

چربی‌ها (لیپیدها)

لیپیدها گروه بزرگی از مواد هستند که در حلال‌های آلی مثل اتر و کلروفرم محلول و در آب نامحلول اند. بدین جهت به آسانی از پروتئین‌ها و کربوئیدرات‌ها جداسازی می‌شوند. این تعریف در مورد مونوگلیسریدها و اسیدهای چرب زنجیرکوتاه صدق نمی‌کند.

لیپیدها منبع مناسبی از انرژی هستند و بیش از دو برابر پروتئین‌ها و کربوئیدرات‌ها انرژی تولید می‌کنند. این مواد تامین کننده اسیدهای چرب اساسی و برخی ویتامین‌ها برای بدن می‌باشند و در ساختمان غشاء بیولوژیک سلول‌ها شرکت می‌کنند. لیپیدهای غذایی تا حدود ۹۹٪ آن، استرهای اسیدهای چرب و گلیسرول هستند (چربی‌های خنثی یا آسیل گلیسرول). تری آسیل گلیسرول‌ها اگر در دمای اتاق جامد باشند Fat نام دارند و اگر در حالت مایع باشند به آنها Oil گفته می‌شود. لیپیدها از مواد شیمیایی مختلفی ساخته شده‌اند و به علت همین ناهمگونی که دارند، طبقه بندی آن‌ها مشکل است.

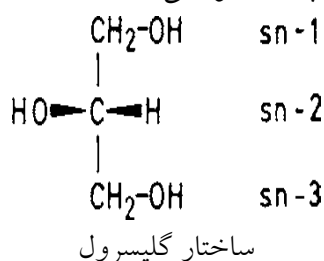
طبقه بندی لیپیدها

- ۱- لیپیدهای ساده: از دو جزء تشکیل شده‌اند (اسیدچرب + الکل)
- ۲- لیپیدهای مرکب: از بیش از دو جزء تشکیل شده‌اند (اسید چرب + الکل + اجزاء غیر چربی)
- ۳- لیپیدهای مشتق شده: از یک جزء تشکیل شده‌اند.

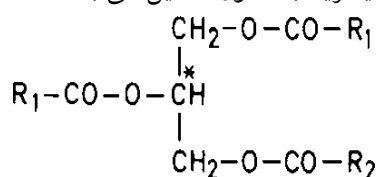
۱- لیپیدهای ساده

لیپیدهای ساده از دو جزء تشکیل شده‌اند: اسید چرب + الکل
مهمترین دسته لیپیدهای ساده عبارتند از:

الف- گلیسریدها (لیپیدهای خنثی یا آسیل گلیسرول‌ها): ساختار آنها عبارت است از: گلیسرول + اسید چرب
انواع گلیسریدها عبارتند از مونو گلیسریدها، دی گلیسریدها و تری گلیسریدها که به ترتیب از ترکیب یک ملکول گلیسرول با یک، دو و سه ملکول اسید چرب به وجود می‌آیند.



اگر تمامی اسیدهای چرب یک تری گلیسرید از یک نوع باشند به آن هموزن و اگر از انواع مختلف باشند به آن‌ها هتروژن می‌گویند. ساختار عمومی تری گلیسرید به صورت ذیل می‌باشد.



ب- واکس‌ها (موم‌ها): ساختار آن‌ها به صورت " الکل سنگین (زنجیره بلند) + اسید چرب با زنجیره طویل " است. در موم‌ها اسیدهای چرب معمولاً از نوع اشباع هستند و دارای نقطه ذوب بالا در حدود ۸۰-۶۰ درجه سانتیگراد می‌باشند. به علت ایجاد کدورت در روغن‌ها، موم‌ها در طی فرآیند زمستانه کردن Winterization از روغن جدا می‌شوند (با نگهداری روغن در دمای پایین در انبار سرد به مدت معین). موم‌ها به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

۱- موم‌هایی که کوتیکول برگ و میوه را تشکیل می‌دهند و نقش حفاظتی دارند. به عنوان مثال در روغن آفتابگردان، سویا و بزرک مقداری موم وجود دارد که منشاء آن‌ها پوسته دانه است. موم آفتابگردان سروتیل سروتات (الکل سروتیک + الکل سرین) است.

۲- موم‌هایی که توسط حشرات تولید می‌شوند. مثل موم زنبور عسل (استر اسید پالمیتیک + الکل ۲۶ تا ۳۴ کربنه)

ج- دی ال لیپیدها: ساختار آنها شامل اسیدچرب + الکل دی ال (مثل اتیلن گلیکول، بوتان دی ال و پروپان دی ال) د- استرهای استروئیدی: ساختار آن‌ها به صورت: اسید چرب + الکل استرول است.

۲- لیپیدهای مرکب

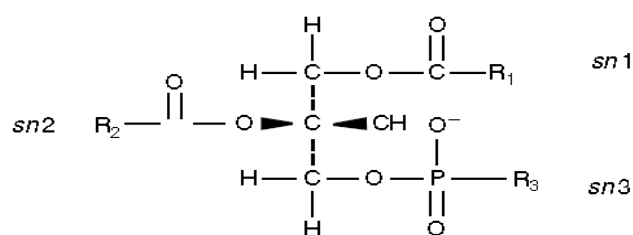
انواع لیپیدهای مرکب عبارتند از:

الف- فسفولیپیدها شامل: گلیسروفسفولیپیدها، اسفینگوفسفولیپیدها و پلاسمولون‌ها

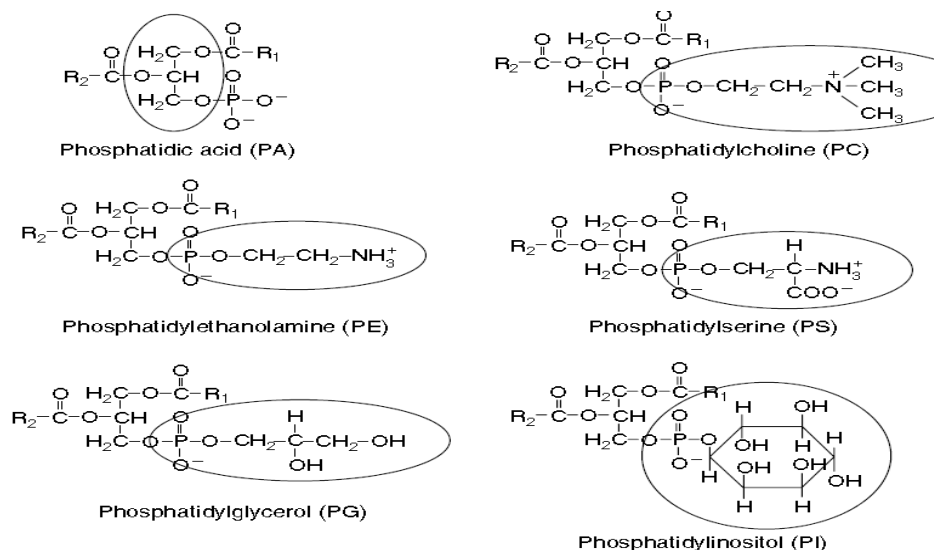
ب- گلیکولیپیدها شامل: گلیسروگلیکولیپیدها و اسفینگوگلیکولیپیدها

الف- فسفولیپیدها

۱- گلیسروفسفولیپیدها: ساختار آن‌ها شامل: گلیسرول + اسیدهای چرب + اسید فسفریک + الکل است. ساختار شیمیایی آن‌ها به صورت ذیل است.

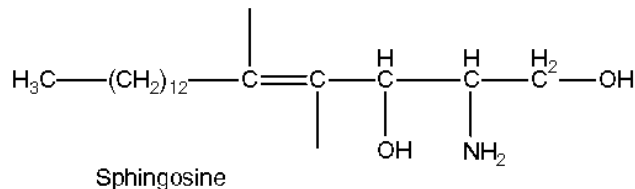


این ترکیبات آمفی پاتیک هستند (دارای بخش قطبی و غیرقطبی) و بنابراین خواص امولسیفایری خوبی دارند. جهت نامگذاری آن‌ها از فسفاتیدیل + نام الکل استفاده می‌شود. مهمترین آن‌ها عبارتند از:

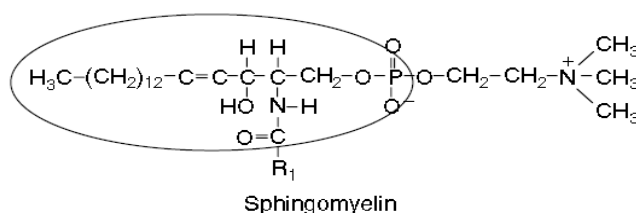


منبع تجاری فسفولیپیدها سویا است. لسیتین (فسفاتیدیل کولین) پرکاربردترین فسفولیپیدها است. اسید چرب اشباع در لسیتین (فسفاتیدیل کولین) اسیدپالمیتیک یا اسیداستئاریک و اسیدچرب غیراشباع آن اسید لینولئیک یا آراشیدونیک است. معمولاً اسید چرب اشباع در موقعیت C1 و اسید چرب غیراشباع در موقعیت C2 قرار می‌گیرند.

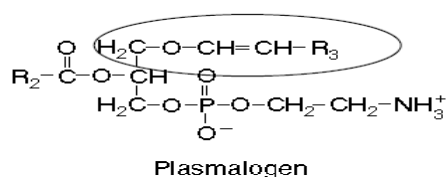
۲- اسفینگوفسفولیپیدها: در ساختار خود بجای گلیسرول الکل آمینه‌ای به نام اسفینگوزین دارد.



اسفینگومیلین فراوانترین نوع اسفینگوفسفولیپیدها می‌باشد و الکل آن کولین است و در سلول‌های مغز و اعصاب وجود دارد.



۳- پلاسمالوژن‌ها: در ساختار این فسفولیپیدها در کربن شماره ۱ گلیسرول بجای اسید چرب یک آلدهید چرب قرار دارد.

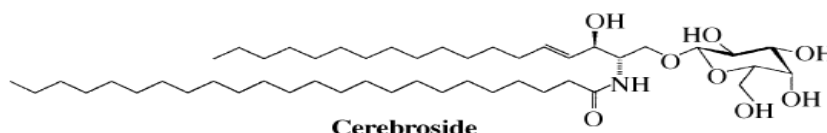


ب- گلیکولیپیدها

۱- گلیسرول گلیکولیپید: ساختار آن شامل: اسید چرب + گلیسرول + قند (اغلب گالاکتوز)

۲- اسفینگو گلیکولیپیدها: ساختار آن‌ها شامل: اسفینگوزین + اسید چرب + قند ساده (گالاکتوز، گلوکز و معمولا گالاکتوز)

ساده‌ترین ترکیبات این دسته سربروزیدها هستند. اسید چرب شایع در ساختمان سربروزیدها اسیدسربرونیک (هیدروکسی اسید) است که دارای گروه هیدروکسیل در کربن شماره ۲ ملکول خود است.



۳- لیپیدهای مشتق شده

این ترکیبات دارای خصوصیات مشخص لیپیدها بوده اما جزء دو گروه بالا طبقه بندی نمی‌شوند و به دو دسته صابونی شونده و غیرصابونی شونده تقسیم می‌شوند. انواع صابونی شونده دارای اسید چرب است و انواع صابونی غیر صابونی شونده به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- غیر ترپنی: شامل گلیسرول، اسفینگوزین و دی ال الکل‌ها (مثل اتیلن گلیکول)

۲- ترپنی: شامل

- مونوترپن: مثل لیمونن (ماده معطر در پوست مرکبات)

- دی ترپن: فیتول (الکل گیاهی)، ویتامین A

- تری ترپن: استروئیدها، هیدروکربن‌ها، ویتامین E

- تتراترپن‌ها: کارتنوئیدها مثل بتا کاروتن

در بین ترکیبات فوق هیدروکربن‌ها و استروئیدها بیشتر مورد توجه هستند.

هیدروکربن‌ها

هیدروکربن‌ها ترکیباتی هستند که از ۱۱ تا ۳۵ کربن تشکیل شده‌اند و در تمام روغن‌های خوراکی یافت می‌شوند. ساختمان آن‌ها بصورت خطی یا حلقوی، به صورت اشباع یا غیر اشباع می‌باشد. اسکوالن یک هیدروکربن خطی است با فرمول $C_{30}H_{50}$ که به عنوان شاخصی در شناسایی روغن زیتون مورد استفاده قرار می‌گیرد. در برنج و روغن کبد ماهی نیز یافت می‌شود. اسکوالن پیش ساز کلسترول در بدن می‌باشد.

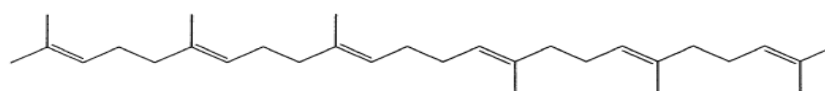
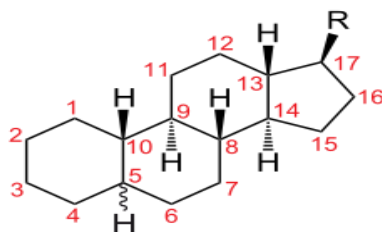


Figure 1.2 Structure of squalene. Copied with permission from Gunstone & Herslof (2000).

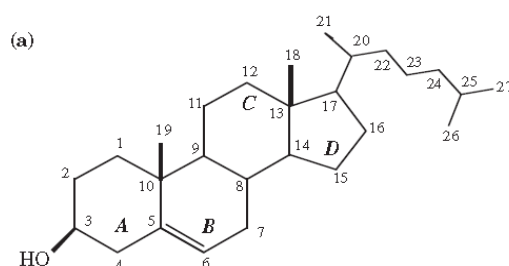
استروئیدها

مهمترین ترکیبات استروئیدی عبارتند از : ۱- استرول‌ها ۲- هورمون‌های جنسی ۳- اسیدهای صفراوی
ساختمان پایه استروئیدها ترکیب هیدروکربوری چهار حلقه‌ای به نام پرهیدروسیکلو پنتانوفنانترین است که ساختار آن به صورت زیر است.



بسته به ریشه یا کربن جانبی موجود در کربن ۱۷، تعداد، محل و وضعیت OH، تعداد و محل گروه‌های متیل و تعداد و محل پیوندهای دوگانه استرول‌های مختلفی وجود دارند.

طبق قرارداد چنانچه چهار حلقه D, C, B, A در یک صفحه فرض شوند به طوری که گروه متیل کربن شماره یک در بالای این صفحه قرار گیرد، گروه‌های پایین صفحه را اصطلاحاً آلفا می‌خوانند که دارای آرایش فضایی ترانس هستند. در مقابل، گروه‌های بالای صفحه بتا نامیده می‌شوند و نسبت به گروه متیل کربن شماره یک آرایش فضایی سیس دارند.

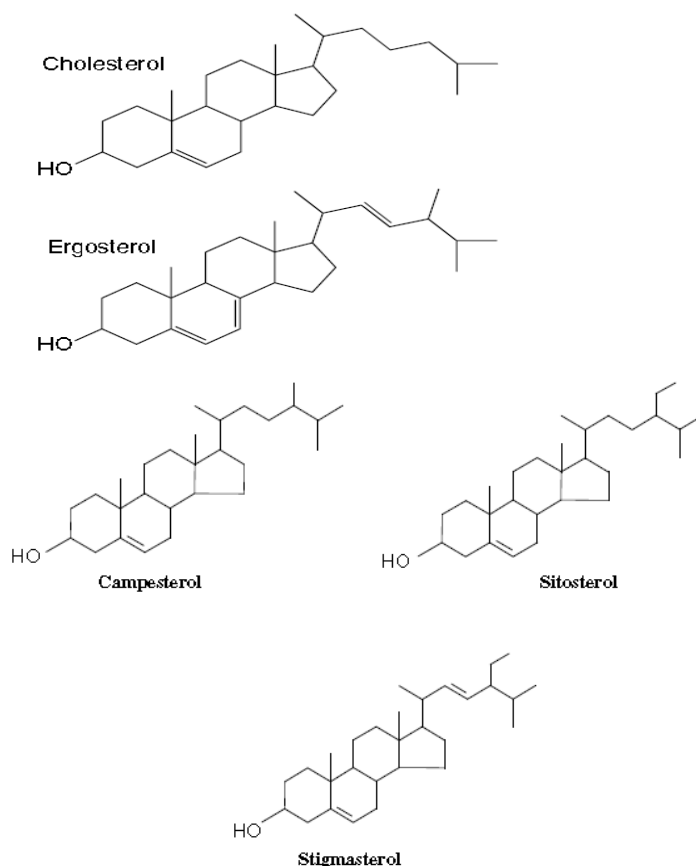


ساختار کلسترول

هورمون‌های جنسی و اسیدهای صفراوی اهمیتی از نظر صنایع غذایی ندارند ولی استرول‌ها حائز اهمیت هستند.

طبقه بندی استرول‌ها

- ۱- زئو استرول‌ها (استرول‌های حیوانی) نظیر کلسترول
- ۲- فیتو استرول‌ها (استرول‌های گیاهی)
- ۳- میکو استرول‌ها (استرول‌های قارچی) نظیر ارگوسترول که پیش ساز ویتامین D_2 است



فراوان‌ترین استرول حیوانی کلسترول است که در بافت‌های حیوانی از اسکوالن بیوسنتز می‌شود. این ماده استروئید اصلی پستانداران می‌باشد که در لیپیدها به صورت آزاد یا استریفیه شده با اسیدهای چرب اشباع یا غیر اشباع یافت می‌شود. کلسترول پیش‌ساز برخی هورمون‌ها نظیر هورمون‌های جنسی و اسیدهای صفراوی می‌باشد که این مواد سبب امولسیون کردن چربی‌ها و جذب آن‌ها در روده کوچک می‌شوند. استرول حیوانی دیگر لانسترول است (Lanosterol) که این ماده پیش‌ساز کلسترول است.

ویتامین D_3 (کلی کلسیفرول) از فوتولیز ۷- دهیدروکلسترول که پیش‌ساز بیوسنتز کلسترول می‌باشد، ساخته می‌شود به این ترتیب که اشعه ماوراء بنفش حلقه B دهیدروکلسترول را باز می‌کند و در نتیجه ویتامین D_3 سنتز می‌گردد.

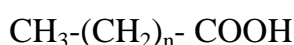
تمام روغن‌های گیاهی دارای ۳-۴ نوع اصلی فیتواسترول هستند و همواره فراوان‌ترین آنها بتا سیتواسترول است. علاوه بر این کامپسترول (Campesterol) و استیگما استرول (Stigmasterol) نیز در روغن گیاهی وجود دارند. این استرول‌ها ساختاری مشابه کلسترول دارند، با این تفاوت که زنجیره جانبی کربن آن‌ها تفاوت دارد (شکل صفحه قبل).

لیپیدهای گیاهی دارای حدود ۰,۹-۰,۱۵ درصد استرول هستند که سیتواسترول ترکیب اصلی استرولی موجود در آن‌ها است. به منظور شناسایی روغن‌ها و چربی‌های نباتی از خارج قسمت نسبت استروئیدهای موجود در آن‌ها استفاده می‌شود. به عنوان مثال، از خارج قسمت میزان استیگما استرول به کامپسترول برای شناسایی کره کاکائوی تقلبی استفاده می‌شود زیرا عدد حاصله مربوط به کره کاکائو تقلبی بسیار پایین‌تر از انواع اصلی آن است. همانگونه

که از کلسترول به منظور شناسایی چربی‌های حیوانی استفاده می‌شود، از فیتواسترول‌ها نیز در شناسایی روغن‌ها و چربی‌های نباتی استفاده می‌شود. تشخیص نقطه ذوب استات استرول‌ها روشی مطلوب جهت تفکیک استرول‌های گیاهی از جانوری است. استات فیتواسترول‌ها دارای نقطه ذوب بیشتری (136°C – 137°C) نسبت به استات کلسترول (114°C) هستند و از این ویژگی می‌توان برای تشخیص روغن‌های گیاهی و حیوانی از یکدیگر و پی بردن به انجام تقلب در مورد روغن‌های عرضه شده به بازار استفاده کرد. از میکواسترول‌ها می‌توان به ارگواسترول اشاره کرد که استرولی است که در قارچ‌ها و مخمرها وجود دارد و پرو ویتامین (پیش ویتامین) D_2 محسوب می‌شود.

اسیدهای چرب

اسیدهای چرب تنوع بسیار زیادی دارند و به همین دلیل ترکیب آنها می‌تواند چربی‌های فراوانی با خصوصیات کاملاً متفاوت به وجود آورد. از نظر ساختمانی اسیدهای چرب دارای یک انتهای متیلی و یک انتهای کربوکسیلی هستند.



این ترکیبات ممکن است بر اساس طول زنجیره خود تقسیم بندی شوند و یا اینکه می‌توان بر اساس تعداد و موقعیت پیوندهای دوگانه طبقه بندی کردند (اشباع یا غیر اشباع بودن). به طور کلی اسیدها چرب با زنجیره کربنی کوتاه دارای ۴-۱۰ کربن، اسیدهای چرب با زنجیره کربنی متوسط دارای ۱۲-۱۴ کربن و اسیدهای چرب با زنجیره کربنی طویل دارای ۱۶ کربن یا بیشتر می‌باشند- اسیدهای چرب پایین‌تر از ۴ کربن در آب حل می‌شوند. اساساً اسیدهای چرب موجود در چربی‌های طبیعی چه به صورت اشباع و یا غیر اشباع دارای زنجیره کربنی زوج هستند اما در مواردی نیز اسیدهای چرب با تعداد کربن فرد در چربی‌های طبیعی مشاهده می‌شوند. مثل اسیدپنتا دکانویک اسید (15:0) و هپتا دکانویک اسید (C17:O) که مارگاریک اسید هم خوانده می‌شود.

Systematic, Common, and Shorthand Names of Saturated Fatty Acids

Systematic Name	Common Name	Shorthand
Methanoic	Formic	1:0
Ethanoic	Acetic	2:0
Propanoic	Propionic	3:0
Butanoic	Butyric	4:0
Pentanoic	Valeric	5:0
Hexanoic	Caproic	6:0
Heptanoic	Enanthic	7:0
Octanoic	Caprylic	8:0
Nonanoic	Pelargonic	9:0
Decanoic	Capric	10:0
Undecanoic	—	11:0
Dodecanoic	Lauric	12:0
Tridecanoic	—	13:0
Tetradecanoic	Myristic	14:0
Pentadecanoic	—	15:0
Hexadecanoic	Palmitic	16:0
Heptadecanoic	Margaric	17:0
Octadecanoic	Stearic	18:0
Nonadecanoic	—	19:0
Eicosanoic	Arachidic	20:0
Docosanoic	Behenic	22:0
Tetracosanoic	Lignoceric	24:0
Hexacosanoic	Cerotic	26:0
Octacosanoic	Montanic	28:0
Tricontanoic	Melissic	30:0
Dotriacontanoic	Lacceroic	32:0

شماره‌گذاری رایج در اسیدهای چرب از طرف گروه کربوکسیلی به طرف گروه متیلی انجام می‌شود. در اسیدهای چرب غیر اشباع وجود پیوند دوگانه سبب ایجاد ایزومرهای مختلف می‌شود. این ایزومرها ممکن است:

۱- در اثر قرارگرفتن پیوند دوگانه در مکان‌های مختلف در طول زنجیره کربنی اسید چرب به وجود می‌آیند (ایزومر

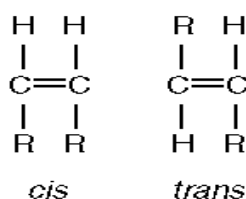
مکانی) مانند اسید اولئیک (۹:۱) و اسید واکسینیک (۱۱:۱)

Table 3.2 Methylene-interrupted polyene acids

Common name	Structure	Unsaturation ^a
Linoleic	18:2 (n-6)	9,12
γ -Linolenic	18:3 (n-6)	6,9,12
α -Linolenic	18:3 (n-3)	9,12,15
Stearidonic	18:4 (n-3)	6,9,12,15
Dihomo- γ -linolenic	20:3 (n-6)	8,11,14
Mead's acid	20:3 (n-9)	5,8,11
Arachidonic	20:4 (n-6)	5,8,11,14
Eicosapentaenoic	20:5 (n-3)	5,8,11,14,17
Docosapentaenoic	22:5 (n-3)	7,10,13,16,19
Docosahexaenoic	22:6 (n-3)	4,7,10,13,16,19

^a All double bonds have *cis* configuration.

۲- ناشی از وضعیت فضایی قرارگرفتن زنجیره کربنی اسید چرب نسبت به پیوند دوگانه باشد (ایزومرهای فضایی یا هندسی) که ایزومری اخیر همان شکل ایزومری سیس و ترانس است. اسیدهای چرب طبیعی اساساً به صورت سیس هستند اما مقادیر قابل توجهی اسید ترانس به صورت اسید الئیدیک (فرم ترانس اسید اولئیک) در چربی شیر نشخوار کنندگان و مقدار محدودی از آن در چربی ذخیره‌ای حیوانات یافت می‌شود.



۳- اسید چرب مزدوج (کونژوگه) و غیر مزدوج (غیرکونژوگه یا ایزوله): اگر دو پیوند دوگانه توسط یک یا چند گروه متیل از یکدیگر جدا شوند به آن‌ها اسید چرب غیرمزدوج و اگر توسط یک پیوند ساده از هم جدا شوند به آنها اسید چرب مزدوج می‌گویند.



به طور کلی در اسیدهای چرب طبیعی وضع قرار گرفتن پیوندهای دوگانه در زنجیره کربنی عمدتاً بصورت غیر کونژوگه است. پلیمریزاسیون حرارتی و هیدروژناسیون اسیدهای چرب باعث ایجاد سیستم‌های مزدوج می‌گردند. به طور کلی در اسیدهای چرب طبیعی انواع غیر اشباع، زوج کربن، سیس، زنجیره مستقیم و غیر مزدوج رایج‌ترند. معمولاً در متون علمی اسیدهای چرب به شکل اختصاری مشخص می‌شوند. مثلاً اسید لینولنیک که دارای ۱۸ کربن و سه پیوند دوگانه متصل به کربن‌های شماره ۹، ۱۲ و ۱۵ می‌باشد به صورت 18:3(9, 12, 15) نمایش داده می‌شود. در اینجا فرض بر این است که اساساً پیوندها به صورت سیس هستند و از این نظر وضعیت هندسی پیوند ذکر نمی‌شود. در صورتی که پیوند ترانس باشد علامت *tr* قبل از شماره محل قرارگرفتن پیوند گذاشته می‌شود. مثلاً اسید الئیدیک بصورت 18:1 (*tr*9) مشخص می‌گردد.

تقسیم‌بندی اسیدهای چرب ممکن است با توجه به نوع شماره‌گذاری زنجیره کربنی آنها نیز صورت بگیرد. مثلاً در یک روش که از نظر بیولوژیک مهم است موقعیت اولین پیوند دوگانه نسبت به کربن گروه متیل انتهایی زنجیره

کربنی سنجیده شود. در چنین حالتی از حرف ω (امگا) برای نشان دادن محل پیوند دوگانه ذکر شده استفاده می‌گردد. مثلاً بر طبق این روش اسید لینولئیک با ۱۸ کربن و دو پیوند دوگانه بصورت ω_6 18:2 مشخص می‌شود. این نشان می‌دهد که اولین پیوند دوگانه، شش کربن تا گروه متیل انتهایی فاصله دارد. به این ترتیب این اسید با اسیدهای چرب دیگر که دارای این خصوصیت هستند در یک گروه قرار می‌گیرند که تحت عنوان ω_6 معرفی می‌شوند. مهمترین این گروه‌ها عبارتند از:

۱- اسیدهای چرب امگا نه (ω_9): پیوند دوگانه به اندازه ۹ کربن از گروه متیل انتهایی فاصله دارد مانند:

اسید اولئیک (9) 18:1، اسید اروسیک (13) C22:1

۲- اسیدهای چرب امگا شش (ω_6): پیوند دوگانه به اندازه شش کربن از گروه متیل انتهایی فاصله دارد مانند: اسید لینولئیک (9, 12) 18:2، اسید آراشیدونیک (5, 8, 11, 14) 20:4، اسید گامالینولئیک (6, 9, 12) 18:3

۳- اسیدهای چرب امگا سه (ω_3): مانند اسید آلفالینولئیک (9, 12, 15) 18:3 و

DHA: 22:6 (4, 7, 10, 13, 16, 19) دوکوزاهگزانوئیک اسید

و EPA: 20:5 (5, 8, 11, 14, 17) ایکوزاپنتانوئیک اسید

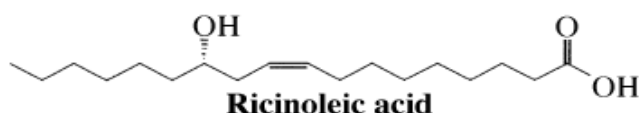
چنانچه شماره‌گذاری از طرف کربوکسیل صورت بگیرد (روش متداول) در این حالت قبل از مشخص کردن محل پیوند دوگانه به جای ω (امگا) از حرف Δ (دلتا) استفاده می‌شود.

تقسیم بندی دیگر اسیدهای چرب که از نظر تغذیه‌ای حائز اهمیت است تقسیم آنها به اسیدهای چرب اساسی (ضروری) و غیر اساسی است. اسیدهای چرب اساسی آنهایی هستند که علی‌رغم نقش بیولوژیکی مهم خود، بدن انسان قادر به ساخت آنها نیست و باید از طریق غذا وارد بدن شوند. اسیدهای چرب گروه ω_6 اسیدهای چرب اساسی محسوب می‌شوند.

علاوه بر گروه‌های اسیدهای چرب که اساساً بصورت خطی هستند در طبیعت اسیدهای چربی به شکل حلقوی، انشعابی و یا دارای عوامل هیدروکسیل یا کتونی وجود دارند. از این بین، اسیدهای چرب انشعابی و هیدروکسی اسیدها اهمیت بیشتری دارند.

هیدروکسی اسیدها

اسید رسینولئیک (12OH) 18:1 رایج ترین هیدروکسی بوده و ۹۰٪ اسید چرب روغن چرب کرچک را تشکیل می‌دهد. وجود OH موجب توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی و ویکوزیته بالا در روغن‌های حاوی اسید رسینولئیک می‌گردد.

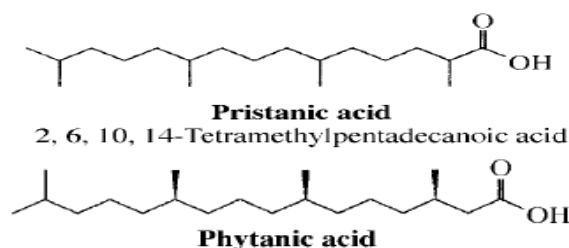


اسیدهای چرب انشعابی

مهمترین اسیدهای چرب انشعابی شامل موارد زیر هستند:

اسید پرستانیک (۲، ۶، ۱۰ و ۱۴ تترا متیل پنتا دکانوئیک اسید) 15:0 (2, 6, 10, 14 CH₃) و

اسید فیتانیک (۳، ۷، ۱۱ و ۱۵ تترا متیل هگزا دکانویک اسید) $(3,7, 11, 15 \text{ CH}_3)$ 16:0 که در چربی شیر شناسایی شده اند.



طبقه بندی روغن‌ها بر اساس منشأ

۱- حیوانی ۲- گیاهی ۳- میکروبی

۱- روغن‌های حیوانی: به سه دسته چربی شیر، پیه (چربی ذخیره‌ای) و چربی ماهی و حیوانات دریایی تقسیم می‌گردند. در میان منابع مختلف چربی، چربی شیرنشخوارکنندگان دارای اسیدهای چرب بسیار متنوعی است. تعداد کربن در این اسیدهای چرب ۲ الی ۳۰ بوده و در بین آن‌ها اسیدهایی با زنجیره کربنی فرد، اسیدهای هیدروکسی و یا دارای انشعاب نیز مشاهده می‌شوند. نکته مهم در مورد این چربی وجود مقدار چشمگیری اسید چرب ترانس در آن است. به طوری که حدود 1/4 مجموع اسیدهای چرب غیر اشباع آن به شکل ترانس (مشخصاً به صورت اسید الاینیدیک) می‌باشد. علت وجود اسید ترانس انجام عمل هیدروژنه کردن اسید چرب توسط میکروارگانیسم‌های موجود در معده نشخوارکنندگان است که تولید ایزومر ترانس را نیز به همراه دارد. چربی شیر حاوی مقادیر زیادی اسید چرب زنجیر کوتاه 4-10 کربنه اشباع می‌باشد. اسید چرب اصلی شیر به ترتیب پالمیتیک، اولئیک و استئاریک است.

روغن‌های ذخیره‌ای حیوانی (پیه): دارای ویژگی‌های عمده زیر هستند:

۱- اسید چرب های ۱۸ کربنه بیش از ۷۰٪ اسید چرب آنها را تشکیل می‌دهند.

۲- دارای مقادیر بالایی اسید چرب اشباع هستند.

۳- اسیدهای چرب اولئیک، پالمیتیک و استئاریک بیشترین اسیدهای چرب آنها را تشکیل می‌دهند.

روغن‌های دریایی: ویژگی‌های مهم این دسته عبارتند از:

۱- دارای اسید چرب زنجیر بلند بالا (بیشتر 16-12 کربنه) هستند.

۲- دارای اسید چرب انشعابی و فرد کربنه بالا هستند.

۳- دارای اسیدهای چرب چند غیر اشباعی بالا هستند مثل آراشیدونیک (20:4)، DHA (22:6) و EPA (20:5)

۴- ماهی‌های آب شیرین دارای اسید چرب C16 و C18 مونونویک (تک غیر اشباعی) بیشتر و ماهی‌های آب شور دارای C20 و C22 پلی انویک (چند غیر اشباعی) بالا می‌باشند.

۲- روغن‌های گیاهی: روغن‌های گیاهی عمدتاً از دانه‌های روغنی بدست می‌آیند. بر اساس ترکیب اسید چرب آن‌ها را به گروه‌های زیر طبقه بندی می‌کنند:

۱- گروه لینولنیک: مانند روغن سویا و بزرک. روغن‌های این گروه دارای مقادیر قابل ملاحظه‌ای α -لینولنیک اسید هستند. اصولاً به روغن‌هایی که میزان اسیدهای چرب غیر اشباعی آنها بیش از $2/3$ (دو سوم) کل اسیدهای چرب آن روغن باشد روغن‌های خشک شونده اطلاق می‌گردد. چنین روغن‌هایی در معرض هوا سریع خشک می‌شوند.

۲- گروه اولئیک و لینولئیک: شامل روغن‌های پنبه دانه، ذرت، آفتابگردان، بادام زمینی، پالم، زیتون، کنجد، گلرنگ. این دسته فراوان‌ترین و بزرگترین دسته تامین کننده روغن‌های خوراکی هستند. روغن زیتون در بین روغن‌های مرسوم خوراکی بالاترین میزان اسید اولئیک را دارد و ایده‌آل‌ترین روغن سالاد و سس مایونز می‌باشد. در عین حال یکی از روغن‌های مناسب برای سرخ کردن است (به دلیل نقطه دود بالا). روغن گلرنگ بالاترین غیر اشباعیت را در بین تمام روغن‌های تجاری دارد. حدوداً 78% اسید لینولئیک و 1% اسید لینولنیک دارد و حتماً باید هیدروژنه شود. میوه پالم دارای 48% اسید پالمیتیک است و به دلیل اشباعیت بالا (بیش از 52%) مصرف آن می‌تواند خطرات سکت قلبی و افزایش چربی خون را به همراه داشته باشد.

۳- گروه لوریک: این روغن‌ها دارای اسیدهای چرب زنجیره کوتاه و متوسط بالایی هستند، مانند روغن هسته پالم و نارگیل که اشباع‌ترین روغن‌ها هستند و به آن‌ها چربی گیاهی می‌گویند. روغن نارگیل دارای کم‌ترین میزان اسید اولئیک در بین تمام روغن‌ها است.

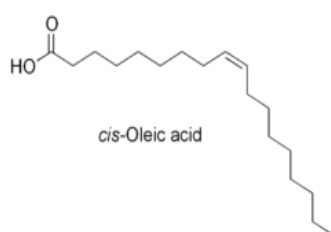
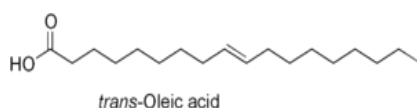
۴- گروه کره‌های نباتی: مانند کره کاکائو بسیار اشباع شده است. اسید چرب اصلی آن‌ها از اسیداستئاریک، پالمیتیک و اولئیک تشکیل شده است.

۵- گروه اروسیک: روغن دانه‌های شب بویان مانند کلزا (شلغم روغنی) و خردل جز این دسته‌اند. میزان اسید اروسیک در واریته‌های اصلاح نشده کلزا 40% است و در انواع اصلاح شده به 25% می‌رسد. در روغن‌های تجاری (روغن کانولا) میزان اسید اروسیک به 5% می‌رسد و سهم اولئیک در روغن بالا می‌رود.

خصوصیات فیزیکی اسیدهای چرب

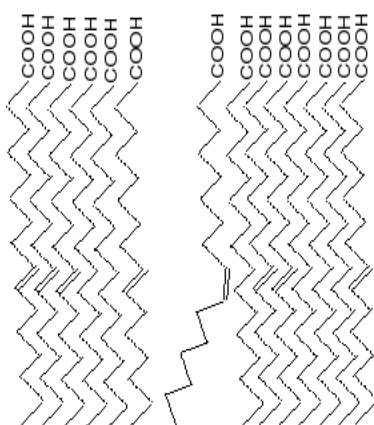
اسیدهای چرب آمادگی زیادی دارند که از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی میان گروه‌های کربوکسیل خود به یکدیگر متصل شوند و تشکیل ملکول‌های دوتایی (دیمر) بدهند. اسیدهای چرب در شبکه کریستالی به صورت ملکولهای دوتایی قرار گرفته‌اند و پایداری شبکه از طریق پیوندهای هیدروفوبی که میان زنجیره‌های کربنی آن‌ها بوجود می‌آید، برقرار می‌شود به همین دلیل است که با افزایش طول زنجیره کربنی که به معنی افزایش این پیوندها می‌باشد نقطه ذوب اسید چرب بالا می‌رود. مثلاً نقطه ذوب اسید میریستیک C14 ($54/5$ درجه) و اسید پالمیتیک (C16) $62/9$ درجه سانتیگراد می‌باشد.

محاسبات مربوط به مقدار انرژی زنجیره کربنی اسیدهای چرب نشان می‌دهد که کلیه پیوندهای C-C اسیدهای چرب اشباع در دمای اتاق به صورت زیگزاگ وجود دارند. این حالت که محتمل‌ترین فرم آرایش فضایی این گونه ترکیبات است، در پایین‌ترین سطح انرژی ممکن قرار دارد. در اسیدهای چرب غیر اشباع به خاطر وجود اتصالات دوگانه، پیوندهای C=C قادر به چرخش نمی‌باشند که به این ترتیب در زنجیره کربنی اسیدهای چرب خمیدگی به وجود می‌آید. بدین لحاظ میزان خمیدگی زنجیره خطی اسید اولئیک (نوع سیس) در حدود ۴۰ درجه می‌باشد. با افزایش تعداد باندهای دوگانه سیس، بر خمیدگی و پیچیدگی ملکول افزوده می‌شود به طوری که در اسید آراشیدونیک که چهار بند دوگانه سیس دارد، میزان انحراف از حالت خط راست به ۱۶۵ درجه می‌رسد. البته زنجیره کربنی ترانس اسید چرب نیز کم و بیش حالت خطی خود را حفظ می‌کند اما در پیوند دو گانه سیس سختی ایجاد شده در زنجیره سبب می‌شود که جهت رسیدن به پایین‌ترین سطح انرژی، یک خمیدگی به میزان ۳۰-۴۰ درجه در زنجیره بوجود آید. طبیعتاً در چنین حالتی، تراکم زنجیره‌های کربنی خوب صورت نمی‌گیرد و پیوندهای هیدروفوبی بین زنجیره‌ها کمتر یا ضعیف‌تر است و از این نظر نقطه ذوب اسید چرب پایین می‌باشد. مثلاً نقطه ذوب اسید استاریک C_{18:0} ۶۹/۶ درجه نقطه ذوب اسید الئیدیک (دارای یک پیوند ترانس) ۴۶ درجه و اسید اولئیک (دارای یک پیوند سیس) ۱۳/۴ درجه سانتیگراد است.



با افزایش تعداد پیوندهای دوگانه سیس بر میزان خمیدگی زنجیره افزوده می‌شود و نقطه ذوب باز کاهش می‌یابد. به طور کلی انرژی حرارتی لازم جهت ذوب کریستالهای اسید چرب، با افزایش تعداد اتم‌های کربن افزایش می‌یابد. اسیدهای چرب غیر اشباع و اسیدهای جهت دارای تعداد کربن فرد، همانند اسیدهای چرب اشباع نمی‌توانند در شبکه کریستالی به طور یکنواخت تراکم حاصل نمایند. این حالت در مورد اسیدهای دارای تعداد کربن فرد منجر به عدم تقارن در شبکه کریستالی شده و در نتیجه نقطه ذوب هر اسید چرب C_{n+1} از اسید چرب C_n کمتر خواهد بود (n عدد زوج است).

باید توجه داشت که محل قرار گرفتن پیوند دوگانه در زنجیره کربنی نیز می‌تواند اثر زیادی بر روی نقطه ذوب داشته باشد مثلاً اگر پیوند دوگانه سیس اسید اولئیک که به کربن شماره ۹ متصل است در محل کربن شماره ۲ قرار گیرد (سیس-۲-اکتا دسنوئیک اسید (۱۸:۱(۲) به دلیل آنکه امکان وجود آمدن پیوندهای هیدروفوبی زیادی فراهم می‌شود نقطه ذوب از ۱۳/۴ به ۵۱ تغییر می‌یابد حتی از نقطه ذوب شکل ترانس اسید اولئیک (اسید الئیدیک) نیز بیشتر است.



تأثیر تعداد، آرایش و محل پیوند دوگانه بر روی نقطه ذوب اسیدهای چرب

نقطه ذوب (درجه سانتیگراد)	اختصار شیمیایی	نام اسید چرب
۶۹	18:0	اسید استئاریک
۴۶	18:1(tr9)	اسید الئیدیک
۵۱	18:1(2)	سیس-۲-اکتادسنوئیک اسید
۱۳/۴	18:1(9)	اسید اولئیک
-۵	18:2(9,12)	اسید لینولئیک
۲۸	18:2(tr9,tr12)	اسید لینوللائیدیک Linolelaidic acid
-۱۱	18:3(9,12,15)	آلفا لینولنیک اسید
۷۵/۴	20:0	آراشیدیک اسید
-۴۹/۵	20:4(5,8,11,14)	آراشیدونیک اسید

در ملکول اسید چرب، قسمت کربوکسیل آب دوست و زنجیره کربنی آب گریز است. اسید بوتیریک به دلیل داشتن زنجیره کربنی کوتاه کاملاً در آب محلول می باشد. اسیدهای حاوی ۶، ۸ و ۱۰ کربن کم محلول هستند از ۱۲ کربن بیشتر در آب نامحلول می باشند. با افزایش تعداد پیوند دو گانه سیس، حلالیت اسیدهای چرب افزایش می یابد.

خصوصیات شیمیایی اسیدهای چرب

مهمترین خصوصیت شیمیایی اسیدهای چرب آمادگی آن ها برای ترکیب با هیدروژن و اکسیژن در ناحیه پیوند دوگانه است. اضافه شدن هیدروژن به پیوند دوگانه اساس صنعت هیدروژناسیون (سفت کردن) Hydrogenation روغن ها را تشکیل می دهد. این عمل که در حضور یک کاتالیزور فلزی صورت می گیرد سبب اشباع شدن پیوند دوگانه می شود که در عین حال تعدادی از پیوندهای دوگانه از حالت سیس به ترانس تغییر می کنند. هر دو این

تغییرات موجب می شوند که نقطه ذوب روغن افزایش یابد. در اثر هیدروژناسیون روغن‌ها همچنین عمل تغییر محل پیوند دو گانه صورت می‌گیرد و بخشی از سیستم غیر کونژوگه پیوندهای دوگانه به صورت کونژوگه در می‌آیند.

اسیدهای چرب غیر اشباع آمادگی زیادی برای ترکیب با اکسیژن هوا دارند. در اثر اکسیداسیون آنها موادی تشکیل می‌شوند که بعد از تجزیه شدن ترکیباتی چون آلدئیدها، کتون‌ها، اسیدها و الکل‌ها را به وجود می‌آورند. این ترکیبات می‌توانند اثرات سوئی بر کیفیت روغن وارد سازند.

میل ترکیبی اسیدهای چرب با هالوژنها مشخصاً ید قابل توجه است. ید به سادگی در محل پیوند دوگانه به زنجیره اسید چرب اضافه می‌شود و آن را اشباع می‌کند. به این ترتیب مقدار ید جذب شده توسط اسید چرب می‌تواند شاخص میزان غیر اشباع بودن آن باشد. شاخص جذب ید که تحت عنوان ارزش ید یا عددی یدی نامیده می‌شود عبارت است از مقدار گرم یدی است که ۱۰۰ گرم روغن را اشباع می‌کند.

عمل هیدروژناسیون را با مقدار مشخصی از محلول I_{Br} در یک حلال بی اثر (نظیر اسیداستیک گلاسیال) انجام می‌گیرد و متعاقب آن، I_{Br} اضافی در حضور تیوسولفات تیترا شده و درجه غیر اشباعی اسید چرب تعیین می‌گردد.

آسیل گلیسرول‌ها

آسیل گلیسرول‌ها شامل مونو، دی و تری استرگلیسرول با اسید چرب می‌باشند. این ترکیبات لیپیدهای خنثی نیز نامیده می‌شوند. روغن‌ها و چربی‌های خوراکی تقریباً به طور کامل، حاوی تری گلیسریدها می‌باشند.

تری گلیسریدها

تری گلیسریدها استراسیدهای چرب با گلیسرول هستند. برای مشخص کردن محل قرار گرفتن اسید چرب در موقعیت‌های ۳ گانه گلیسرول، کربن‌های گلیسرول از بالا به پایین به صورت ۱، ۲ و ۳ شماره گذاری می‌گردند و بنا بر طرح فیشر گروه هیدروکسیل کربن شماره ۲ در سمت چپ نمایش داده می‌شود. این شماره گذاری موسوم به شماره گذاری فضایی مخصوص stereospecific numbering است و با علامت اختصاری sn مشخص می‌گردد. به عنوان مثال sn-POS به صورت پالمیتوئیلوئاستئارین نامگذاری می‌شود. اما وقتی تری گلیسرید فقط به صورت POS مشخص شود در این حالت تری گلیسرید در اصل مخلوطی از تری گلیسریدهای مختلف (به هر نسبتی) به صورت‌های sn-pos، sn-pso، sn-ops، sn-osp، sn-sop، sn-spo می‌باشد که از قرار گرفتن اسیدهای چرب در محل ۳ گانه گلیسرول حاصل شده اند.

اگر پیشوند sn نیاید در آن صورت برای نامیدن آن ابتدا اسید چرب زنجیره کوتاه را ذکر نموده و اگر طول زنجیر اسیدهای چرب یکسان باشد از اسید چرب با پیوند دوگانه کمتر شروع می‌کنیم.

در مواردی ممکن است از پیشوند rac (مخفف راسمیک racemic) استفاده شود در این حالت مشخص کننده این است که اسید چرب نشان داده شده در وسط ثابت است اما دو اسید چرب دیگر به نسبت‌های مساوی میان

کربنهای شماره ۱ و ۳ توزیع شده‌اند. مثلاً rac-pos نشان دهنده sn-pos و sn-sop به نسبت‌های مساوی می باشد (مخلوط راسمیک) چنانچه از پیشوند β استفاده شود نشان می‌دهد که اسید چرب قرار گرفته در وسط ثابت است اما دو اسید چرب دیگر ممکن است به هر نسبتی میان موقعیت‌های ۱ و ۳ گلیسرول توزیع شوند. یعنی β -pos ممکن است به صورت مخلوطی از تری گلیسرید sn-sop، sn-pos به هر نسبتی باشد.

خصوصیات فیزیکی تری گلیسریدها و پلی مورفیسم

نوع اسیدچرب و همچنین طرز آرایش آن در مولکول تری گلیسرید بر روی نقطه‌ی ذوب و پلاستیسیته چربی تاثیرگذار است. تفاوت چربی با روغن در این است که چربی‌ها بر خلاف روغن‌ها در دمای اتاق جامد هستند که این جامد بودن آنها به علت حضور مقدار معینی چربی کریستالیزه شده جامد در آنها می باشد. در واقع کریستال‌های چربی یک شبکه سه بعدی تشکیل می‌دهند که در آن قسمت جامد بخش مایع را در برمی‌گیرد. نیروی نگهدارنده در این شبکه سه بعدی از نوع نیروهای واندروالس می‌باشد. نسبت فاز جامد به مایع پلاستیسیته روغن یا چربی را معین می‌کند. چربی‌ها معمولاً شکل ظاهری جامد خود را تا میزان ۱۰ درصد روغن کریستاله حفظ می‌کنند و در کمتر از این مقدار روغن حالت مایع پیدا می‌کند ولی اگر دما از حدی بیشتر شود فاز سیال غالب شده و در نتیجه روغن حالت روان پیدا می‌کند ولی با کاهش دما بلورهای جامد غالب گشته و محصول سفت و شکننده می‌شود. محدوده‌ی دمایی که در آن چربی نه زیادی از حد سفت و نه زیادی از حد نرم باشد تحت عنوان گستره‌ی انعطاف پذیری یا گستره‌ی پلاستیکی آن روغن نامیده می‌شود. مقدار بخش جامد در اکثر روغن‌های خوراکی هم بین ۱۰ تا ۳۰ درصد کل را شامل می‌شود.

روغن‌های شورتنینگ روغن‌هایی هستند که نسبت چربی کریستاله (جامد) به بخش مایع در حدی است که چربی نه زیاد نرم و نه زیاد سفت است یعنی چربی حالت پلاستیکی دارد و گستره‌ی ذوب آن‌ها وسیع است. این روغن‌ها از تشکیل شبکه گلوته‌ی در بیسکوئیت‌ها و کیک‌ها جلوگیری کرده و موجب ترد شدن بافت می‌شوند. طبیعی است که نقطه ذوب تری گلیسریدها بستگی به نقطه ذوب اسیدهای چرب تشکیل دهنده‌ی آنها عوامل موثر بر آن‌ها دارد. اما در اینجا عامل دیگری نیز مطرح است و آن شکل توزیع اسیدهای چرب در ملکول تری گلیسرید است. به عنوان مثال اگر دو تری گلیسرید (Sn - pos)، (Sn - pso) را در نظر بگیریم نقطه ذوب اولی برابر با ۱۸/۲ و دومی ۲۶/۳ درجه سانتیگراد است.

موضوع مهم دیگری که در مورد خصوصیات ذوبی تری گلیسریدها مطرح است مساله پلی مورفیسم است که به معنی کریستال شدن تری گلیسریدها (چربی‌ها) به اشکال مختلف است. معمولاً چربی‌ها در شرایط مختلف اشکال کریستالی مختلف به وجود می‌آورند که عبارتند از: گاما (γ)، آلفا (α)، بتا (β)، و بتا پرایم (β').

دلیل حالت پلی مورفیسم الگوی متفاوت تراکم زنجیره‌های ملکولی چربی است و بلورهای حاصل دارای پایداری و نقطه ذوب متفاوتی می‌باشند. وقتی چربی در یک شکل ناپایدار کریستالیزه می‌شوند و سپس تا دمای اندکی بالاتر از نقطه ذوب حرارت داده شوند و دوباره منجمد شوند به شکل بلوری پایدارتر خود تبدیل شوند.

کریستال‌های گاما شیشه‌ای و ناپایدار هستند و در اثر سرد کردن سریع تری گلیسرید مذاب بدست می‌آیند. این کریستال‌ها به مدت چند ثانیه پایدار هستند و به سرعت تبدیل به کریستال‌های فرم آلفا می‌شوند. کریستال‌های آلفا دارای اندازه حدود ۵ میکرون بوده و تراکم زنجیره‌های اسیدهای چرب در آن به صورت نامنظم و تصادفی است. به محض حرارت دادن کریستال‌های آلفا و سپس سرد کردن آن‌ها کریستال‌های بتا پریم ایجاد می‌شود که اندازه‌ی آن‌ها ۱ میکرون است و به صورت کریستال‌های سوزنی شکل ریز هستند و به مدت تقریباً طولانی پایدار هستند و پس از آن به فرم کریستال‌های بتا تبدیل می‌شوند. کریستال‌های بتا پایدارترین حالت کریستالی گلیسریدها هستند و در نتیجه بالاترین نقطه ذوب را به خود اختصاص می‌دهند. کریستال‌های بتا بزرگ و خشن بوده و طول آن‌ها به ۲۵-۵۰ میکرون و گاهی تا ۱۰۰ میکرون می‌رسد، بنابراین حضور آن‌ها در مواد غذایی گاهی باعث ایجاد بافت شنی در مواد غذایی می‌شود.

تراکم زنجیره‌های مولکولی اسیدچرب در حالت بتا پریم به صورت ردیف‌هایی در خلاف جهت هم است در حالیکه در فرم بتاتراکم زنجیره‌های اسیدچرب به صورت منظم در ردیف‌های هم جهت می‌باشد و در مورد کریستال آلفا اساساً نظم وجود ندارد.

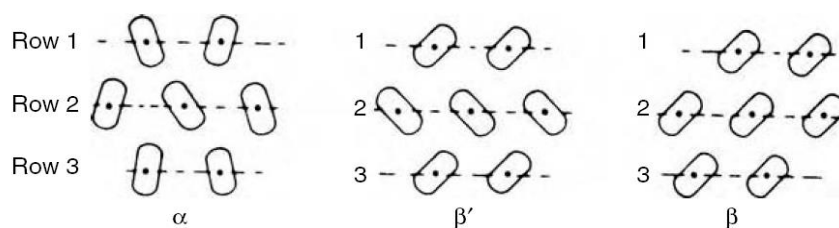


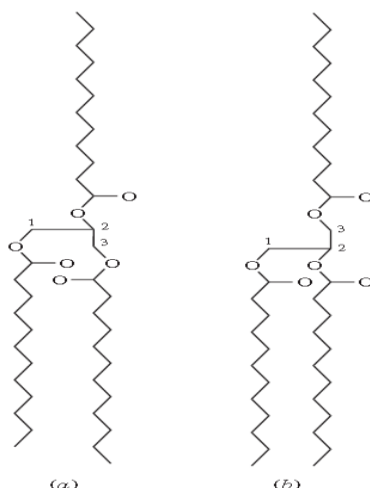
FIGURE 2.9 Cross-sectional structures of long-chain compounds. (From Lutton, 1972.)

به طور طبیعی تغییر شکل کریستال‌ها (تحت شرایط طبیعی) عمدتاً از پایداری کمتر به بیشتر است. از نظر پایداری و نقطه ذوب:

$$\gamma < \alpha < \beta' < \beta$$

با این ترتیب انواع با نقطه ذوب پایین تر تبدیل به انواع با نقطه ذوب بالاتر می‌شوند که به این پدیده منوتروپیسم می‌گویند. عکس این حالت با عنوان انانتیوتروپیسم نامیده می‌شود که در این حالت تبدیل کریستال‌ها به هم بدون نظم و قاعده صورت می‌گیرد.

اکثر مولکول‌های تری گلیسرید دارای زنجیره‌های خمیده با زاویه‌ی معین هستند به طوری که ساختار آن‌ها حالت شاخه دار است. آرایش فضایی فرم بتا به فرم صندلی است حالیکه کریستال‌های بتا پریم فرم دیپازونی دارند.



دو نوع کونفورماسیون تری آسیل گلیسرول در کریستال a: فرم دیپازون b: فرم صندلی

در گلیسریدهای اشباع، پایدارترین فرم کریستالی فرم بتا است در حالیکه در انواع غیراشباع طرز آرایش اسیدهای چرب در داخل مولکول تری گلیسرید، تعیین کننده فرم کریستالی پایدار در آنها است. به طوریکه اگر تری گلیسرید غیراشباع متقارن باشد به صورت usu یا sus (S اشباع و U غیراشباع) در این حالت کریستال بتا حالیکه در انواع نامتقارن (که به صورت uss یا ssu است) فرم کریستالی بتا پریم فرم پایدار می باشد. فرم بتا معمولا به صورتی کریستال می شود که طول گلیسرید حدودا دو برابر زنجیره ی اسیدچرب آن است که به این وضعیت DCL (Double Chain Length) یا کریستال β_2 گفته می شود. اما چنانچه در یک مولکول گلیسرید یک گروه آسیل به مقدار قابل توجهی با بقیه تفاوت داشته باشد (به ویژه از نظر طول زنجیره کربنی و وجود پیوند دوگانه) فرم بتا به صورت β_3 یا TcL (Triple Chain Length) کریستال می شود که در آن طول گلیسرید حدودا سه برابر طول زنجیره ی اسیدچرب موجود در ساختار آن است که این نوع کریستالهای نوع β_3 نقطه ذوب بالاتری نسبت به کریستالهای دیگر دارند.

چربیهای گیاهی اکثرا دارای فرم کریستالی بتا هستند مثل آفتابگردان، ذرت، نارگیل، روغن سویای هیدروژنه شده و هسته ی پالم اما در برخی روغنهای گیاهی مثل پنبه دانه، روغن پیه ی گاو، کلزا، کره و روغن ماهی کریستال-های بتا پریم رایج است. یکی از عوامل مهم و تعیین کننده ی رفتار کریستالی چربی، نوع ترکیب اسیدچرب موجود در ساختار آن است. هرچه میزان یکنواختی اسیدهای چرب در یک روغن بیشتر باشد کریستالهای آن بیشتر تمایل به فرم بتا دارند و اگر ترکیب اسیدچرب مختلط باشد بیشتر کریستالهای حاصله از نوع بتا پریم هستند. مشخص شده است که روغنهای دارای کریستال بتا دارای مقدار اسیدپالمیتیک کمتری هستند ولی انواع تشکیل دهنده کریستال بتا پریم حداقل دو برابر انواع تشکیل دهنده کریستالهای بتا، دارای پالمیتیک اسید هستند. استثنا در این زمینه روغن کلزا است که با اینکه اسیدپالمیتیک کمی دارد فرم کریستالی غالب آن از نوع بتا پریم است که دلیل آن بالا بودن میزان اسیداروسیک است. در نوع اصلاح شده ی روغن کلزا (کانولا) هم اسیدپالمیتیک و هم اسیداروسیک آن کم است و بنابراین کریستال حاصله از نوع بتا است.

در هنگام تهیه مارگارین فرآیند باید به گونه ای هدایت شود که کریستالهای حاصله تقریبا همگی در فرم بتا پریم باشند. اگر این وضعیت بوجود آید، مارگارین حاصله نقطه ذوب، محدوده ذوب و پلاستیسیته مناسبی خواهد

داشت ولی اگر کریستال حاصله بیشتر از نوع بتا باشد در این حالت در محصول حالت شنی شدن sandiness به وجود می‌آید. در مورد تری گلیسریدهایی که در ساختمان خود دو اسید چرب یکی با زنجیره کوتاه و دیگری با زنجیره بلند دارند (نظیر ۳۱ دی استو پالمیتین) به طور استثنایی تری گلیسرید عمدتاً در فرم آلفا متمرکز می‌شود. این گونه تری گلیسریدها می‌توانند ۲۰۰-۳۰۰ برابر اندازه معمول خود منبسط گردند و در نتیجه ایجاد لایه‌هایی می‌کنند که غالباً به عنوان پوشش مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در برخی مواقع به هنگام نگهداری روغن، تغییراتی در نوع کریستالیزاسیون آن صورت می‌گیرد که ممکن است برای تهیه محصول مورد نظر ما (مثل شکلات) مناسب نباشد. لذا در صنعت برای تهیه کریستال‌های پایدار از عمل ملایم کردن tempering استفاده می‌شود. در این روش روغن ابتدا ذوب می‌شود و سپس اندکی تا زیر نقطه ذوب سرد می‌شود. فرآیند سرد کردن باید به صورتی انجام شود تا مقادیر زیادی کریستال β_2 تشکیل گردد. عمل ملایم کردن در شرایط غیرصنعتی بین ۱۰-۳ روز نیاز دارد اما در شرایط صنعتی این عمل تنها ۲۴ ساعت طول می‌کشد. در اثر ذوب شدن این کریستال‌ها در دهان سردی مطبوع و خوشایندی احساس می‌شود که ناشی از گرفته شدن گرمای دهان توسط کریستال‌های یاد شده است (نقطه ذوب کریستال‌های β_2 حدود ۳۳/۹ درجه است).

یکی از منابع چربی مهم که کاربرد صنعتی زیادی دارد کره ی کاکائو است که دارای خصوصیات ذوبی خاص و کم نظیری است به طوری که این ماده در دمای اتاق سفت و شکننده است اما به محض قرار گرفتن در دهان به سرعت ذوب می‌شود. بر عکس، پیه گاو با وجود اینکه در دمای معمولی از کره کاکائو نرم‌تر است ولی در دهان خوب ذوب نمی‌شود و اصطلاحاً می‌ماسد. این دو نوع چربی از نظر اسیدهای چرب اشباع و غیر اشباع شباهت-های زیادی به هم دارند اما در کره کاکائو بیش از ۸۰٪ تری گلیسریدهای موجود به فرم sus هستند. این تری گلیسریدها در حالی که در درجه‌ی حرارت عادی جامد هستند اما در دامنه‌ی حرارتی محدود و زیر گرمای دهان سریعاً ذوب می‌شوند. در حالی که بر خلاف کره‌ی کاکائو، تری گلیسریدهای تشکیل دهنده‌ی پیه ی گاو دارای دامنه‌ی نقاط ذوب بسیار وسیعی هستند و همچنین وجود حدود ۳۰٪ تری گلیسرید کاملاً اشباع در ساختار پیه‌ی گاو موجب شده که نقطه‌ی ذوب آنها به مقدار زیادی افزایش یابد.

واکنش‌های نامطلوب در روغن‌ها

هر گونه تغییری که در ساختار روغن و چربی اتفاق افتاده و باعث ایجاد عطر و طعم نامطلوب در روغن‌ها شود تحت عنوان تند شدن Rancidity نامیده می‌شود. تند شدن در روغن‌ها می‌تواند در اثر واکنش لیپولیز (هیدرولیز) یا اکسیداسیون باشد.

لیپولیز (هیدرولیز)

لیپولیز به شکسته شدن پیوندهای استری بین اسیدچرب و گلیسرول و آزاد شدن اسیدچرب (FFA) گفته می‌شود. این واکنش در گسترش طعم پنیر در مرحله‌ی رسانیدن مطلوب است اما در روغن‌ها و دانه‌های روغنی نامطلوب

است. هر گاه این واکنش در حضور آب صورت گیرد در این صورت تحت عنوان رانسیدیتی هیدرولیتیک نامیده می شود.

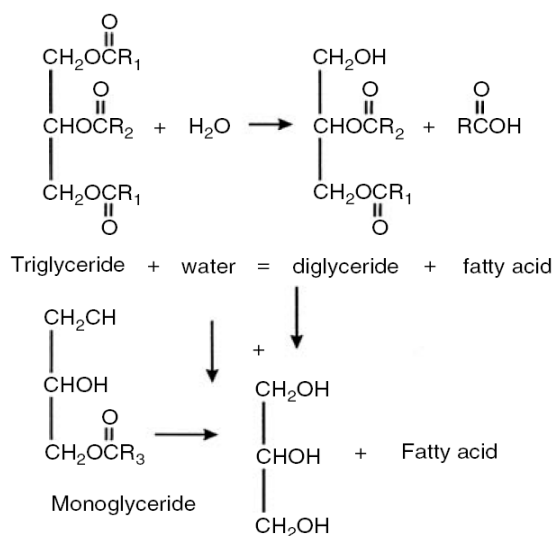


FIGURE 7.3 Hydrolysis reactions in frying oils.

انجام این واکنش توسط آب بسیار کند صورت می‌گیرد، بنابراین عوامل محرک دیگری نیز باید حضور داشته باشند. مهمترین این عوامل آنزیم لیپاز است که به طور طبیعی در تمام منابع روغنی یافت می‌گردد و می‌تواند واکنش لیپولیز را کاتالیز کند. در این حالت این واکنش به عنوان تند شدن روغن یا لیپولیز نامیده می‌شود. علت اینکه میوه‌های روغنی بعد از برداشت قابلیت نگهداری زیادی ندارند، فعال بودن بیش از حد آنزیم به دلیل رطوبت بالای محصول است. فعالیت آنزیم لیپاز در صورتی که رطوبت محصول بیش از حد باشد تشدید می‌شود و اگر این آنزیم بیش از حد فعال باشد میزان اسیدچرب آزاد در روغن افزایش می‌یابد که در اثر افزایش اسیدچرب آزاد اندیس اسیدی افزایش و نقطه‌ی دود **smoke point** کاهش می‌یابد، اما اندیس صابونی و یدی تغییر پیدا نمی‌کند.

نقطه‌ی دود: نقطه‌ی دود پایین‌ترین درجه حرارتی است که ترکیبات حاصل از تجزیه‌ی روغن متصاعد شده و قابل رویت نیز باشند.

اندیس اسیدی: اندیس اسیدی عبارت است از میلی گرم پتاس مصرفی (KOH) برای خشی کردن اسیدهای چرب آزاد در یک گرم روغن در دمای اتاق.

اندیس صابونی: میلی گرم پتاس مصرفی برای صابونی کردن یک گرم چربی در دمای جوش را اندیس صابونی گویند. چون سه ملکول پتاس (KOH) یک ملکول تری گلسیرید را صابونی می‌کند پس هر چه جرم ملکولی اسیدهای چرب تشکیل دهنده تری گلسیرید کمتر باشد در یک گرم آن تعداد ملکول تری گلسیرید بیشتری وجود خواهد داشت و میزان پتاس مصرفی (و در نتیجه اندیس اسیدی) بیشتر خواهد بود.

علاوه بر آنزیم لیپاز عملیات هیدرولیز روغن می تواند توسط اسید (سس مایونز که در آن از سرکه یا اسید استیک و روغن وجود دارد) یا توسط قلیا (در فرمولاسیون بیسکویت هم بی کربنات آمونیوم و هم روغن وجود دارند که تری گلیسریدها می توانند بشکنند) صورت گیرد.

در اثر لیپولیز تری گلیسرید اگر اسیدچرب، زنجیره کوتاه (۱۲-۴) باشند بو و طعم مشخصی در محصول به وجود می آید زیرا اسیدهای چرب به وجود آمده فرار هستند و اگر طول زنجیره اسیدهای چرب بیشتر باشد سبب ایجاد طعم صابونی در روغن می شود.

اکسیداسیون

اکسیداسیون چربی‌ها یکی از مهم ترین مسائل تکنیکی در صنایع غذایی و بویژه تکنولوژی روغن است. نامطلوب شدن طعم روغن‌ها و چربی‌ها و فساد آن‌ها، تغییر رنگ در اثر تسریع واکنش‌های قهوه ای شدن، کاهش ارزش غذایی و تغییر ساختمان مواد غذایی در اثر وقوع واکنش‌های جانبی بین پروتئین‌ها و محصولات حاصل از اکسیداسیون، از بین رفتن اسیدهای چرب ضروری و تخریب ویتامین‌های محلول در چربی مهمترین اثرات سوء اکسیداسیون چربی‌ها است.

مهمترین انواع واکنش‌های اکسیداسیون عبارتند از:

- ۱- اتواکسیداسیون ۲- فوتواکسیداسیون ۳- اکسیداسیون آنزیمی ۴- اکسیداسیون ستونی

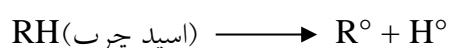
۱- اتواکسیداسیون

این واکنش مهم ترین نوع واکنش اکسیداسیون در مواد غذایی است. اتواکسیداسیون فرآیندی کاملاً پیچیده و در برگیرنده یک سری واکنش‌های حد واسط است. هرچقدر اسیدچرب غیراشباع تر باشد سرعت اتواکسیدان بیشتر است. علاوه بر غیر اشباعیت، آرایش فضایی اسیدچرب، محل قرار گرفتن اسیدچرب غیراشباع در مولکول تری گلیسرید و حضور و فعالیت آنتی اکسیدان‌ها و پراکسیدانها نیز بر سرعت اکسیدان موثر است.

مکانیسم اتواکسیداسیون

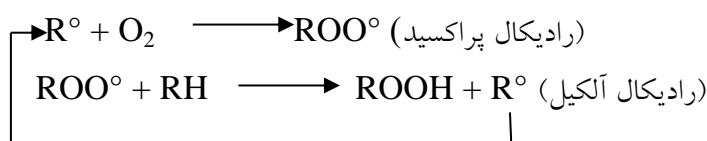
اتواکسیداسیون اسیدهای چرب شامل ۴ مرحله است: آغاز، انتشار، مرحله شکستن هیدروپراکسیدها و مرحله پایانی

۱- مرحله آغاز :



R° : رادیکال اسید چرب

۲- مرحله انتشار :



ROOH: هیدروپراکسید RH: اسید چرب

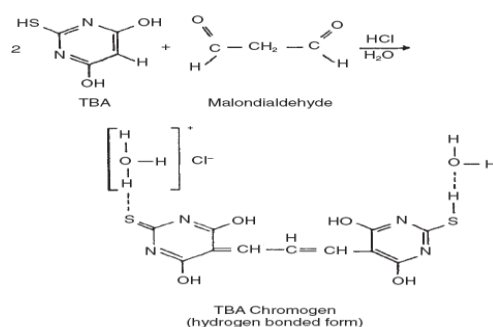
رادیکال پراکسید تشکیل شده به شدت ناپایدار است و بنابراین به یک اسید چرب غیر اشباع دیگر حمله کرده و هیدروژن آن را آزاد می کند و هیدروپراکسید تشکیل می دهد. در این مرحله هم پراکسید، هم هیدروپراکسید و رادیکال اسید چرب تولید می شود. هیدروپراکسید محصول اولیه اتواکسیداسیون چربی است. مرحله انتشار شامل یک سلسله واکنشهای زنجیری است و می تواند هزاران بار تکرار شود.

۳- مرحله شکستن هیدروپراکسیدها :



RO[•]: رادیکال آلوکسی

هیدروپراکسیدها محصولات اولیه حاصل از اکسیداسیون چربی ها هستند اما در طعم بد حاصل از اکسیداسیون نقشی ندارند. در اثر شکستن هیدروپراکسیدها (مرحله ی ۳) ترکیبات کربونیلی بویژه آلدئیدها به وجود می آیند که آستانه طعمی پایینی دارند و موجب بدطعمی می شوند. علاوه بر آلدئیدها، ستون ها، الکل ها، آلکن ها و آلکان ها نیز در طی اکسیداسیون بوجود می آیند که این محصولات ، محصولات ثانویه اکسیداسیون به شمار می روند. آلدئیدها فرار به دلیل آستانه ی طعمی بسیار پایین از اهمیت بیشتری برخوردار هستند و عامل بد طعمی روغن هستند. آلدئیدهای حاصل از اسید لینولنیک دارای طعم تندتر و نامطلوب تری هستند. یکی از آلدئیدهای مهم که در اثر اتواکسیداسیون اسیدهای چرب با سه یا تعداد بیشتری پیوند دوگانه تشکیل می شود، مالون آلدئید است که به عنوان شاخصی در اکسیداسیون روغن ها به کار می رود. این ترکیب می تواند با اسیدتیوباربیتوریک (TBA) کمپلکس قرمز رنگ ایجاد نماید که دارای حداکثر جذب در طول موج ۵۲۵ nm است و به طور کیفی اکسیده شدن روغن را نشان می دهد. اندیس تیوباربیتوریک (TBARS) عبارت است از میلی گرم مالون آلدئید موجود در ۱۰۰ گرم روغن که این شاخص در واقع نشان دهنده ی پیشرفت اکسیداسیون است.



4.3 Formation of a chromogen by reaction of TBA with malondialdehyde.

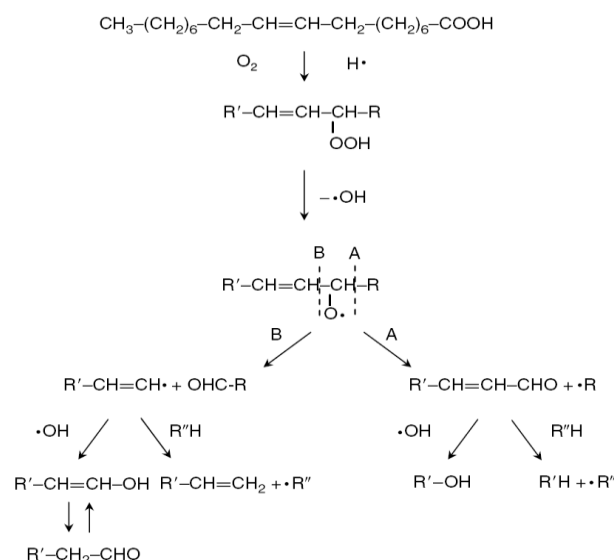


FIGURE 11.5 Decomposition of hydroperoxides to produce volatile compounds.

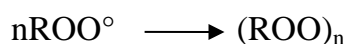
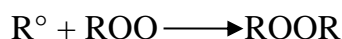
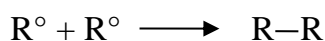
اندیس پراکسید عبارت است از مقدار میلی مول پراکسید موجود در یک کیلوگرم روغن. پراکسیدها می توانند از KI آزاد کنند. مقدار ید آزاد شده از محلول KI توسط محلول استاندارد تیوسولفات سدیم تیترو می شود. توسط اندیس پراکسید می توان میزان محصولات اولیه اکسیداسیون را تعیین کرد و توسط اندیس تیوباریتوریک می توان پیشرفت اکسیداسیون را تعیین کرد.

یکی از فرآیندهایی که در صنعت در تصفیه روغن انجام می شود فرایند بی بو کردن است که در طی آن آلدئیدهای فرار از داخل روغن خارج می شود، اما آلدئیدهای غیرفرار نمی توانند از روغن خارج شوند بنابراین باعث کاهش پایداری روغن می شوند. برای اندازه گیری آلدئیدهای غیرفرار از معرف آنیزیدین استفاده می شود که با آلدئیدهای غیرفرار واکنش می دهد و جذب آن در ۳۵۰ nm خوانده می شود و عدد حاصل نام عدد آنیزیدین نامیده می شود. اندیس مورد استفاده دیگر به نام اندیس توتوکس است:

$$(\text{اندیس پراکسید} \times 2) + \text{عدد آنیزیدین} = \text{توتوکس}$$

۴- مرحله پایانی

در این مرحله رادیکال‌ها با هم ترکیب می شوند و ترکیبات غیر فعال تولید می شود.



براساس بررسی‌های انجام گرفته مشخص شده که اندازه‌گیری و شناسایی ترکیبات اولیه حاصل از اکسیداسیون پس از گذشت مدت زمان معینی امکان پذیر است و بنابراین دو دوره در مرحله ی انتشارقابل تشخیص است:

۱- **مرحله ی القا (اکسیداسیون کند)** induction period در این مرحله اکسیژن کمی جذب روغن می شود و میزان تشکیل پراکسیدها و هیدروپراکسیدها بسیار کم است. مدت زمان مرحله ی القا بستگی به نوع اسیدچرب دارد به طوری که هرچه غیراشباعیت بیشتر باشد مرحله ی القا کوتاه‌تر است. علاوه بر این آنتی اکسیدان‌ها این مرحله را طولانی و پراکسیدان‌ها می‌توانند باعث کوتاه شدن این مرحله می‌شوند.

۲- **دوره اکسیداسیون تند:** در این مرحله میزان اکسیژن جذب شده بالا است و به سرعت میزان پراکسید در روغن افزایش می یابد.

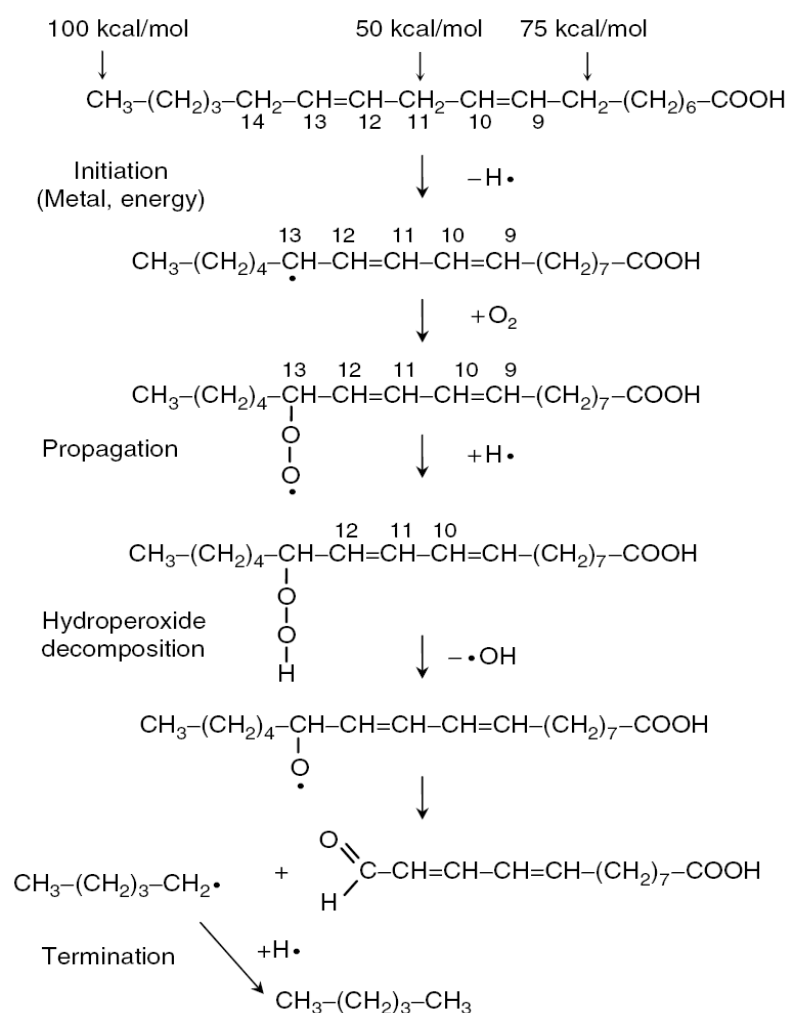


FIGURE 11.3 Mechanisms of triplet oxygen oxidation with linoleic acid.

رادیکال پراکسی ROO^* اساساً دارای قابلیت واکنش زیادی نیست و ترجیحاً اتم کربنی را مورد حمله قرار می‌دهد که هیدروژن به شکل ضعیف تری به آن متصل است. جدا شدن هیدروژن از کربنی که مجاور کربن دارای پیوند دوگانه است به انرژی کمتری نیاز دارد. دلیل این امر این است که اتم کربن تحت اثر رزونانس یا جابجاشدن الکترون‌های پیوند دوگانه می‌باشد و بنابراین هیدروژن متصل به آن نسبت به سایر هیدروژن‌ها وضعیت ناپایدارتری را دارد.

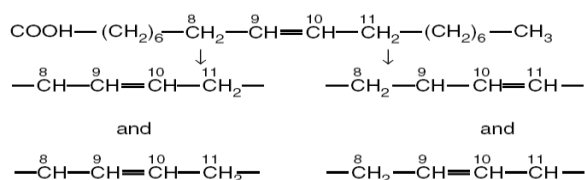
در اسیداولئیک هیدروژن می‌تواند از کربن شماره‌ی ۸ یا ۱۱ جدا شود. در اسیدهای چرب با تعداد بیشتر از یک بند دوگانه نظیر اسیدلینولئیک گروه متیل کربن شماره‌ی ۱۱ و در اسیدلینولئیک کربن ۱۱ و ۱۴ ضعیف‌ترین پیوندها را دارند، چون در واقع این کربن‌ها بین دو پیوند دوگانه قرار گرفته‌اند و توسط رزونانس این دو پیوند دوگانه ناپایدار می‌شوند.

جدول ۱۰ - انرژی لازم برای جدا کردن هیدروژن از ترکیبات الفینی و پراکسیدها

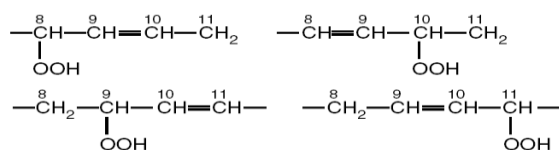
ترکیب	انرژی لازم (KCal / mol)
$H-CH=CH_2$	۱۰۳
$H-CH_2-CH_2-CH_3$	۱۰۰
$H-CH_2-CH=CH_2$	۸۵
$H-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH=CH_2-CH_2$	۷۷
$-\underset{\begin{array}{c} \\ H \end{array}}{CH}=CH-\underset{\begin{array}{c} \\ H \end{array}}{CH}-CH=CH-$	۶۵
$H-OO-R$	۹۰

زمانی که هیدروژن از گروه متیلن CH_2 جدا می‌شود پیوند دوگانه به طرف کربنی که هیدروژن از دست داده حرکت می‌کند که به این حالت اصطلاحاً رزونانس گفته می‌شود. حالت رزونانس باعث ایجاد ۴ نوع هیدروپراکسید در اسیداولئیک (۱۱،۱۰،۹،۸ هیدروپراکسید) و ۶ نوع هیدروپراکسید در اسیدلینولئیک (۱۳،۱۲،۱۱،۱۰،۹،۸ هیدروپراکسید) می‌شود. در طی رزونانس، هیدروپراکسیدهایی با سیستم مزدوج و پیوند دوگانه‌ی ترانس به وجود می‌آیند. هرچه دما بالاتر باشد، علاوه بر افزایش سرعت اکسیداسیون، میزان هیدروپراکسیدهای ترانس افزایش پیدا می‌کند. مشخص شده که در دمای معمول دو سوم هیدروپراکسیدها از نوع ترانس هستند.

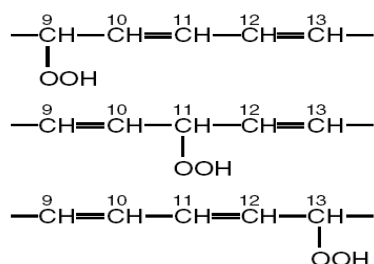
اتواکسیداسیون اسید اولئیک:



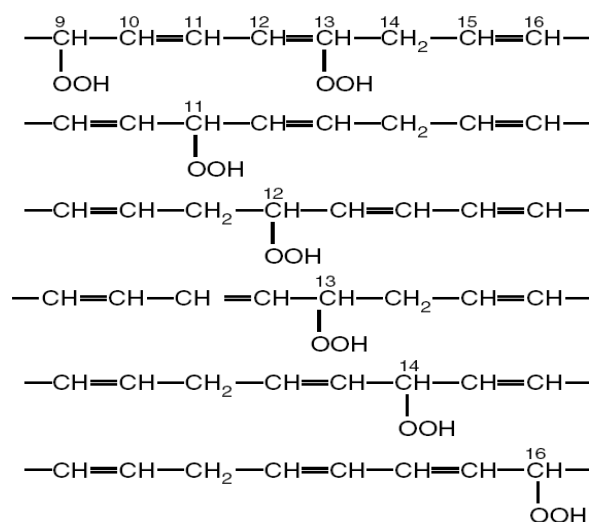
This leads to the formation of four isomeric hydroperoxides:



در مورد اسید لینولئیک سه هیدروپراکسید ایجاد شده عبارتند:



در مورد اسید لینولئیک ۶ هیدروپراکسید محتمل عبارتند از:



Hydroperoxides and Aldehydes (with Single Oxygen Function) That May Be Formed in Autoxidation of Some Unsaturated Fatty Acids^a

Fatty Acid	Methylene Group Involved	Isomeric Hydroperoxides Formed from the Structures Contributing to the Intermediate Free Radical Resonance Hybrid	Aldehydes Formed by Decomposition of the Hydroperoxides
Oleic	11	11-Hydroperoxy-9-ene	Octanal
		9-Hydroperoxy-10-ene	2-Decenal
	8	8-Hydroperoxy-9-ene	2-Undecenal
Linoleic	11	10-Hydroperoxy-8-ene	Nonanal
		13-Hydroperoxy-9,11-diene	Hexanal
		11-Hydroperoxy-9,12-diene	2-Octenal
Linolenic	14	9-Hydroperoxy-10,12-diene	2,4-Decadienal
		16-Hydroperoxy-9,12,14-triene	Propanal
		14-Hydroperoxy-9,12,15-triene	2-Pentenal
	11	12-Hydroperoxy-9,13,15-triene	2,4-Heptadienal
		13-Hydroperoxy-9,11,15-triene	3-Hexenal
		11-Hydroperoxy-9,12,15-triene	2,5-Octadienal
Arachidonic	13	9-Hydroperoxy-10,12,15-triene	2,4,7-Decatrienal
		15-Hydroperoxy-5,8,11,13-tetraene	Hexanal
		13-Hydroperoxy-5,8,11,14-tetraene	2-Octenal
	10	11-Hydroperoxy-5,8,12,14-tetraene	2,4-Decadienal
		12-Hydroperoxy-5,8,10,14-tetraene	3-Nonenal
		10-Hydroperoxy-5,8,11,14-tetraene	2,5-Undecadienal
	7	8-Hydroperoxy-5,9,11,14-tetraene	2,4,7-Tridecatrienal
		9-Hydroperoxy-5,7,11,14-tetraene	3,6-Dodecadienal
		7-Hydroperoxy-5,8,11,14-tetraene	2,5,8-Tetradecatrienal
		5-Hydroperoxy-6,8,11,14-tetraene	2,4,7,10-Hexadecatetraenal

^a Only the most active methylene groups in each acid are considered.

عوامل موثر بر اکسیداسیون

عوامل تشدید کننده ی اتواکسیدان را اصطلاحاً پراکسیدان peroxidan می گویند که مهم ترین آنها عبارتند از :

۱- **درجه‌ی حرارت:** Q_{10} برای واکنش های اتواکسیداسیون برابر ۲ است. مشخص شده که افزایش دما هم سرعت تولید رادیکال‌های آزاد و هم سرعت شکسته شدن آن‌ها را افزایش می دهد و همچنین افزایش دما موجب کاهش دوره‌ی القا می شود.

۲- **نور:** نور انرژی لازم برای افزایش سرعت واکنش اتواکسیدان را فراهم می‌کند. هرچه طول موج نور کمتر باشد انرژی آن بالاتر است بنابراین سرعت اتواکسیداسیون افزایش پیدا می‌کند به طوری که نوراولتراویولت UV نسبت به نور مرئی دارای تاثیر بیشتری است.

۳- **رطوبت:** بسته به میزان واتراکتیویته سرعت اتواکسیداسیون لیپیدها متغیر است. سرعت واکنش در رطوبت‌های خیلی پایین و خیلی بالا زیاد است. در واتراکتیویته‌ی بسیار پایین و نزدیک صفر به دلیل تماس مستقیم اکسیژن با چربی سرعت اتواکسیداسیون بالا است. با افزایش واتراکتیویته تا حد ۰/۴ به دلیل اثر پوشش دهنده‌ی آب سرعت واکنش کاهش می یابد. در واتر اکتیویته ۰/۷ - ۰/۴ به دلیل افزایش فعالیت کاتالیزورها مجدداً سرعت واکنش افزایش می یابد و در واتراکتیویته ی بالاتر از ۰/۷ به دلیل کاهش غلظت کاتالیزورها سرعت واکنش کم می شود.

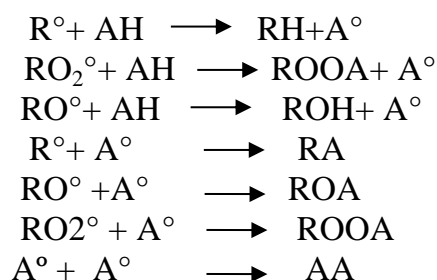
۴- **کاتالیزورها:** یون‌های فلزی سنگین مثل آهن ، مس ، کبالت و نیکل کاتالیزورهای قوی در اکسیداسیون چربی‌ها هستند و نقش آنها شکستن هیدروپراکسیدها به رادیکال‌های آزاد است در نتیجه واکنش‌های زنجیری اتواکسیداسیون را تسریع می‌کنند. بنابراین یون‌های فلزی سنگین فقط در صورتی باعث اتواکسیداسیون اسیدهای چرب غیراشباع می‌شوند که هیدروپراکسید در محیط وجود داشته باشد. مهمترین فلزات سنگین عبارتند از آهن، مس، کبالت، و نیکل. این یونهای فلزی می‌توانند از مواد خام، تجهیزات فرآوری یا تجهیزات بسته بندی وارد روغن شوند. در مواد خام آنزیم های مختلفی وجود دارند که حاوی آهن هستند مثل پراکسیداز و کاتالاز، هموگلوبین و میوگلوبین سیتوکروم C.

۵- **اکسیژن:** هرچه فشار اکسیژن و سطح تماس محصول با اکسیژن افزایش پیدا کند سرعت اکسیداسیون بیشتر است.

۶- **ساختار اسیدچرب (گلیسرید):** استخلاف در موقعیت شماره‌ی ۲ مولکول تری گلیسرید باعث محافظت اسیدچرب و کاهش سرعت اتواکسیداسیون می شود در حالی‌که در موقعیت ۱ و ۳ سرعت اتواکسیداسیون بالاست. علاوه بر این اسیدهای چرب آزاد نسبت به اسیدهای چرب استری شده در ساختمان گلیسرول نسبت به

اکسیداسیون حساس ترند. همچنین فرم ایزومری سیس اسیدهای چرب نسبت به فرم ترانس و ایزومرهای مزدوج نسبت به انواع غیرمزدوج سریعتر دچار اکسیداسیون می شوند و به همین دلیل کارتنوئیدها که دارای ۷ بنددوگانه نوع مزدوج اند سرعت اکسیداسیون بالاتری دارند.

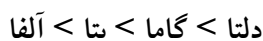
۷- **آنتی اکسیدان‌ها** : آنتی اکسیدان‌ها ترکیباتی هستند که از سرعت واکنش اکسیداسیون می کاهند. آنتی اکسیدان‌ها می‌توانند با رادیکال‌های آزاد ایجاد شده در مرحله‌ی آغازین و یا با رادیکال‌های پراکسید ROO° ایجاد شده در مرحله‌ی انتشار ترکیب شده و به آنها هیدروژن بدهند و آنها را از فرم رادیکالی خارج کنند. بنابراین حضور آنتی اکسیدانها باعث افزایش دوره ی اکسیداسیون کند و قطع واکنش‌های زنجیره ای اکسیداسیون می شود. رادیکال آنتی اکسیدان A° در غلظت پایین قادر به حمله به اسیدچرب نمی باشد و در اثر اکسیداسیون بیشتر به کینون تبدیل می شود.



آنتی اکسیدانهایی که در حال حاضر مورد استفاده قرار می گیرند دارای ساختار فنلی و دارای یک یا چند عامل هیدروکسیل هستند. کارایی و درجه تاثیریک آنتی اکسیدان بستگی به سهولت جداشدن اتم هیدروژن از آن دارد. یک آنتی اکسیدان خوب باید از خصوصیات زیر بر خوردار باشد :

سمی نباشد، در طی دوره ی نگهداری روغن باید خاصیت آنتی اکسیدانی خودش را حفظ کند، نباید به صورت پراکسیدان در بیاید. آنتی اکسیدان‌ها دارای حلقه ی فنولی هستند در نتیجه دارای خاصیت رزونانس هستند. بنابراین کمبود هیدروژن از دست داده شده می‌تواند به راحتی بین موقعیت‌های مختلف در ساختار فنولی توزیع شود در نتیجه این ترکیبات نمی تواند تبدیل به ترکیبات پراکسیدان شوند. آنتی اکسیدان‌ها بر اساس منشا به دو دسته طبیعی و آنتی اکسیدان‌های سنتزی تقسیم بندی می‌شوند. روغن‌های نباتی نسبت به روغن‌های حیوانی دارای آنتی اکسیدان-های طبیعی بیشتری هستند و پایداری بالاتری دارند. مهمترین آنتی اکسیدان‌های طبیعی عبارتند از:

توکوفرول‌ها (ویتامین E) و توکوتری انول‌ها: مهمترین آنتی اکسیدان طبیعی بوده و بیشتر در بافت های گیاهی به خصوص در جوانه گندم وجود دارند. توکوفرول‌ها بر اساس تعداد و محل قرار گیری گروه های متیل به ۴ نوع آلفا، بتا، گاما و دلتا توکوفرول تقسیم می‌شوند. از نظر قدرت آنتی اکسیدانی ترتیب زیر را دارند:



اما از نظر خاصیت ویتامینی عکس حالت فوق را دارند. آلفا توکوفرول در غلظت بالا در اثر اکسیداسیون رادیکال-هایی را به وجود می‌آورد که خاصیت پراکسیدانی دارند در حالی که سایر توکوفرول‌ها چنین خاصیتی ندارند و در غلظت بالا هم خاصیت آنتی‌اکسیدانی خود را حفظ می‌کنند.

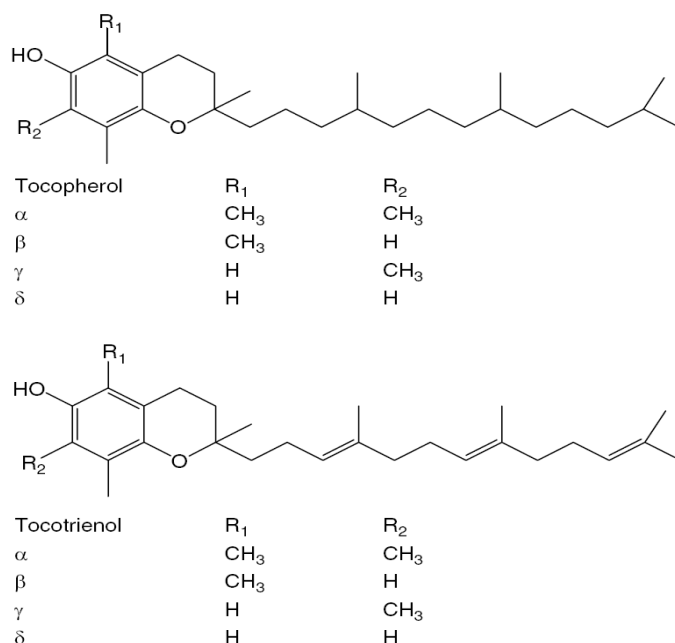
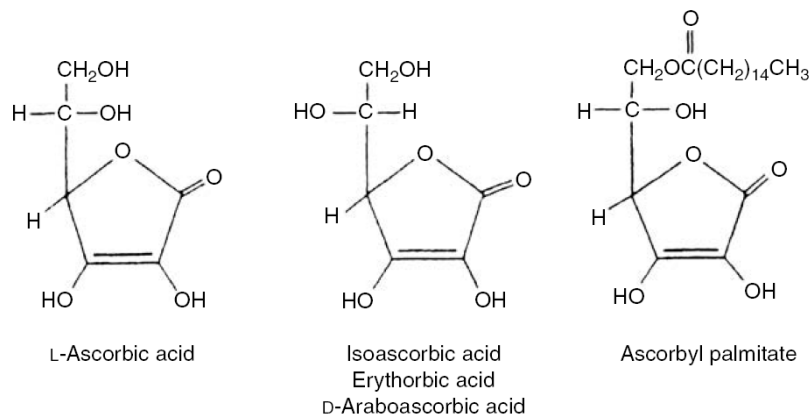


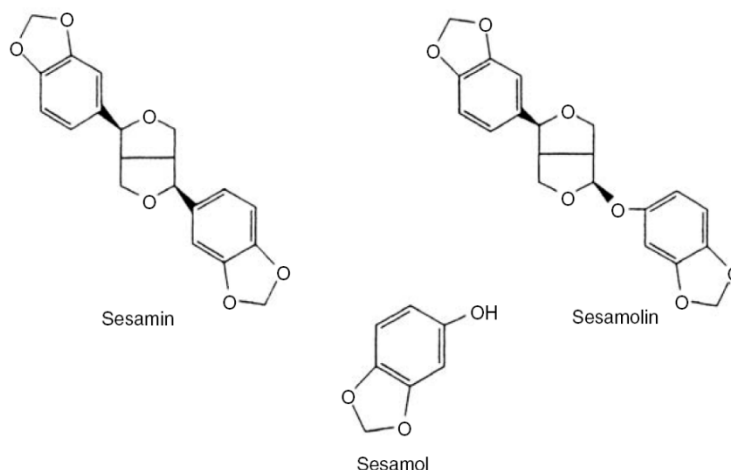
FIGURE 1.31 Structures of some vitamin E compounds.

۲- اسیدآسکوربیک (ویتامین C): اسیدآسکوربیک به تنهایی محلول در روغن نیست و غالباً از استرهای پالمیتات اسیدآسکوربیک در روغن استفاده می‌شود. اسیدآسکوربیک مهمترین گیرنده‌ی اکسیژن است (مهمترین مکانیسم) علاوه بر این می‌تواند به عنوان گیرنده‌ی یون‌های فلزی (چلاته کننده) عمل کند. علاوه بر این اسیدآسکوربیک قادر است که به رادیکال اسیدچرب یا رادیکال پراکسید هیدروژن بدهد و آن را از حالت رادیکالی خارج کند همچنین قادر به دادن هیدروژن به آنتی اکسیدان‌های فنولی و بازسازی آنهاست.

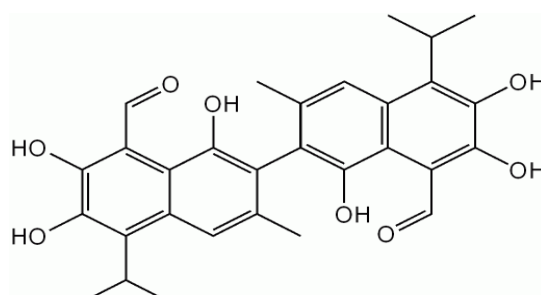
Ascorbic acid and related compounds



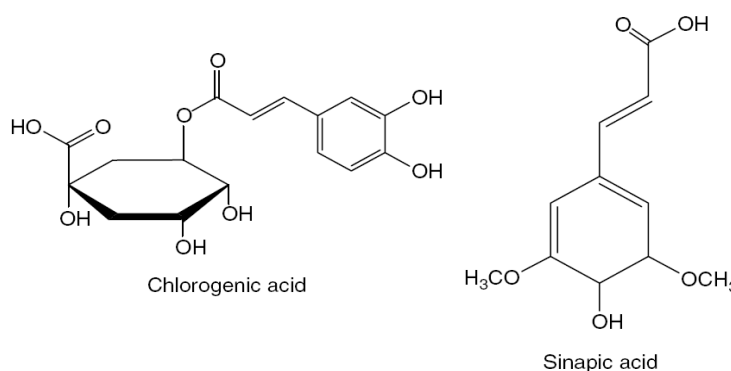
۳- سزامول: یک آنتی اکسیدان فنولی است که در روغن کنجد یافت می‌شود و قدرت آن از توکوفرول‌ها نیز بیشتر است. این ترکیب از سزامولین و سزامین به وجود می‌آید. سزامول یا سزامولین در حضور اسید کلریدریک قوی و فوروفورال رنگ قرمز گیلاسی ایجاد می‌نماید که شاخصی در شناسایی روغن کنجد است.

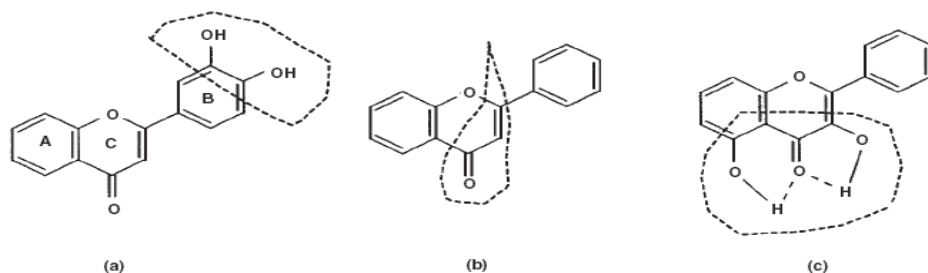


۴- گوسیپول: یک آنتی اکسیدان فنولی است که در روغن پنبه دانه شناسایی شده است اما دارای اثر سمی بر انسان است و باید حتماً از روغن حذف شود این ترکیب در بخش تصفیه ی قلیایی از روغن حذف می‌شود.

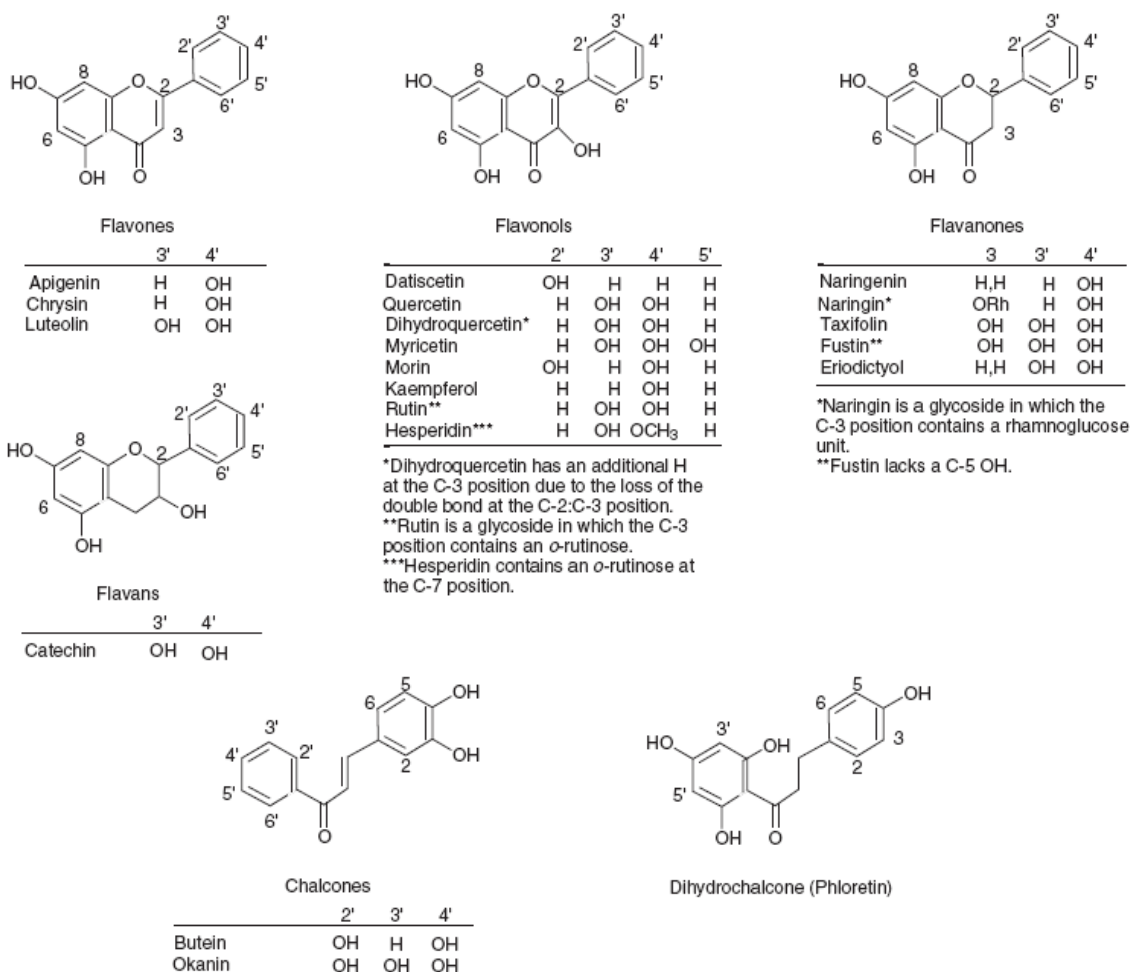


۵- ترکیبات فلاونوئیدی: فلاونوئیدها گروهی از مواد با ساختمان فنولی هستند که در حد وسیعی در گیاهان یافت می‌شوند و پاره‌ای از این ترکیبات دارای خواص مشخص آنتی اکسیدانی هستند. در برگ سبز چای انواعی از ترکیبات پلی فنولی نظیر کاتکین، میریستین و کوئرستین وجود دارند که از خواص آنتی اکسیدانی قابل توجهی برخوردارند. همچنین اسیدفرولیک و اسیدکلروژنیک از جمله ترکیبات فنولی طبیعی دیگری هستند که دارای خواص آنتی اکسیدانی می‌باشند. مثال دیگر اولئوروپنین در زیتون است.





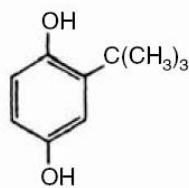
8.1 Antioxidant activity-structure relationship of flavonoids.



9.4 Structure of flavonoids and related compounds isolated from plant materials.

آنتی اکسیدان‌های سنتزی

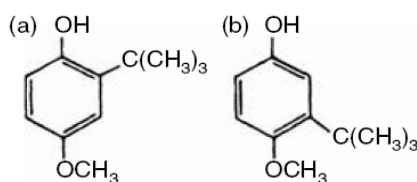
۱- ترت بوتیل هیدروکینون (Tertiary butylhydroquinone) TBHQ: قوی ترین آنتی اکسیدان سنتزی است و پایداری حرارتی آن بسیار بالا است و به ویژه به منظور جلوگیری از اکسیداسیون روغن سویا استفاده می شود. این ترکیب حرارت‌های بالای سرخ کردن را تحمل می کند و از بین نمی رود.



TBHQ

Tertiary butylhydroquinone

۲- بوتیل هیدروکسی آنیزول **BHA** (Butylated hydroxyanisole): مقاومت حرارتی نسبتاً مناسبی دارد ولی در دمای بالا بوی فنول ایجاد می‌کند.



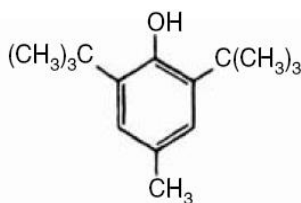
BHA

Butylated hydroxyanisole

(a) 2-Tertiary-4-hydroxyanisole

(b) 3-Tertiary-4-hydroxyanisole

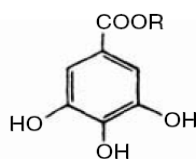
۳- بوتیل هیدروکسی تولوئن **BHT**: هم از نظر قدرت آنتی اکسیدانی و هم مقاومت حرارتی از BHA ضعیف‌تر است.



BHT

Butylated hydroxytoluene

۴- گالانها: pG یا پروپیل گالات از بقیه متداول‌تر است و مشخص شده که خاصیت آنتی اکسیدانی BHA را تشدید می‌کند (اثر سینرژیسم) اما در مورد BHT این خاصیت را ندارند.



Gallates

Esters of 3,4,5-trihydroxybenzoic acid

R = C₃H₇ (Propyl)

= C₈H₁₇ (Octyl)

= C₁₂H₂₅ (Dodecyl)

کارایی و قدرت یک آنتی اکسیدان را به وسیله فاکتور آنتی اکسیدان (AF) یا فاکتور محافظت (PF) بیان می کنند که بنا به تعریف عبارت است از نسبت طول دوره اکسیداسیون کند روغن در حضور آنتی اکسیدان (I_A) تقسیم بر طول دوره اکسیداسیون کند روغن در غیاب آنتی اکسیدان (I_0).

$$AF = I_A / I_0$$

در مواردی استفاده از مخلوط دو آنتی اکسیدان نقش حفاظتی بیشتری نسبت به حالتی که هر کدام به تنهایی مورد استفاده قرار گیرند، دارد. مثلاً BHA و BHT در غلظت ۲٪ به ترتیب دارای AF برابر ۹/۵ و ۶ هستند. در صورتیکه مخلوط این دو دارای AF (PF) برابر ۱۲ است. علت این مسئله این است که BHA با توجه به AF بالاتر با سهولت و سرعت بیشتر با رادیکال پراکسی وارد واکنش می شود. در نتیجه تولید رادیکال آزاد BHA می کند. در مرحله ی بعد این رادیکال آزاد از BHT یک هیدروژن دریافت می کند و دوباره به حالت اول برمی گردد و مجدداً وارد واکنش می شود. بنابراین می توانیم بگوئیم که موجودیت یک آنتی اکسیدان قوی تر در مقابل یک آنتی اکسیدان ضعیف تر حفظ می شود. از طرف دیگر رادیکال BHT به وجود آمده خودش توانایی این را دارد که با رادیکال های پراکسی وارد واکنش شود و از سرعت اکسیداسیون بکاهد.



به این پدیده اصطلاحاً سینرژیسم می گویند و به هر کدام از این مواد سینرژیست می گویند.

سینرژیست ها: به طور کلی سینرژیسم به حالتی گفته می شود که عمل یک آنتی اکسیدان در یک سیستم تقویت گردد و سینرژیست ها موادی هستند که قادر با انجام چنین عملی هستند. اما معمولاً در عمل، سینرژیست به ماده‌ای اطلاق می شود که می تواند فلزات سنگین را جذب خودشان کنند و آن‌ها را از زنجیره ی اکسیداسیون خارج کنند و بنابراین به این وسیله تاثیر یک آنتی اکسیدان را افزایش می دهند. در واقع این ترکیبات با فلزات آزاد که پراکسیدان های بسیار قوی هستند واکنش داده و با آن‌ها کمپلکس می دهند. بنابراین به این دسته از ترکیبات سکواستران (sequestrant)، شلاته کننده، گیرنده های فلزی Metal Scavenger، غیرفعال کننده های فلزی و آنتی اکسیدان ثانویه نیز می گویند. مهمترین ترکیبات سینرژیست عبارتند از: اسیدفسفریک، اسیدسیتریک، اسیدآسکوربیک، اسیدتارتاریک، لیسیتین و DTA. این ترکیبات معمولاً دارای گروه کربوکسیل و OH آزاد هستند.

آنتاگونیسم: در برخی مواقع آنتی اکسیدان‌ها تاثیر منفی بر روی هم دارند و اثر یکدیگر را خنثی می کنند. به این شرایط اصطلاحاً آنتاگونیسم گفته می شود.

Table 11.4 Antioxidants generally permitted in foods

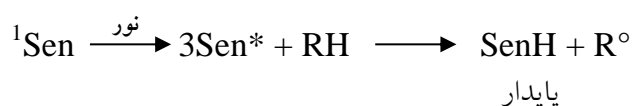
E number	Name	Maximum level
E 300	ascorbic acid	quantum satis
E 304	esters of fatty acids with ascorbic acid	
	(i) ascorbyl palmitate (ii) ascorbyl stearate	
E 306	tocopherol-rich extract	
E 307	α -tocopherol	
E 308	γ -tocopherol	
E 309	β -tocopherol	
E 322	lecithins	
E 330	citric acid	
E 334	tartaric acid	

۲- فوتواکسیداسیون

اصولا اکسیژن به سختی با اسیدهای چرب وارد واکنش می شود و به همین دلیل است که اکسیداسیون چربی‌ها عمدتاً بر پایه‌ی رادیکال‌های آزاد قرار دارد. اما در مواقع و شرایطی مولکول اکسیژن می تواند دستخوش تغییراتی شود و به دنبال آن مستقیماً با اسیدچرب وارد واکنش شود. بر اساس مکانیسم عمل، دو نوع فوتواکسیداسیون وجود دارد :

I فوتواکسیداسیون نوع I

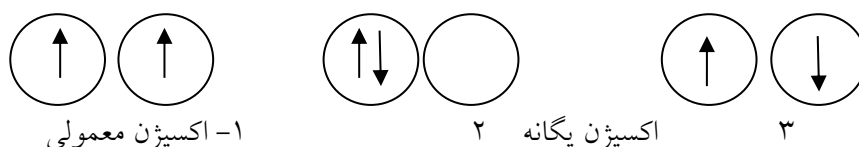
در این نوع واکنش ابتدا تابش نور باعث تحریک ترکیبات حساس کننده (Sensitizer) می شود که این ترکیبات حساس کننده در حالت عادی به فرم یگانه هستند اما در اثر جذب نور برانگیخته و به فرم سه گانه تبدیل می شوند. در فوتواکسیداسیون نوع I حساس کننده‌ی برانگیخته شده به اسیدچرب حمله می کند و هیدروژن آن را می گیرد و آن را تبدیل به رادیکال می کند.



II فوتواکسیداسیون نوع II

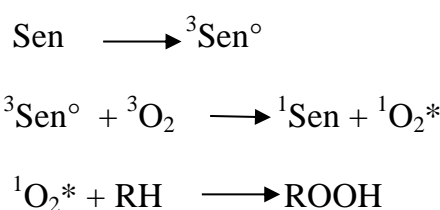
در این نوع فوتواکسیداسیون که احتمال وقوع آن از نوع I بیشتر است ابتدا حساس کننده توسط تابش نور برانگیخته می شود و سپس این حساس کننده ی برانگیخته شده به اکسیژن حمله می کند و انرژی اضافی خود را به اکسیژن منتقل می کند. در نتیجه حساس کننده به فرم پایدار تبدیل می شود و اکسیژن به فرم برانگیخته در می آید. اکسیژن در حالت عادی که حالت پایه (Ground State) گفته می شود در دو مدار فرعی خارجی خود، هر یک فقط دارای یک الکترون است. اسپین (Spin) این دو الکترون موازی و هم جهت است و از این نظر یک میدان مغناطیسی قوی بوجود می آید که دریافت الکترون را از ماده ای نظیر یک اسید چرب مشکل می سازد. اما چنین اکسیژنی که موسوم به اکسیژن سه گانه (Triplet Oxygen) است چنانچه بتواند به میزان مناسبی انرژی دریافت

کند، در این صورت انرژی دریافتی می‌تواند سبب تغییر وضعیت الکترونها شود و اکسیژن را به حالتی در آورد که به سهولت با اسید چرب وارد واکنش گردد. این اکسیژن، اکسیژن یگانه (Singlet Oxygen) نامیده می‌شود.



اکسیژن یگانه در وضعیت ۳، که با کسب انرژی زیادتری نسبت به حالت ۲ ایجاد می‌گردد، دارای عمر فوق العاده کوتاهی است. از این نظر در اکسیداسیون چربی‌ها نقشی ایفا نمی‌کند. وجود یک مدار خالی در حالت ۲ در اکسیژن یگانه سبب می‌شود که این اکسیژن بسیار الکترون دوست گردد. یعنی در صدد کسب الکترون از یک ماده از طریق ترکیب با آن به منظور پر کردن این مدار باشد. این اکسیژن می‌تواند حدود ۱۵۰۰ مرتبه سریعتر از اکسیژن معمولی با اسیدهای چرب غیر اشباع وارد واکنش شود.

اکسیژن یگانه بسیار پرانرژی است و مستقیماً به کربن متصل به باند دوگانه حمله کند (مثلاً در اسید اولئیک به کربن ۹ و ۱۰) و به این ترتیب بدون نیاز به تولید رادیکال آزاد هیدروپراکسید را ایجاد می‌کند.



در طی حمله اکسیژن یگانه به اسید چرب، محل پیوند دوگانه تغییر می‌کند و آرایش فضایی ترانس تشکیل می‌شود.

تفاوت اتواکسیداسیون با فوتواکسیداسیون

۱- در فوتواکسیداسیون رادیکال درست نمی‌شود و اکسیژن یگانه مستقیماً کربن متصل به پیوند دوگانه را مورد حمله قرار می‌دهد و هیدروپراکسید به وجود می‌آورد. در حالیکه در اتواکسیداسیون رادیکال تشکیل شده به کربن مجاور کربن دارای پیوند دوگانه حمله می‌کند و تولید پراکسید می‌کند.

۲- در فوتواکسیداسیون تقریباً دوره‌ی اکسیداسیون کند وجود ندارد.

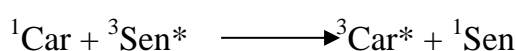
۳- نوع و میزان هیدروپراکسیدهای تشکیل شده در فوتواکسیداسیون و اتواکسیداسیون با هم متفاوت است مثلاً در اسیداولئیک چهار ایزومری ۸، ۹، ۱۰، ۱۱-هیدروپراکسید به وجود می‌آید در حالی‌که در فوتواکسیداسیون فقط دو نوع ایزومر ۹ و ۱۰-هیدروپراکسید ایجاد می‌گردد.

۴- آنتی‌اکسیدان‌ها در جلوگیری از اکسیداسیون توسط اکسیژن یگانه نقشی ندارند چون اصولاً در این واکنش رادیکال آزادی تشکیل نمی‌شود. تنها توکوفرول به دلیل دارا بودن زنجیره طویل می‌تواند این واکنش را متوقف کند.

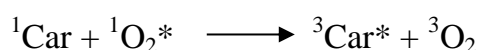
۵- سرعت فوتواکسیداسیون در اسیدهای چرب تک غیراشباعی و چند غیراشباعی تفاوتی ندارد. همچنین سرعت آن به دما وابستگی چندانی ندارد.

در واکنش های فوتواکسیداسیون ترکیباتی می توانند واکنش را کند یا متوقف کنند که قادر هستند انرژی حساس کننده ها یا انرژی حاصل از اکسیژن برانگیخته را به خود جذب کنند که به این ترکیبات اصطلاحاً خاموش کننده (فروشاننده) quencher می گویند. یکی از مهم ترین خاموش کننده ها کارتنوئیدها هستند که توسط دو مکانیسم از فوتواکسیداسیون جلوگیری می کنند.

روش اول : گرفتن انرژی از حساس کننده ها



روش دوم : گرفتن انرژی از اکسیژن یگانه



در بین ترکیبات آنتی اکسیدانی فقط توکوفرولها دارای خاصیت کونچری هستند. علاوه بر خاموش کننده ها ترکیباتی مثل دوده و فیل سالیسیلات، هیدروکسی بنزوفنون با گرفتن نور فرابنفش قادرند قبل از تاثیر نور بر روی روغن (قبل از اینکه اکسیژن یگانه را تولید کنند) از واکنش های فوتواکسیداسیون جلوگیری کنند. ترکیباتی نظیر تری متیل آمین، اسیدآسکوربیک و استرهای پالمیتات آن و کارتنوئیدها ترکیبات کونچر هستند و با جذب اکسیژن یگانه واکنش های فوتواکسیداسیون را متوقف می کنند. کارتنوئیدها با رادیکال های آزاد و اکسیژن واکنش داده و موجب ممانعت از مرحله انتشار پراکسیداسیون چربی ها می شوند. به هر حال این ویژگی بستگی به فشار اکسیژن دارد بطوریکه در فشار پایین این ویژگی را نشان می دهند اما در حضور ۱۰۰٪ اکسیژن، ترکیباتی پراکسیدان هستند. همین ترکیبات در فوتواکسیداسیون توانایی جذب انرژی اضافی را دارند پس کونچر هم هستند. ترکیبات حساس کننده به دو دسته تقسیم می شوند:

۱- طبیعی: شامل کلروفیل a و b، فتوفتین a و b و ربوفلاوین.

۲- سنتزی: نظیر اریتروزین، رزبنگال و متیلن بلو.

۳- اکسیداسیون آنزیمی

اکسیداسیون آنزیمی توسط آنزیم لیپواکسی ژناز انجام می گیرد و کاملاً شبیه به اتواکسیداسیون است. منبع اصلی این آنزیم حبوبات و سویا است امادر جوانه ی گندم، بادام زمینی و سیب زمینی هم وجود دارد. آنزیم لیپواکسی ژناز تنها قادر است که اکسیداسیون اسیدهای چربی را کاتالیز کند که دارای سیستم سیس-سیس-۴-پنتادی ان هستند (یعنی سیستم غیرمزدوج با پیوند دوگانه). اسیدهای چرب اسیدلینولئیک، لینولینک و آراشیدونیک دارای چنین گروهی هستند در حالی که اسیداولئیک فاقد این گروه است و بنابراین نمی تواند توسط آنزیم لیپواکسی ژناز

اکسیده شود. جایگاه فعال این آنزیم اتم آهن است که توسط هیدروپراکسیدها Fe^{2+} تبدیل به Fe^{3+} می شود و بنابراین آنزیم فعال می شود. در بافت‌های گیاهی دو نوع لیپواکسی ژناز وجود دارد :

۱- **لیپواکسی ژناز نوع I** : اسیدهای چرب را به صورت اختصاصی اکسیده می کند و یک نوع هیدروپراکسید با سیستم دی ان سیس-ترانس بوجود می آورد. این آنزیم فقط بر روی اسیدهای چرب آزاد عمل می کند و آنها را به یک نوع هیدروپراکسید تبدیل می کند.

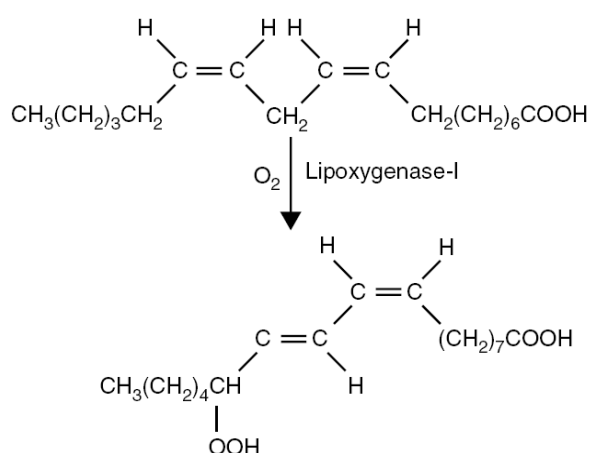


FIGURE 2.3 Lipoxygenase-catalyzed reaction of *cis-cis* methylene-interrupted compounds.

۲- **لیپواکسی ژناز نوع II** : به صورت غیر اختصاصی عمل می کند و چندین نوع هیدروپراکسید را به وجود می آورد این آنزیم علاوه بر اسیدهای چرب آزاد می تواند اسیدهای چرب استریفیه شده با گلیسرول را نیز هیدرولیز کند. بنابراین نیاز به هیدرولیز تری گلیسرید توسط آنزیم لیپاز وجود ندارد. این آنزیم می تواند کارتنوئیدها و کلروفیل ها را نیز اکسیده کند و ترکیبات بی رنگی را به وجود آورد که از این خاصیت در صنعت جهت سفید سازی آرد استفاده می شود. این عمل سفید کردن بر روی خواص پخت و رئولوژیکی خمیر نیز اثرات سودمندی دارد. علت اثرات مثبت مذکور ناشی از اکسیداسیون گروه های سولفیدریل و ایجاد پیوندهای دی سولفیدی میان رشته های مختلف پروتئین آرد است بنابراین اثر مثبتی بر خواص خمیر می گذارد. اساسا آنزیم لیپواکسی ژناز برای کاتالیزه کردن اکسیداسیون روغن‌ها نسبت به اتواکسیداسیون معمولی آنها به انرژی بسیار کمتری احتیاج دارد (۱۷ کیلوژول بر مول در مقابل ۲۰۰ کیلوژول بر مول).

اکسیداسیون ستونی (بتا اکسیداسیون)

این اکسیداسیون در مواد غذایی که چربی‌های آنها شامل اسیدهای چرب زنجیره کوتاه یا زنجیره متوسط اشباع هستند مثل روغن نارگیل، هسته ی پالم، شیر و پنیر صورت می گیرد. اسیدلوریک (C12:0) مهم‌ترین سوبسترای این نوع اکسیداسیون است. این نوع اکسیداسیون غالبا زمانی اتفاق می افتد که آلودگی قارچی به وجود می آید به

طوری که قارچ‌ها با تولید آنزیم لیپاز ابتدا تری‌گلیسریدها را می‌شکنند و اسیدهای چرب آزاد به وجود می‌آورند و سپس با استفاده از آنزیم‌های دیگر طی واکنش به نام β -اکسیداسیون (بتا اکسیداسیون) نهایتاً متیل‌کتون تولید می‌کنند. متیل‌کتون‌ها در مقایسه با آلدهیدها دارای بوی شدیدتری از آلدهیدها هستند و حضور آنها در روغن بوی نامطلوب و در برخی پنیرها بوی مطلوب ایجاد می‌کنند. وجود این ترکیبات در روغن‌هایی مثل پالم و نارگیل نامطلوب است و تولید بوی زننده‌ای می‌کند که اصطلاحاً تندی معطر perfume Rancidity نامیده می‌شود.

برگشت طعم Flavor reversion

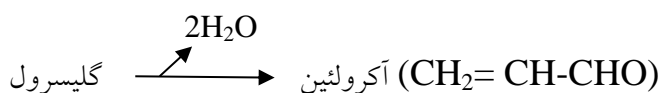
روغن‌های سویا، برزک و کلزا که دارای مقدار قابل توجهی اسیدلینولینیک هستند پس از انجام تصفیه و بی‌بو کردن روغن در موقعی که هنوز عدد پراکسید آنها بسیار کم است (حدود ۱ و ۲) نوعی بدطعمی در آنها به وجود می‌آید که به نام برگشت طعم نامیده می‌شود. طعم برگشتی نوعی طعم اکسید شده است و در مقادیر کم اکسیداسیون چربی‌ها گسترش می‌یابد. دلیل نامگذاری آن هم این بود که ظاهراً طعم روغن قبل تصفیه مجدداً به داخل روغن برگشت کرده که البته چنین نامی چندان درست نیست چون طعم روغن برگشته با طعم روغن خام متفاوت است. بدطعمی توسط آلدهیدهایی مانند هگزانال‌ها و فوران‌ها ایجاد می‌شود. اولین طعم برگشته در سویا ترکیب ۳-سیس هگزانال است که بوی موسوم به بوی لوبیا سبز را دارد. سایر طعم‌ها که در روغن به وجود می‌آید تحت عنوان علفی، خیاری و طعم ماهی نامیده می‌شوند. در برگشت طعم هم اسیدلینولینیک و هم اسیدلینولئیک دخالت دارند و مکانیسم آن به این صورت است که ابتدا اسیدلینولینیک به دلیل ناپایداری بیشتر سریعاً به صورت رادیکال آزاد تبدیل می‌شود که این رادیکال آزاد علاوه بر اسیدلینولینیک به اسید لینولئیک نیز حمله کرده و باعث اکسیداسیون آن می‌شود. در اثر هیدروژناسیون که اسیدلینولینیک حذف می‌شود، پدیده‌ی برگشت طعم متوقف نمی‌شود که این امر نشان دهنده‌ی این است که مکانیسم برگشت طعم در روغن‌های هیدروژنه شده و هیدروژنه نشده متفاوت است. مشخص شده که عواملی که موجب تسریع اکسیداسیون می‌شوند مثل دما موجب افزایش پدیده‌ی برگشت طعم هم می‌شوند.

اثر فرآیند حرارتی بر روغن

سرخ کردن عمیق یکی از روش‌هایی است که در تهیه مواد غذایی بکار می‌رود. به این ترتیب که روغن را تا دمای حدود ۱۸۰ درجه سانتیگراد گرم کرده و سپس ماده غذایی مورد نظر را در آن فرو می‌برند. سرخ کردن عمیق باعث ایجاد تغییرات زیر در مواد غذایی می‌شود:

- ۱- در اثر هیدرولیز تری‌گلیسریدها اسیدهای چرب آزاد افزایش یافته و اندیس اسیدی افزایش می‌یابد.
- ۲- ایزومریزاسیون: اشکال سیس به ترانس و اشکال غیرمزدوج طبیعی به اشکال مزدوج تبدیل می‌شوند.
- ۳- نقطه دود کاهش می‌یابد. در طی سرخ کردن هیدرولیز روغن صورت می‌گیرد و اسیدهای چرب آزاد می‌شوند. این اسیدها موجب کاهش نقطه دود روغن می‌شوند.

۴- تولید آکرولئین:



آکروئین ترکیبی با بوی بسیار زننده و آستانه بویایی پایین است.

۵- کاهش اندیس پراکسید: چون در دماهای بالا پراکسیدهای تشکیل شده تجزیه می شوند، اندیس پراکسید کاهش می یابد و بنابراین اندازه گیری آن جهت اندازه گیری کیفیت روغن های حرارت دیده معیار مناسبی نیست. همچنین در روغن هایی که مدت زمان زیادی نگهداری شده اند (یا ماندگاری آنها مشخص نیست) اندازه گیری اندیس پراکسید معیار مطلوبی نیست زیرا ممکن است در طی دوره نگهداری پراکسیدهای تشکیل شده، تجزیه شده باشند.

۶- تولید مواد معطر: تجزیه حرارتی اسید لینولئیک موجب تولید گاما-لاکتون و سایر لاکتون های غیر اشباع می شود که به عنوان ترکیبات معطر عمل می کنند. به هر حال حرارت دهی طولانی موجب ایجاد بوهای تند و زننده می شود.

۷- اتواکسیداسیون اسیدهای چرب اشباع: در حرارت های بالا اکسیداسیون اسیدهای چرب اشباع با سرعت قابل توجهی صورت می گیرد. علت آن این است که در این حالت پراکسید سریعاً به رادیکال های آزاد RO° و OH° تجزیه می شود. این رادیکال ها به دلیل قدرت زیاد خود می توانند هیدروژن را از یک گروه متیلن، حتی بدون حضور حضور پیوند دوگانه در زنجیره کربنی اسید چرب از آن جدا کنند. در اینجا نیز مکانیسم اکسیداسیون به صورت تشکیل هیدروپراکسید و تجزیه آن می باشد. آلدئیدها، متیل کتون ها، هیدروکربن ها، اسیدها و لاکتون ها مواد اصلی هستند که ممکن است در اثر اکسیداسیون روغن های اشباع به وجود آیند. به این ترتیب متیل کتون هم از طریق اکسیداسیون کتونی و هم از طریق اکسیداسیون حرارتی اسیدهای چرب اشباع به وجود می آیند.

۸- پلیمریزاسیون: اعمال حرارت سبب می شود که اسیدچرب غیر اشباع وارد واکنشی تحت عنوان دیلز-آلدر Diels Alder شده و به این ترتیب که ابتدا اسید چرب غیر کونژوگه به فرم مزدوج ایزومریزه می گردند و سپس این دو نوع اسید چرب با هم ترکیب شده و دیمرها را بوجود می آورند و دیمرها نیز به هم متصل شده و پلیمریزه می گردند. یکی از دلایلی که روغن ها پس از حرارت دهی ویسکوزیته بالاتری نسبت به روغن اولیه دارند، همین پدیده پلیمریزاسیون است. در اثر پلیمریزاسیون اندیس یدی روغن ها کاهش می یابد.

واکنش دیلز آلدر:

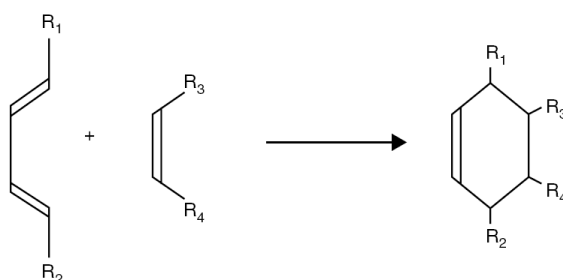


FIGURE 2.2 Dimer production of 1,4- and 1,3-dienes.

در حضور اکسیژن ممکن است پلیمرهایی با اتصالات اتری و پراکسیدی و گروههای هیدروکسیل و آپوکسی تشکیل شوند. اثرات پلیمریزاسیون:

۱- کاهش اندیس یدی

۲- افزایش ویسکوزیته: به هم پیوستن ملکول‌ها موجب تشکیل ترکیبات با وزن ملکولی بالا و افزایش ویسکوزیته می‌شود.

۳- افزایش ضریب شکست: در دماهایی که پلیمریزاسیون رخ نمی‌دهد با افزایش دما، ضریب شکست کاهش می‌یابد ولی در دماهای بالا که پلیمریزاسیون رخ می‌دهد ضریب شکست به صورت غیر عادی افزایش می‌یابد.

۴- افزایش کف‌کنندگی: طی پلیمریزاسیون ترکیبات فعال سطحی تولید می‌شوند و این مواد موجب تثبیت سیستم کلوئیدی کف (هوا- روغن) می‌شوند.

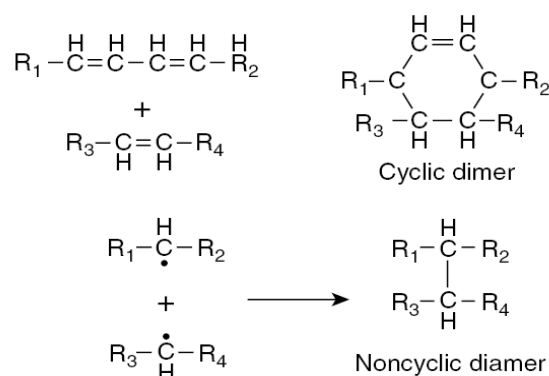


FIGURE 7.5 Polymerization reactions in frying oils.

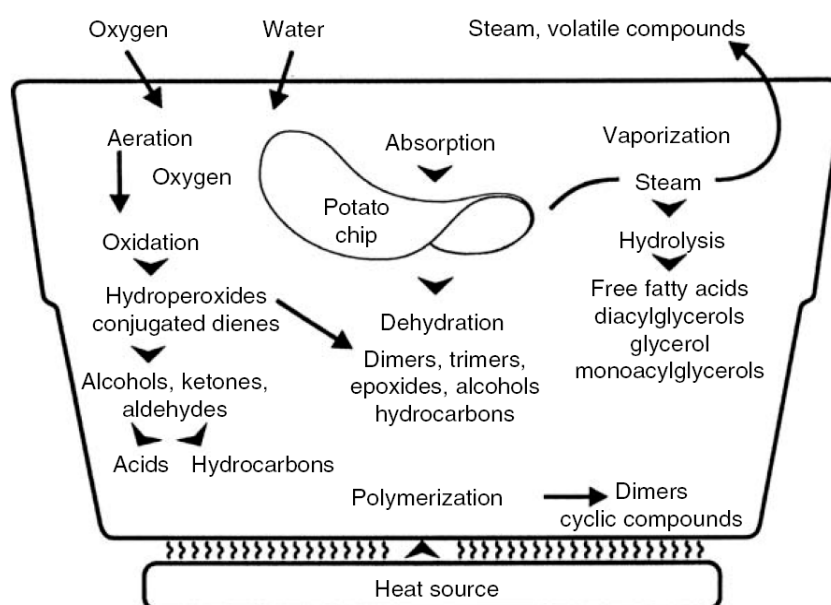


FIGURE 7.1 Physical and chemical reactions that occur during frying.

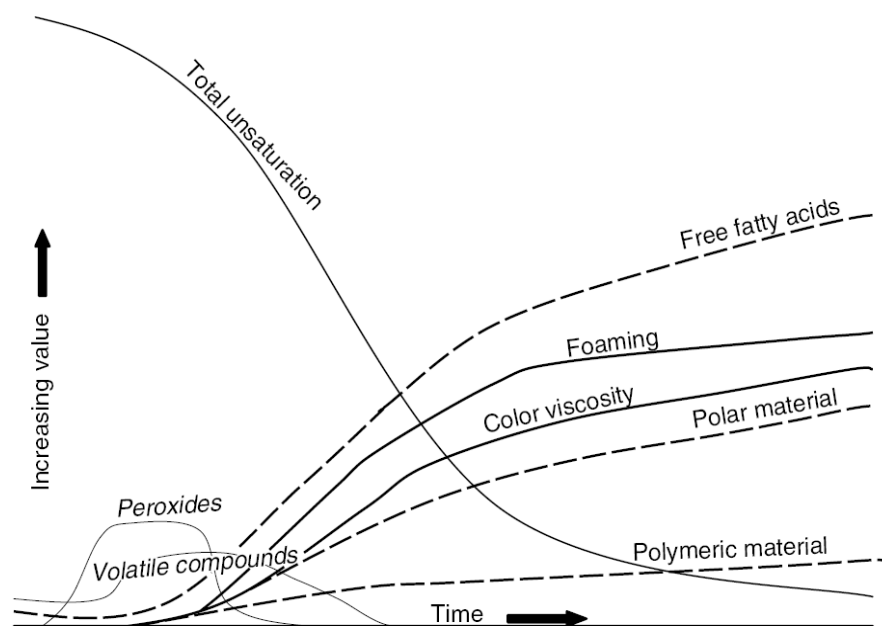


FIGURE 7.2 Formation and degradation of compounds during frying.