằng một enzyme lipase khác có hoạt tính cao. Liên kết ester ở C_1 và C_3 được thủy phân nhanh, còn sự thủy phân 2-monoacylglycerol xảy ra chậm. Ngoài ra monoacylglycerol còn được thẩm qua thành ruột cùng với các acid béo và được sử dụng trở lại để tổng hợp các triacylglycerols đặc hiệu trong dịch nhày của dịch ruột non.



Sự chuyển hóa glycerol: trước khi tham gia vào sự phân giải glycerol được hoạt hóa thành glycerol 3-phosphate dưới tác dụng của enzyme glycerol kinase và ATP. Sau đó glycerol 3-phosphate bị oxy hóa để tạo thành dihydroxyacetone phosphate dưới tác dụng của enzyme glycerol 3-phosphate dehydrogenase. Tiếp theo dihydroxyacetone phosphate được chuyển thành glyceraldehyde 3-phosphate với sự xúc tác của enzyme triose phosphate isomerase (hình 6.5).



Hình 6.5. Sơ đồ phân giải glycerol

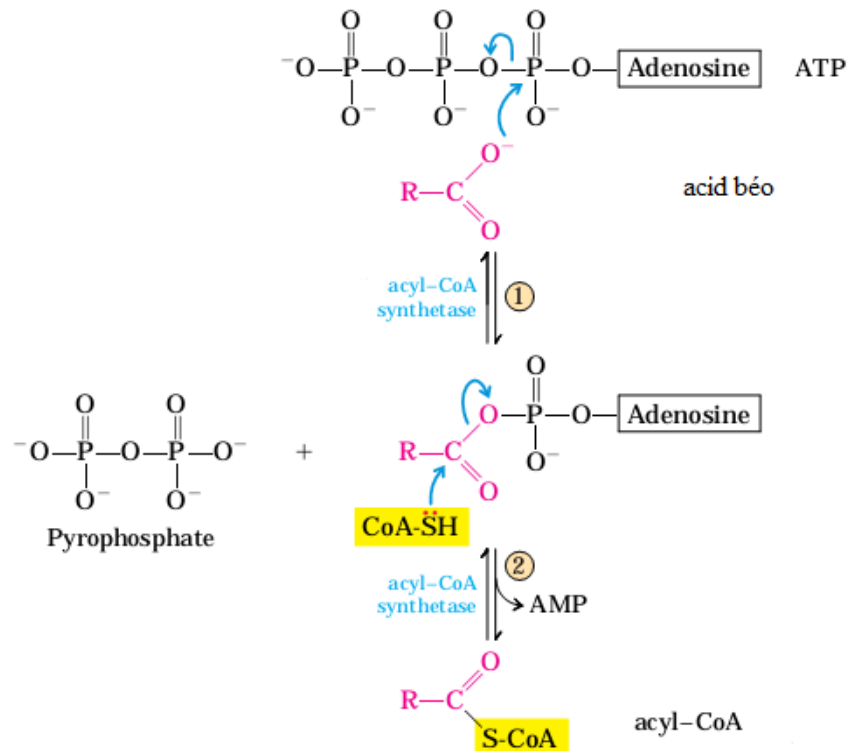
(David L. Nelson et al., 2008)

Con đường phân giải hoặc tổng hợp tiếp theo của glyceraldehyde 3-phosphate tùy thuộc vào điều kiện mỗi cơ thể: tham gia tổng hợp glycogen, tinh bột, acid amin; hoặc tham gia chu trình Krebs tạo năng lượng.

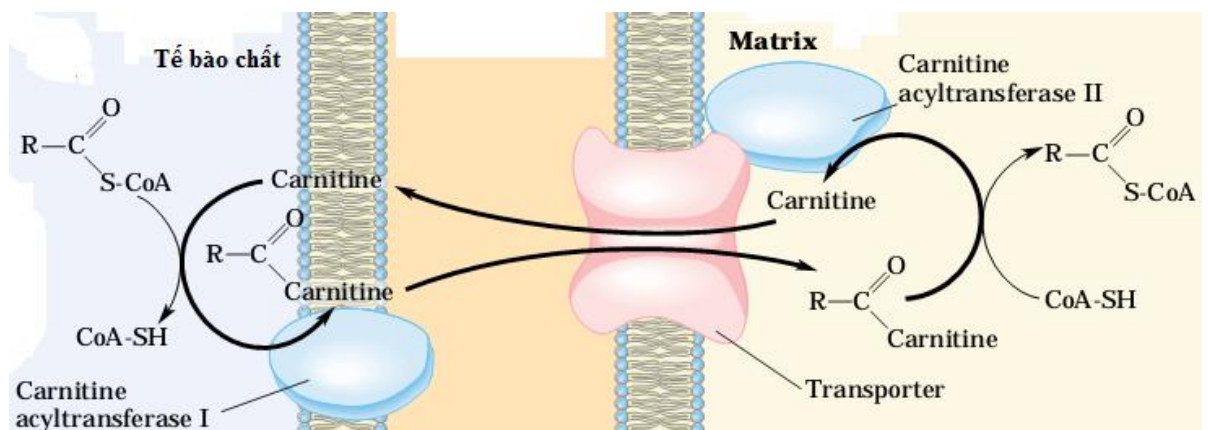
6.2.3. Sự β oxy hóa các acid béo

Sự β oxy hóa các acid béo là quá trình tách dần từng cặp 2 nguyên tử carbon trong mạch acid béo và xảy ra oxy hóa ở carbon β . Enzyme để oxy hóa acid béo được định cư ở ty thể và glyoxysome. Các phản ứng xảy ra bên trong ty thể.

Trước khi tham gia quá trình β oxy hóa thì các acid béo sẽ được hoạt hóa, các phản ứng này xảy ra ở tế bào chất nhờ ATP và sự xúc tác của enzyme acyl-CoA synthetase tạo thành acyl-CoA.



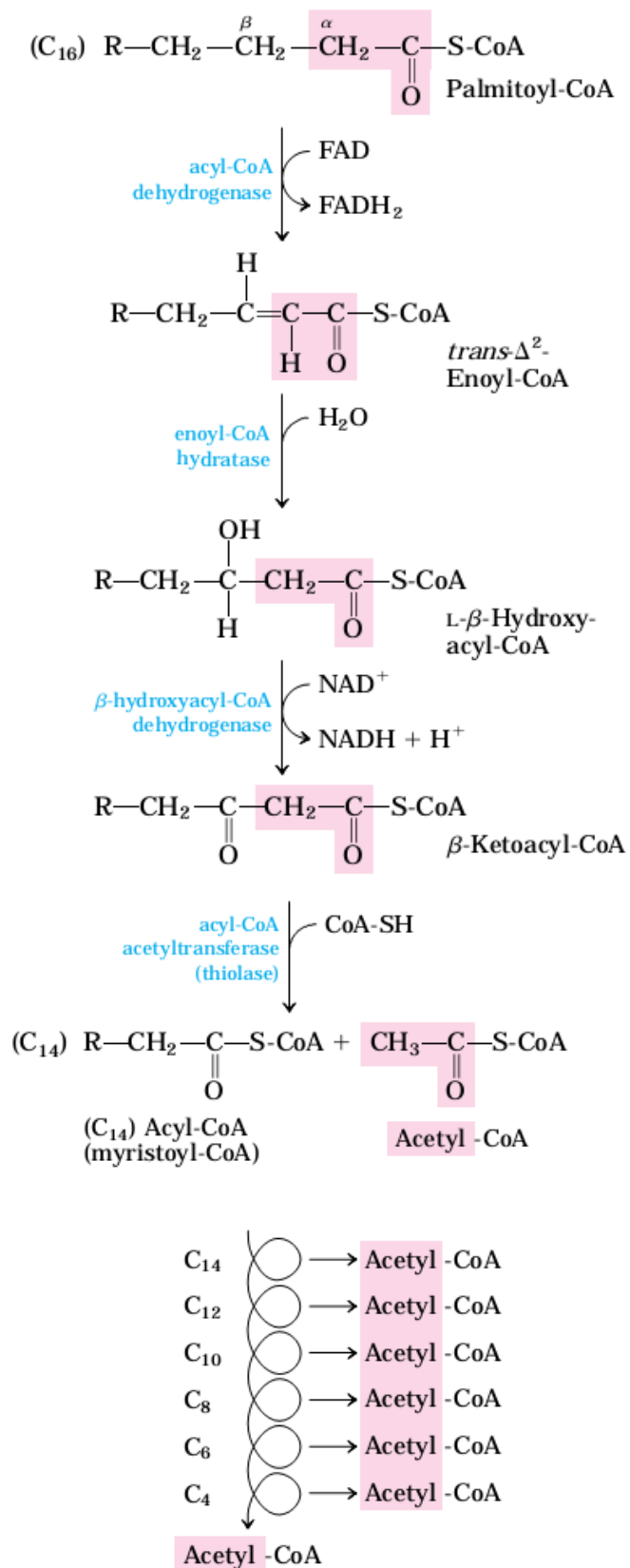
Sau khi được hoạt hóa ở tế bào chất, đối với các acid béo ngắn (có 4 ÷ 10 carbon) sẽ thấm thẳng từ tế bào chất vào màng trong ty thể để xảy ra sự β oxy hóa acid béo. Còn đối với các acid béo có mạch carbon dài sẽ kết hợp với carnitine để tạo dẫn xuất acyl carnitine. Với tác dụng của enzyme carnitine acyltransferase I và II định cư ở 2 bên màng ty thể thì các acid béo sẽ được vận chuyển vào trong ty thể (hình 6.6).



Hình 6.6. Sơ đồ vận chuyển acyl CoA qua màng trong ty thể

(David L. Nelson et al., 2008)

Các phản ứng tiếp theo được trình bày ở hình 6.7.



Hình 6.7. Sơ đồ β oxy hóa acid palmitic

(David L. Nelson et al., 2008)

– Đầu tiên, dưới tác dụng của enzyme acyl-CoA dehydrogenase thì acyl-CoA bị oxy hóa tạo thành trans- Δ^2 -enoyl-CoA với một nối đôi mới được hình thành giữa phân tử carbon α và β , cấu hình nối đôi này ở dạng trans.

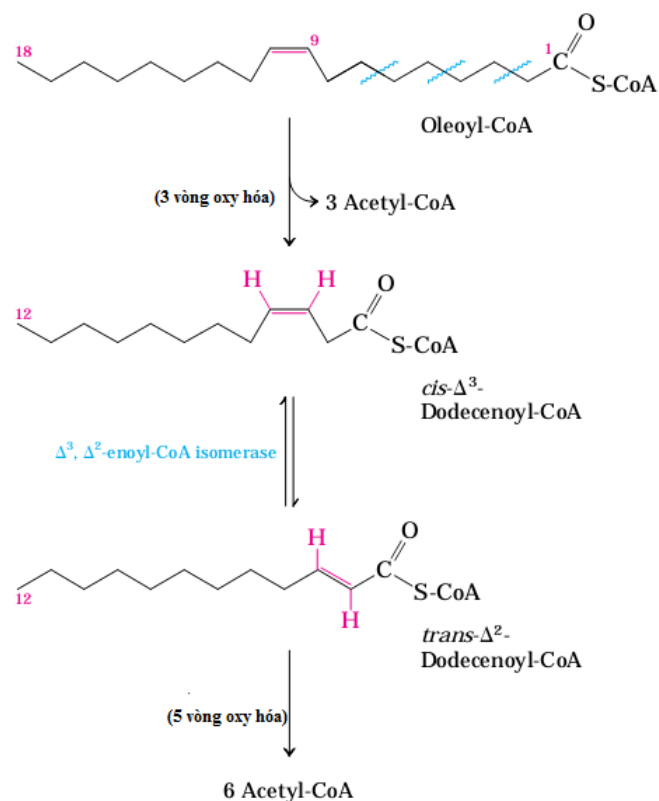
– Ở phản ứng thứ hai của quá trình nước được cộng vào nối đôi của trans- Δ^2 -enoyl-CoA để tạo thành L- β -hydroxyacyl-CoA (3-hydroxyacyl-CoA) với sự xúc tác của enzyme enoyl-CoA hydratase.

– Tiếp theo β -hydroxyacyl-CoA bị oxy hóa tạo thành β -ketoacyl-CoA dưới sự xúc tác của enzyme β -hydroxyacyl-CoA dehydrogenase.

– Cuối cùng dưới tác dụng của enzyme acyl-CoA acetyltransferase (còn được gọi là thiolase) β -ketoacyl-CoA bị phân cắt thành một acetyl CoA và một acyl CoA (có số phân tử carbon ít hơn so với ban đầu 2 phân tử). Acyl CoA mới được tạo thành lại được lặp lại 4 phản ứng trên cho đến khi được phân cắt hoàn toàn thành acetyl CoA.

Sự β oxy hóa acid béo không no: quá trình β oxy hóa không no vẫn xảy ra bình thường nếu chưa có nối đôi. Khi oxy hóa đến vị trí nối đôi có hai trường hợp xảy ra:

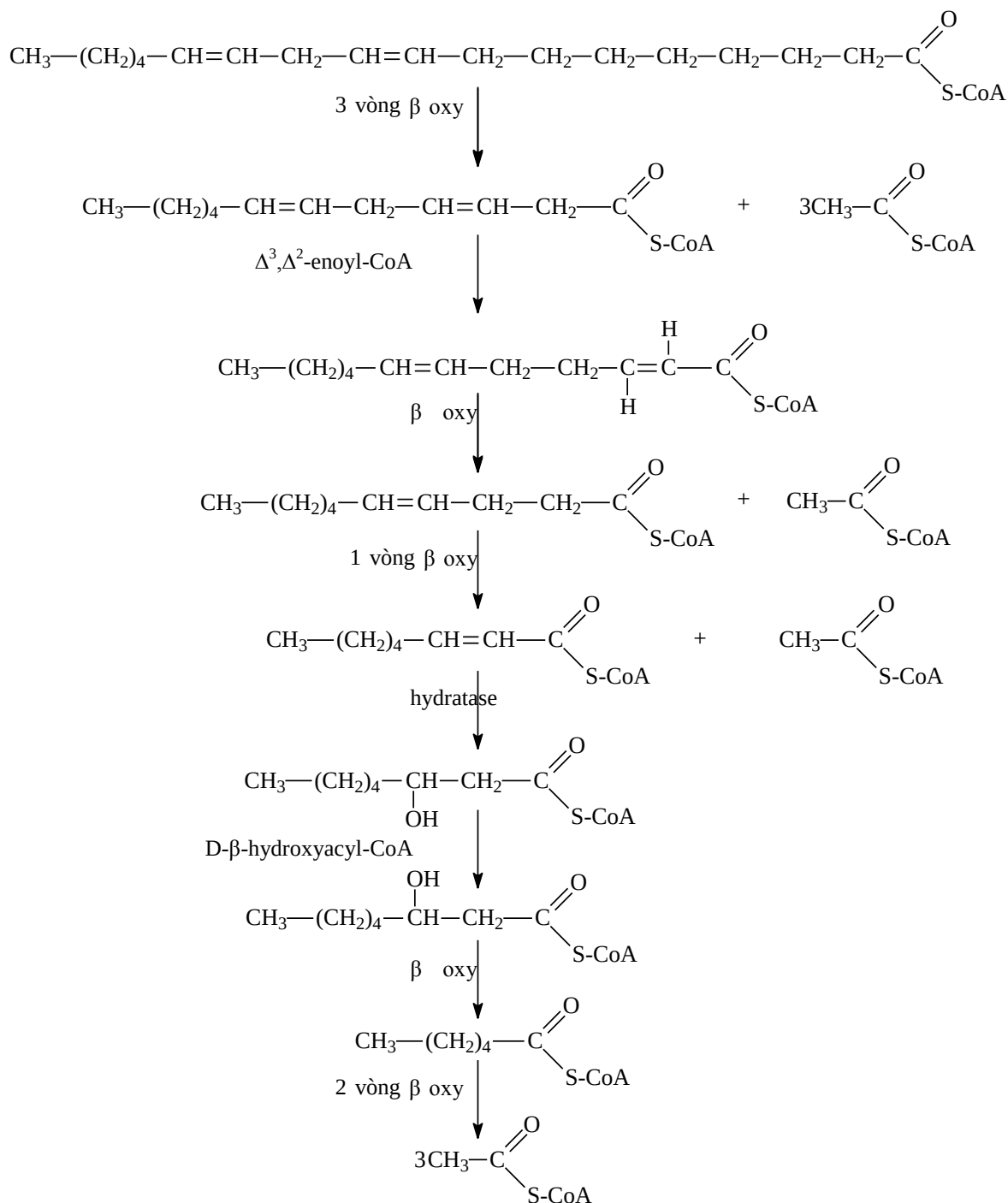
– Nếu nối đôi không đúng vị trí giữa phân tử carbon α và β thì sẽ có enzyme đồng phân hóa Δ^3, Δ^2 -enoyl-CoA isomerase chuyển nối đôi vào đúng vị trí và xảy ra sự β oxy hóa bình thường nhưng không qua giai đoạn bị oxy hóa bởi FAD (hình 6.8).



Hình 6.8. Sự β oxy hóa oleoyl-CoA

(David L. Nelson et al., 2008)

– Nếu nối đôi đã đúng vị trí giữa phân tử carbon α và β nhưng vì nối đôi của acid béo trong tự nhiên ở dạng cis nên khi cộng nước vào dưới tác dụng của enzyme enoyl-CoA hydratase thì sản phẩm thu được là D- β -hydroxyacyl-CoA chứ không phải dạng L- β -hydroxyacyl-CoA. Vì thế cần có enzyme đồng phân hóa D- β -hydroxyacyl-CoA epimerase để chuyển từ dạng D sang L rồi mới tiếp tục bị oxy hóa bởi β -hydroxyacyl-CoA dehydrogenase và không qua giai đoạn bị oxy hóa bởi FAD (hình 6.9).



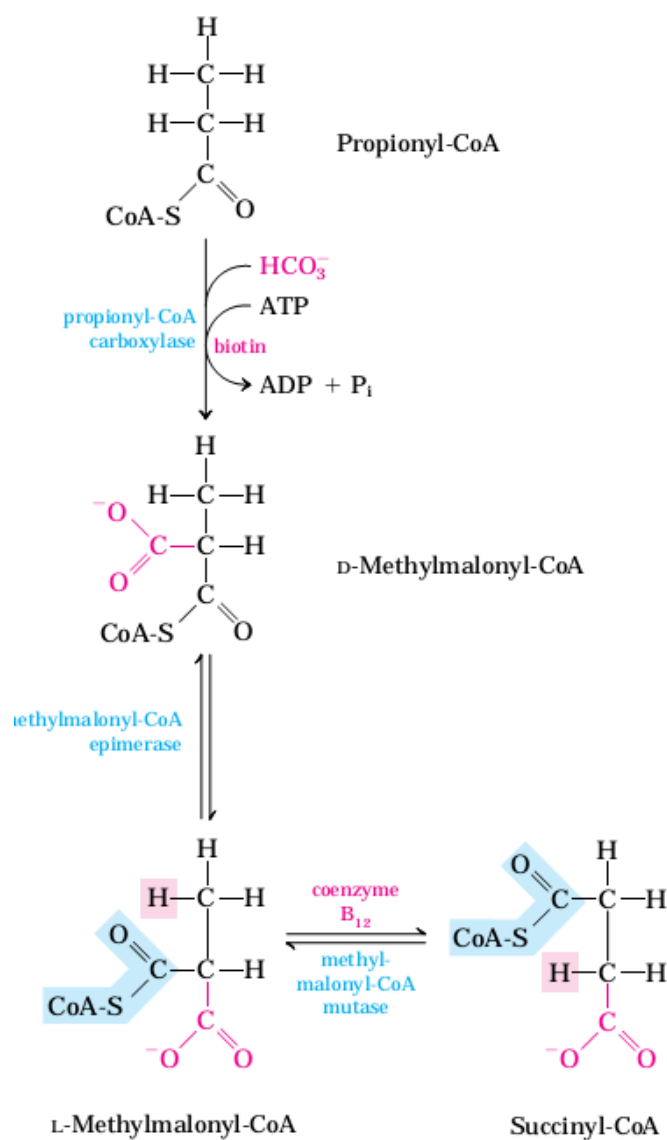
Hình 6.9. Sự β oxy hóa acid linoleic

(Phạm Thu Cúc, 2002)

Sự oxy hóa acid béo có số carbon lẻ:

– Phần lớn lipid trong tự nhiên có acid béo với số carbon chẵn, nhưng vẫn có những lipid của thực vật có acid béo với số carbon lẻ. Trong quá trình tiêu hóa thức ăn, động vật nhai lại tạo thành một lượng lớn propionate ở dạ cỏ. Propionate được hấp thụ vào máu và bị oxy hóa bởi gan và các mô. Một lượng nhỏ propionate cũng có trong thức ăn của con người (bánh mì và ngũ cốc) do được sử dụng để ngăn nấm mốc phát triển.

– Acid béo có số carbon lẻ vẫn bị phân giải theo con đường β -oxy hóa bình thường để tạo thành acetyl-CoA, đến vòng oxy hóa cuối sẽ được một acetyl-CoA và propionyl-CoA. Các acetyl-CoA có thể tiếp tục bị oxy hóa theo chu trình Krebs để tạo năng lượng. Còn propionyl-CoA sẽ được chuyển hóa theo con đường khác với sự tham gia của ba loại enzyme (hình 6.10).



Hình 6.10. Sơ đồ chuyển hóa propionyl-CoA

(David L. Nelson et al., 2008)

– Đầu tiên propionyl-CoA sẽ được gắn gốc carboxyl vào tạo thành D-methylmalonyl-CoA dưới tác dụng của enzyme propionyl-CoA carboxylase. Tiếp theo D-methylmalonyl-CoA sẽ chuyển thành dạng đồng phân L-methylmalonyl-CoA dưới tác dụng của enzyme methylmalonyl-CoA epimerase. Và cuối cùng dưới tác dụng của enzyme methylmalonyl-CoA mutase thì L-methylmalonyl-CoA chuyển thành succinyl-CoA. Từ đây có thể chuyển hóa theo chu trình Krebs.

6.2.4. Chuyển hóa lipid trong bảo quản và chế biến

Khi bảo quản lâu, dưới tác dụng của nhiều nhân tố (ánh sáng, không khí, nhiệt độ, nước, vi sinh vật...) lipid bị thay đổi trạng thái, màu sắc và có mùi khó chịu. Đây được gọi là sự ôi hóa lipid. Dựa vào cơ chế phản ứng có thể chia sự ôi hóa do thủy phân và ôi hóa do oxy hóa.

Ôi hóa do phản ứng thủy phân: phản ứng thủy phân lipid có thể xảy ra khi có enzyme hoặc không có enzyme xúc tác.

– Thủy phân do sự có mặt của nước: xảy ra trong pha béo và chỉ có nước hòa tan trong lipid mới tham gia phản ứng, khi trong lipid có mặt của nước với một lượng đáng kể ở nhiệt độ thường thì tốc độ của phản ứng cũng rất nhỏ.

– Thủy phân do enzyme: xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa nước và lipid dưới tác dụng của enzyme lipase (có sẵn trong nguyên liệu hoặc do vi sinh vật tạo ra), sự thủy phân xảy ra nhanh khi ở hàm ẩm cao.

Ôi hóa do phản ứng oxy hóa khử: ôi hóa theo kiểu này là dạng phổ biến trong bảo quản lipid, người ta phân biệt làm hai loại: ôi hóa hóa học và ôi hóa sinh học.

– Ôi hóa hóa học: là quá trình tự oxy hóa, khi đó xảy ra sự tấn công của O_2 vào các nối đôi của acid béo tự do cũng như kết hợp tạo liên kết peroxide. Sản phẩm đầu tiên là các hydroperoxide, từ đó tạo nên các aldehyde hoặc ketone, và chúng tiếp tục bị oxy hóa cho ra các acid tương ứng, chính những acid mạch ngắn này làm lipid có mùi hôi và đắng.

– Ôi hóa sinh học: do tác dụng của enzyme lipoxylase lên các acid béo không no chứa nhiều nối đôi, hoặc dưới tác dụng của enzyme vi sinh vật (*Aspergillus*, *Penicillium*) lên các acid béo no có phân tử lượng trung bình và thấp.

Lipid bị ôi hóa thường dẫn đến:

– Các acid béo không no cao phân tử và các vitamin đều bị phân hủy bởi các sản phẩm oxy hóa tích tụ trong lipid.

– Các sản phẩm oxy hóa của lipid thường làm vô hoạt các enzyme, và đặc biệt làm giảm hoạt tính của succinoxylase, cytochromoxylase, cholinoxylase.

– Sản phẩm oxy hóa của lipid còn có khả năng oxy hóa cao với protein, hợp chất tạo thành rất bền không hòa tan trong nước, dung môi hữu cơ và không bị phân ly bởi enzyme.

6.3. SỰ PHÂN GIẢI PROTEIN

6.3.1. Sự tiêu hóa protein ở động vật

Sự phân giải protein được xúc tác bởi các enzyme phân giải protein, chúng đều là các peptidase xúc tác thủy phân liên kết peptide. Ở người và động vật, quá trình phân giải protein chủ yếu xảy ra ở khoang trống ruột. Sự tiêu hóa protein bắt đầu từ dạ dày.

Protein cùng thức ăn đi vào dạ dày, kích thích màng nhày tế bào bề mặt dạ dày tiết hormon gastrin kích thích vách dạ dày tiết HCl và pepsinogen. Ở pH acid trong môi trường dạ dày dễ dàng làm cho protein trương phồng, nhờ đó mà quá trình thủy phân protein dễ dàng, điều này có ý nghĩa quan trọng với sự phân giải các protein collagen và elastin. Dưới tác động của HCl pepsinogen được chuyển thành pepsin hoạt động, nó sẽ thủy phân các liên kết peptide tạo bởi đầu N của các acid amin có nhân thơm (Phe, Tyr, Trp).

Pepsin dễ dàng thủy phân các protein cơ (myosin và actin), albumin và globulin. Còn collagen và elastin thì khó thủy phân hơn, keratin thì hoàn toàn không bị thủy phân bởi pepsin. Ngoài pepsin, trong dạ dày còn có renin giúp làm đông sữa.

Những sản phẩm của sự thủy phân protein bởi pepsin được gọi là những pepton, chúng vẫn còn là những chất cao phân tử, không được hấp thụ trong dạ dày, do đó pepton sẽ được chuyển xuống tá tràng cùng thức ăn. Ở ruột non, với độ pH thấp của hỗn hợp thức ăn từ dạ dày chuyển xuống kích thích tế bào bề mặt ruột non tiết hormon secretin kích thích tuyến tụy tiết ra HCO_3^- vào ruột non để trung hòa lượng acid HCl. Acid amin có mặt ở phần đầu ruột non sẽ kích thích tiết ra hormon cholecystokinin có nhiệm vụ kích thích tế bào tuyến tụy tiết ra 3 tiền enzyme trypsinogen, chymotrypsinogen và procarboxyl peptidase.

Khi trypsinogen đi vào ruột non sẽ bị enzyme enteropeptidase có mặt ở đó hoạt hóa thành enzyme trypsin hoạt động. Trypsin thủy phân liên kết peptide có chứa nhóm carboxyl của Arg hoặc Lys. Ngoài ra trypsin còn hoạt hóa chymotrypsinogen và procarboxyl peptidase thành chymotrypsin và carboxyl peptidase hoạt động. Chymotrypsin thủy phân liên kết peptide có chứa nhóm carboxyl của các acid amin Tyr, Phe, Trp và Met. Carboxyl peptidase thủy phân liên kết peptide có chứa nhóm carboxyl tự do từ đầu C.

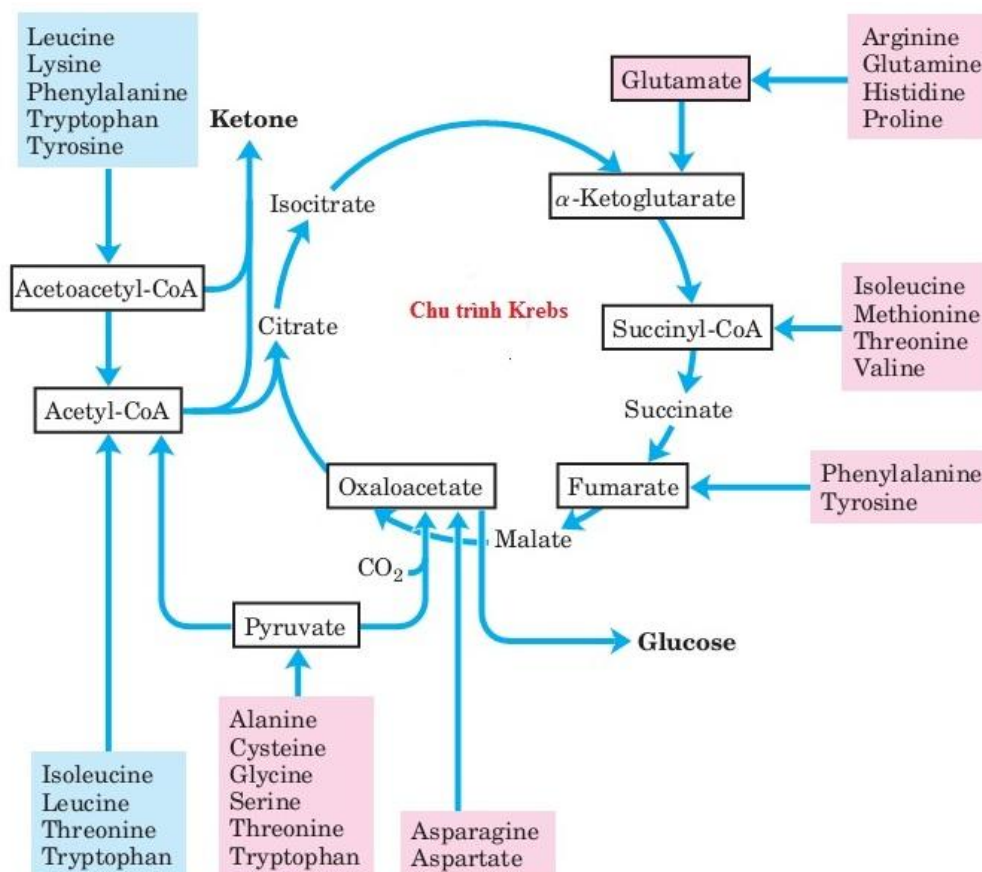
Tương tự ruột non cũng tiết ra enzyme amino peptidase cắt liên kết peptide có nhóm amin tự do từ đầu N, và enzyme dipeptidase thủy phân liên kết peptide cuối cùng.

6.3.2. Những đường hướng chuyển hóa của acid amin

Mỗi acid amin đều có đường hướng chuyển hóa riêng biệt cho từng loại. Tùy theo điều kiện cơ thể sinh vật mà có những chuyển hóa khác nhau. Ở người, tất cả các đường chuyển hóa acid amin chỉ tạo ra khoảng $10 \div 15\%$ năng lượng cần thiết.

Theo David L. Nelson *et al.*, (2008) quá trình chuyển hóa enzyme thành các chất trung gian của chu trình Krebs để từ đó có thể oxy hóa tạo ra năng lượng hoặc tổng hợp các chất ketone gồm các nhóm chuyển hóa cơ bản sau (hình 6.11):

- Chuyển hóa thành pyruvate: gồm có sáu acid amin: alanine, cysteine, glycine, serine, threonine và tryptophan.
- Chuyển hóa thành acetyl-CoA: gồm có bảy acid amin: tryptophan, lysine, phenylalanine, tyrosine, leucine, isoleucine và threonine.
- Chuyển hóa thành α -ketoglutarate: gồm có năm acid amin: proline, glutamine, arginine, histidine và glutamate.
- Chuyển hóa thành succinyl-CoA: gồm có bốn acid amin: methionine, isoleucine, threonine và valine.
- Chuyển hóa thành oxaloacetate: gồm có asparagine và aspartate.



Hình 6.11. Các con đường phân giải acid amin

(David L. Nelson et al., 2008)

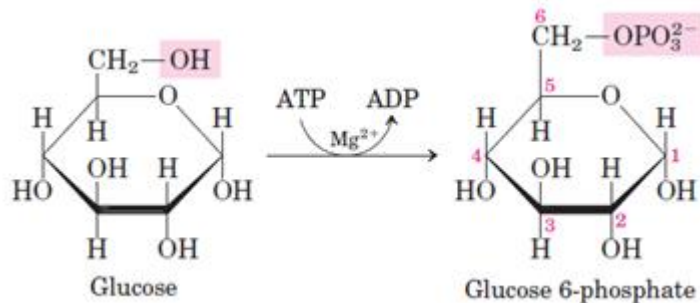
CÂU HỎI ÔN TẬP

Phần tự luận

1. Trình bày sự thủy phân tinh bột bằng enzyme amylase.
2. Trình bày ý nghĩa và các phản ứng của sự đường phân.
3. Trình bày các phản ứng của chu trình Krebs.
4. Trình bày sự phân giải glycerol.
5. Trình bày các phản ứng của quá trình β oxy hóa acid béo.
6. Trình bày sự phân giải protein.

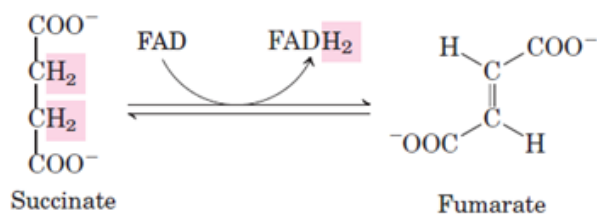
Phần trắc nghiệm

1. Enzyme α -amylase (EC 3.2.1.1) có khả năng phân cắt liên kết:
A. α -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside.
B. α -(1 $\rightarrow$ 6) glycoside.
C. β -(1 $\rightarrow$ 4) glycoside.
D. β -(1 $\rightarrow$ 2) glycoside.
2. Trong quá trình đường phân một phân tử glucose bị oxy hóa tạo:
A. 2 phân tử acid pyruvic.
B. 2 phân tử acetyl CoA.
C. Acid lactic.
D. Tất cả sai.
3. Enzyme nào xúc tác phản ứng sau:



- A. Enzyme aldolase.
- B. Enzyme phosphohexose isomerase.
- C. Enzyme hexokinase.
- D. Enzyme phosphofructokinase-1.

4. Một phân tử acetyl CoA bị oxy hóa hoàn toàn trong chu trình Krebs tạo ra bao nhiêu phân tử CO_2
- A. 1. C. 3.
B. 2. D. 4.
5. Giai đoạn cuối cùng của chu trình Krebs tạo ra:
- A. Acid succinic. C. Acid fumaric
B. Acid malic. D. Acid oxaloacetic.
6. Acid được tạo ra đầu tiên của chu trình Krebs là:
- A. Acid isocitric. C. Acid citric.
B. Acid cis-aconitic. D. Acid oxalosuccinic.
7. Oxy hóa hoàn toàn 1 phân tử glucose theo quá trình đường phân và chu trình Krebs thành CO_2 thì nhận được bao nhiêu ATP.
- A. 32 ATP. C. 36 ATP.
B. 34 ATP. D. 38 ATP.
8. Enzyme xúc tác phản ứng oxy succinate hóa thành fumarate là



- A. Enzyme succinate dehydrogenase.
B. Enzyme fumarate hydratase.
C. Enzyme succinyl-CoA synthetase.
D. Enzyme α -ketoglutarate dehydrogenase.
9. Enzyme transketolase trong chu trình pentose phosphate xúc tác vận chuyển:
- A. Một mảnh 3 carbon từ đường ketose đến đường aldose.
B. Một mảnh 3 carbon từ đường aldose đến đường ketose.
C. Một mảnh 2 carbon từ đường ketose đến đường aldose.
D. Một mảnh 2 carbon từ đường aldose đến đường ketose.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Ngọc Tú (2006). Hóa sinh công nghiệp. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật. Hà Nội.
2. Lê Ngọc Tú (1999). Hóa học thực phẩm. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật. Hà Nội.
3. Phạm Thu Cúc (2002). Sinh hóa. Đại học Cần Thơ.
4. Branden, C. & Tooze, J. (1991). Introduction to Protein Structure. Garland Publishing, Inc. New York.
5. David L. Nelson, Albert L Lehninger, Michael M. Cox (2008). Lehninger Principles of Biochemistry 5th Edition. W.H. Freeman, Inc. New York.
6. Fersht, A. (1999). Structure and Mechanism in Protein Science: A Guide to Enzyme Catalysis and Protein Folding. W. H. Freeman and Company. New York.
7. Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Stryer (2007). Biochemistry 5th Edition. W. H. Freeman and Company and Sumanas, Inc. New York.
8. Jencks, W.P. (1987). Catalysis in Chemistry and Enzymology. Dover Publications, Inc. New York.
9. H. D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle (2009). Food Chemistry 4th. Springer.
10. Kraut, J. (1988). How do enzymes work? Science 242, 533–540.
11. Lehmann, J. (1998). Carbohydrates: Structure and Biology. G. Thieme Verlag. New York.
12. Owen R. Fennema. (1996). Food Chemistry 3rd Edition. Marcel Dekker, Inc.