

چربی‌ها (لیپیدها)

لیپیدها گروه بزرگی از مواد هستند که در حلال‌های آبی 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 زنجیر کوتاه 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 خشی 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

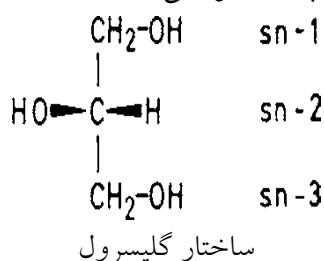
- ۱- لیپیدهای ساده: از دو جزء تشکیل شده‌اند (اسید چرب + الکل)
- ۲- لیپیدهای مرکب: از بیش از دو جزء تشکیل شده‌اند (اسید چرب + الکل + اجزاء غیر چربی)
- ۳- لیپیدهای مشتق شده: از یک جزء تشکیل شده‌اند.

ا- لیپیدهای ساده

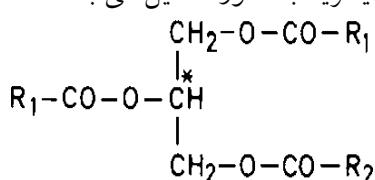
لیپیدهای ساده از دو جزء تشکیل شده‌اند: اسید چرب + الکل

مهمنترین دسته لیپیدهای ساده عبارتند از:

الف- گلیسریدها (لیپیدهای خشی 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 ۶۰-۸۰ 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 اسید چرب+الکل دی ال (مثل اتیلن گلیکول، بوتان دی ال و پروپان دی ال)

د- استرهای استروئیدی: ساختار آن‌ها به صورت : اسید چرب+الکل استرون است.

۲- لیپیدهای مرکب

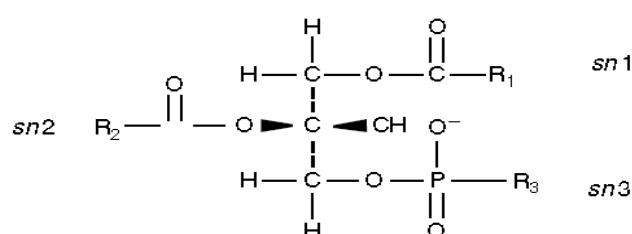
انواع لیپیدهای مرکب عبارتند از:

الف- فسفولیپیدها شامل: گلیسروفسفولیپیدها، اسفینگوفسفولیپیدها و پلاسمولوژن‌ها

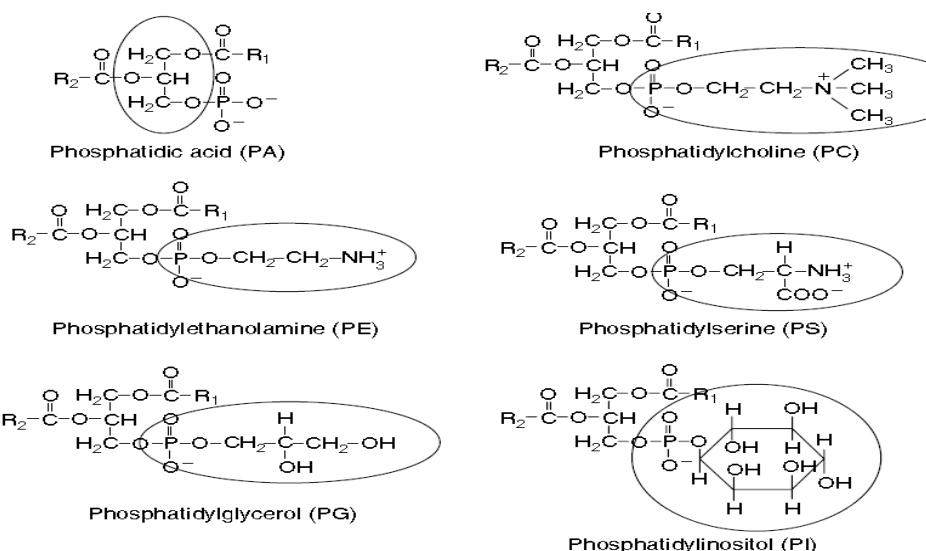
ب- گلیکولیپیدها شامل: گلیسروگلیکولیپیدها و اسفینگوگلیکولیپیدها

الف- فسفولیپیدها

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

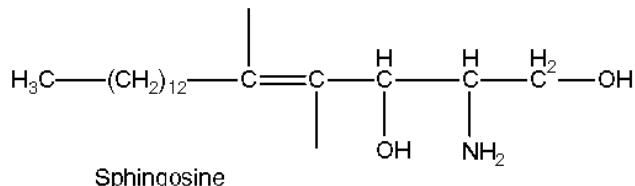


این ترکیبات آمفی پاتیک هستند (دارای بخش قطبی و غیرقطبی) و بنابراین خواص امولسیفاییری خوبی دارند. جهت نامگذاری آن‌ها از فسفاتیدیل+نام الکل استفاده می‌شود. مهمترین آن‌ها عبارتند از:

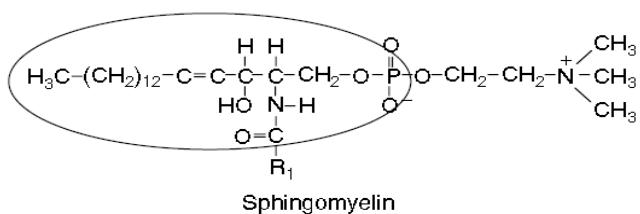


منبع تجاری فسفولیپیدها سویا است. لسیتین (فسفاتیدیل کولین) پرکاربردترین فسفولیپیدها است. اسید چرب اشباع در لسیتین (فسفاتیدیل کولین) اسیدپالمیتیک یا اسیداستئاریک و اسیدچرب غیراشباع آن اسید لینولئیک یا آراشیدونیک است. معمولاً اسید چرب اشباع در موقعیت C1 و اسید چرب غیراشباع در موقعیت C2 قرار می‌گیرند.

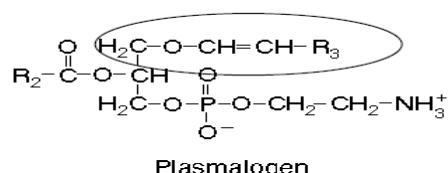
۲- اسفینگوفسفوپلیپیدها: در ساختار خود بجای گلیسرول الكل آmine‌های به نام اسفینگوگوزین دارد.



اسفینگومیلین فراوانترین نوع اسفینگوفسفوپلیپیدها می‌باشد و الكل آن کولین است و در سلول‌های مغز و اعصاب وجود دارد.



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

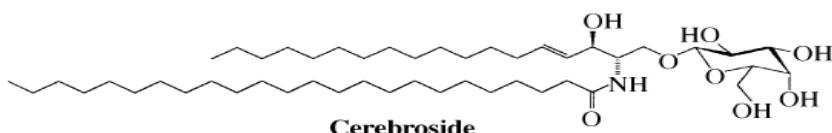


ب- گلیکولپیدها

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

۲- اسفینگو گلیکولپیدها: ساختار آن‌ها شامل: اسفنینگوزین + اسید چرب + قند ساده (گالاکتوز، گلوکز و معمولاً گالاکتوز)

ساده‌ترین ترکیبات این دسته سربروزیدها هستند. اسید چرب شایع در ساختمان سربروزیدها اسید سربرونیک (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- غیرترپنی: شامل گلیسرول، اسفنینگوزین 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 کاروتین

درین 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. اسکوآلن 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. اسکوآلن پیش ساز کلسترول در بدن می‌باشد.

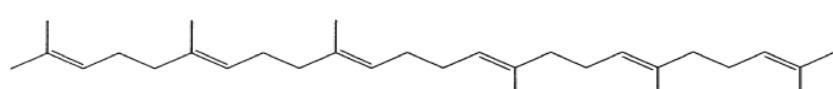
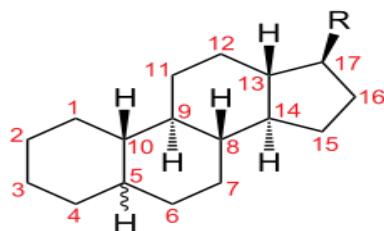


Figure 1.2 Structure of squalene. Copied with permission from Gunstone & Herslof (2000).

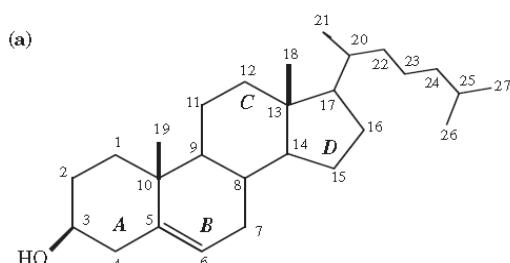
استروئیدها

مهمنترین ترکیبات استروئیدی عبارتند از : ۱- استروولها ۲- هورمون‌های جنسی ۳- اسیدهای صفراوی ساختمان پایه استروئیدها ترکیب هیدروکربوری چهار حلقه‌ای به نام پرهیدروسیکلو پتانوفنانترن 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 استروول‌های 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.

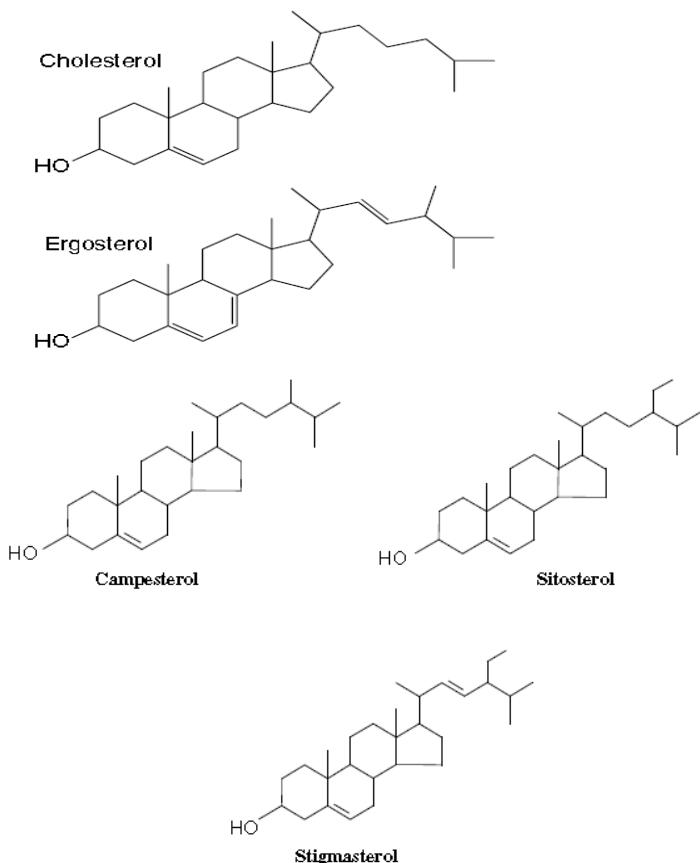


ساختار کلسترول

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

طبقه بندی استروول‌ها

- ۱- زئو استروول‌ها (استروول‌های حیوانی) نظیر کلسترول
- ۲- فیتو استروول‌ها (استروول‌های گیاهی)
- ۳- میکو استروول‌ها (استروول‌های قارچی) نظیر ارگوستروول که پیش ساز ویتامین D₂ است



فراوان‌ترین استروول حیوانی کلسترول است که در بافت‌های حیوانی از اسکوآلن بیوستر 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. استروول حیوانی دیگر لانستروول است (Lanosterol) که این ماده پیش‌ساز کلسترول است.

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

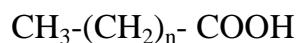
تمام روغن‌های گیاهی دارای ۳-۴ نوع اصلی فیتواستروول هستند و همواره فراوان‌ترین آنها بتا سیتواستروول است. علاوه بر این کامپستروول (Campesterol) و استیگما استروول (Stigmastrol) نیز در روغن گیاهی وجود دارند. این استروول‌ها ساختاری مشابه کلسترول دارند، با این تفاوت که زنجیره جانبی کربن آن‌ها تفاوت دارد (شکل صفحه قبل).

لیپیدهای گیاهی دارای حدود ۰,۹-۱,۵ درصد استروول هستند که سیتواستروول ترکیب اصلی استروولی 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 استروول به کامپستروول برای شناسایی کره کاکائوی تقلیبی استفاده می‌شود زیرا عدد حاصله مربوط به کره کاکائو تقلیبی 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 استرات استرول‌ها روشی مطلوب جهت تفکیک استرول‌های گیاهی از جانوری است. استرات فیتواسترول‌ها دارای نقطه ذوب بیشتری (136°C - 137°C) نسبت به استرات 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 ارگوسترول 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 می‌توانند چربی‌های فراوانی با خصوصیات کاملاً متفاوت به وجود آورند. 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 گردد (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 اسیدپتا دکانوئیک اسید(0:15) و هپتا دکانوئیک 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

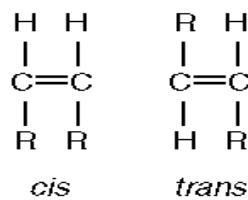
مکانی) مانند اسید اولئیک (۹:۱۸) و اسید واکسینیک (۱۱:۱۸)

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 (ایزومرها 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 الائیدیک (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 رایج ترند. 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 (15, 12, 9)۱۸:۳ 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 الائیدیک بصورت (tr9)۱۸:۱ مشخص می‌گردد.

تقسیم بندی 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 $\omega_6:2$ 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:

C22:1 (13)، اسید اروسیک (13)

۲- اسیدهای چرب امگا شش (ω_6): پیوند دوگانه به اندازه شش کربن از گروه متیل انتهایی فاصله دارد مانند: اسید لینولئیک (12)، ۱۸:۲ (۹، ۱۲)، اسید آراسیدونیک (14)، ۲۰:۴ (۵، ۸، ۱۱، ۱۴)، اسید گاما لینولئیک (12)، ۱۸:۳ (6,9,12)

۳- اسیدهای چرب امگا سه (ω_3): مانند اسید آلفالینولئیک (15)، ۱۸:۳ (9، 12، 15) و DHA: 22:6 (4، 7، 10، 13، 16، 19)

و EPA: 20:5 (5، 8، 11، 14، 17) ایکوزاپتانوئیک اسید

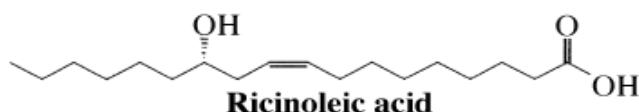
چنانچه شماره‌گذاری از طرف کربوکسیل صورت بگیرد (روش متداول) در این حالت قبل از مشخص کردن محل پیوند دوگانه به جای ω (امگا) از حرف Δ (دلتا) استفاده می‌شود.

تقسیم بندهای دیگر اسیدهای چرب که از نظر تغذیه‌ای حائز اهمیت است تقسیم آنها به اسیدهای چرب اساسی (ضروری) و غیر اساسی است. اسیدهای چرب اساسی آنها بی‌هستند که علی‌رغم نقش بیولوژیکی مهم خود، بدن انسان قادر به ساخت آنها نیست و باید از طریق غذا وارد بدن شوند. اسیدهای چرب 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) ۱۸:۱ (12OH) رایج ترین هیدروکسی بوده و ۹۰٪ اسید چرب روغن چرب کرچک را تشکیل می‌دهد. وجود OH موجب توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی و ویسکوزیته بالا در روغن‌های حاوی اسید رسینولئیک می‌گردد.

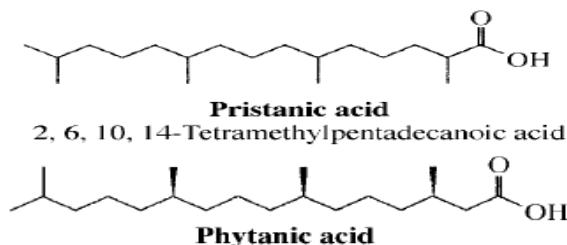


اسیدهای چرب انشعابی

مهتمرین اسیدهای چرب انشعابی شامل موارد زیر هستند:

اسید پریستائیک (۲، ۶، ۱۰ و ۱۴ ترا متیل پتنا دکانوئیک اسید) (CH₃)₂CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂COOH و

اسید فیتانیک (۳، ۷، ۱۱ و ۱۵ ترا متیل هگزا دکانوئیک اسید) (3,7,11,15 CH₃) 16:0 که در چربی شیر شناسایی شده‌اند.



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 شیرنشوارکنندگان 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 ۱/۴ مجموع اسیدهای چرب غیر اشباع آن به شکل ترانس (مشخصاً به صورت اسید الائیدیک) 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 ۴-۱۰ کربنی اشباع می‌باشد. اسید چرب اصلی شیر به ترتیب پالمیتیک، اوئلیک و استئاریک است.

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

۱- اسید چرب‌های ۱۸ کربنی بیش از ۷۰٪ اسید چرب آنها را تشکیل می‌دهند.

۲- دارای مقادیر بالایی اسید چرب اشباع هستند.

۳- اسیدهای چرب اوئلیک، 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 ۱۶-۱۲ کربنی) هستند.

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

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

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

۲- روغن‌های گیاهی: روغن‌های گیاهی عمدتاً از دانه‌های روغنی بدست می‌آیند. بر اساس ترکیب اسید چرب آن-ها 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 لینولنیک: شامل روغن‌های پنبه دانه، ذرت، آفتابگردان، بادام زمینی، پالم، زیتون، کنجد، گلنگ. 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 ایده‌آل ترین روغن سالاد و سس مايونز می‌باشد. در عین حال یکی از روغن‌های مناسب برای سرخ کردن است (به دلیل نقطه دود بالا). روغن گلنگ بالاترین غیر اشباعیت را در بین تمام روغن‌های تجاری دارد. حدوداً 78% اسید لینولنیک 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 سکته 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.

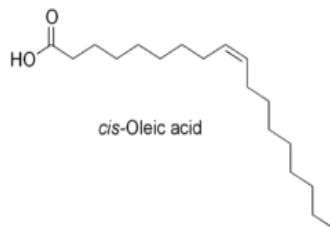
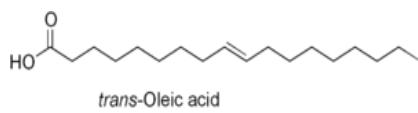
۴- گروه کره‌های نباتی: مانند کره کاکائو بسیار اشباع شده است. اسید چرب اصلی آن‌ها از اسیداستئاریک، پالمیتیک و اولئیک تشکیل شده است.

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

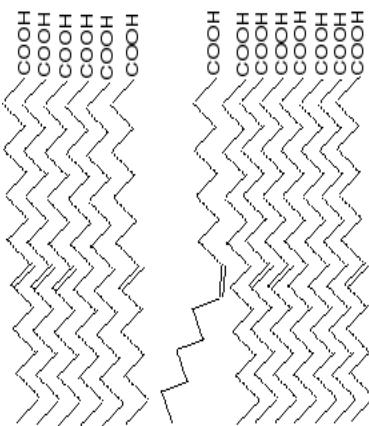
اسیدهای چرب آمادگی زیادی دارند که از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی میان گروه‌های کربوکسیل خود به یکدیگر متصل شوند و تشکیل ملکول‌های دوتایی (دیمر) بدهند. اسیدهای چرب در شبکه کریستالی به صورت ملکولهای دوتایی قرار گرفته‌اند و پایداری شبکه از طریق پیوندهای هیدروفوبی که میان زنجیره‌های کربنی آن‌ها بوجود می‌آید، 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 (۵۴/۵ درجه) و اسید پالمیتیک (C16) ۶۲/۹ درجه سانتیگراد می‌باشد.

محاسبات مربوط به مقدار انرژی زنجیره کربنی اسید های چرب نشان می دهد 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 افروده 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 و نقطه ذوب اسید الایدیک (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 افروده 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 دسنوتیک 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 الایدیک) نیز بیشتر است.



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

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

در ملکول اسید چرب، قسمت کربوکسیل آب دوست و زنجیره کربنی آب گریز است. اسید بوتیریک به دلیل داشتن زنجیره کربنی کوتاه کاملا در آب محلول می‌باشد. اسیدهای حاوی ۶، ۸ و ۱۰ کربن کم محلول هستند از ۱۲ کربن بیشتر در آب نامحلول می‌باشند. با افزایش تعداد پیوند دوگانه سیس، حلایت اسیدهای چرب افزایش می‌یابد.

خصوصیات شیمیایی اسیدهای چرب

مهمنترین خصوصیت شیمیایی اسیدهای چرب آمادگی آن‌ها برای ترکیب با هیدروژن و اکسیژن در ناحیه پیوند دوگانه است. اضافه شدن هیدروژن به پیوند دوگانه اساس صنعت هیدروژناتیون (soften کردن) Hydrogenation روغنهای را تشکیل می‌دهد. این عمل که در حضور یک کاتالیزور فلزی صورت می‌گیرد سبب اشباع شدن پیوند دوگانه می‌شود که در عین حال تعدادی از پیوندهای دوگانه از حالت سیس به ترانس تغییر می‌کنند. هر دو این

تغییرات موجب می‌شوند که نقطه ذوب روغن افزایش یابد. در اثر هیدروژناسیون روغن‌ها همچنین عمل تغییر محل پیوند دو گانه صورت می‌گیرد و بخشنی 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 آلثیدها، 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 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 IBr در یک حلال بی اثر (نظیر اسیداستیک گلاسیال) انجام می‌گیرد و متعاقب آن، IBr اضافی در حضور تیوسولفات تیتر شده و درجه غیر اشباعی اسید چرب تعیین می‌گردد.

آسیل گلیسرول‌ها

آسیل گلیسرول‌ها شامل مونو، دی و تری استر گلیسرول 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 استر اسیدهای 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 پالمیتواولئو استشارین 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-spo، sn-sop، sn-ops، sn-psp، sn-pos، sn-osp، sn-psp می‌باشد که از قرار گرفتن اسیدهای چرب در محل ۳ گانه گلیسرول حاصل شده‌اند.

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 (مخلف 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 می‌باشد (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 اسید چرب 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 می‌باشد. در واقع کریستال‌های چربی یک شبکه سه بعدی تشکیل می‌دهند که در آن قسمت جامد بخش مایع را در بر می‌گیرد. 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 خوارکی 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 گلوتوئی 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 مولکول تری گلیسرید است. به عنوان مثال اگر دو تری گلیسرید (Sn-pso ، Sn-pos) را در نظر بگیریم نقطه ذوب اولی برابر با $18/2$ و دومی $26/3$ 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 پریم (β').

دلیل حالت پلی مورفیسم الگوی متفاوت تراکم زنجیره‌های ملکولی چربی است و بلورهای حاصل دارای پایداری و نقطه ذوب متفاوتی می‌باشند. وقتی چربی دریک 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 بتاپریم 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 نظمی وجود ندارد.

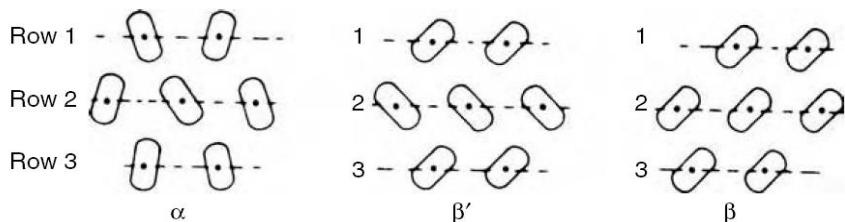


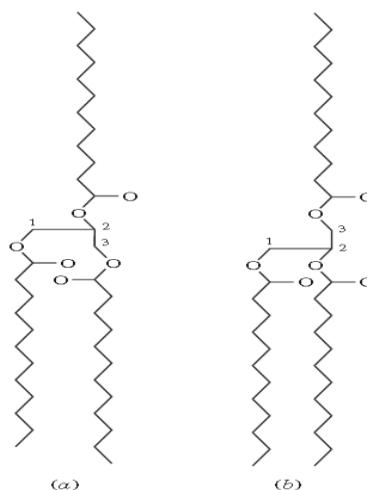
FIGURE 2.9 Cross-sectional structures of long-chain compounds. (From Lutton, 1972.)

به طور طبیعی تغییر شکل کریستال‌ها (تحت شرایط طبیعی) عمده‌ای 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 اناتیوتروپیسم 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 بتاپریم فرم دیاپازونی دارند.



دو نوع کونفورماسیون تری آسیل گلیسرول در کریستال a : فرم دیاپازون 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 sus (S اشباع و U غیراشباع) در این حالت کریستال بتا گلیسرید در انواع نامتقارن (که به صورت ssu یا uss است) فرم کریستالی بتا پریم فرم پایدار می باشد.

فرم بتا معمولاً به صورتی کریستال می شود که طول گلیسرید حدوداً دو برابر زنجیره ای اسید چرب 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 حدوداً سه برابر طول زنجیره ای اسید چرب موجود در ساختار آن است که این نوع کریستال‌های نوع β_3 نقطه ذوب بالاتری نسبت به کریستال‌های دیگر دارد.

چربیهای گیاهی اکثراً دارای فرم کریستالی بتا هستند مثل آفتتابگردان، ذرت، نارگیل، روغن سویای هیدروژنه شده و هسته‌ی پالم اما در برخی روغن‌های گیاهی مثل پنبه دانه، روغن پیوهی گاو، کلزا، کره و روغن ماهی کریستال‌های بتاپریم رایج است. یکی از عوامل مهم و تعیین کننده رفتار کریستالی چربی، نوع ترکیب اسید چرب 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 اسید چرب مختلط باشد بیشتر کریستال‌های حاصله از نوع بتاپریم هستند. مشخص شده است که روغن‌های دارای کریستال بتا دارای مقدار اسید پالمیتیک کمتری هستند ولی انواع تشکیل دهنده کریستال بتاپریم حداقل دو برابر انواع تشکیل دهنده کریستال‌های بتا، دارای پالمیتیک اسید هستند. استثنای این زمینه روغن کلزا است که با اینکه اسید پالمیتیک کمی دارد فرم کریستالی غالب آن از نوع بتاپریم است که دلیل آن بالا بودن میزان اسیداروسیک است. در نوع اصلاح شده ای روغن کلزا (کانولا) هم اسید پالمیتیک و هم اسیداروسیک آن کم است و بنابراین کریستال حاصله از نوع بتا است.

در هنگام تهیه مارگارین فرآیند باید به گونه‌ای هدایت شود که کریستال‌های حاصله تقریباً همگی در فرم بتاپریم باشند. اگر این وضعیت بوجود آید، مارگارین حاصله نقطه ذوب، محدوده ذوب و پلاستیسیته مناسبی خواهد

دادشت 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 ۱ و ۳ دی استو پالمیتین) به طور استثنایی تری گلیسرید عمدتاً در فرم آلفا متتمرکز می‌شود. این گونه تری گلیسریدها می‌توانند ۳۰۰-۲۰۰ 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 ۱۰-۳۵ 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 کره‌ی کاکائو است که دارای خصوصیات ذوبی خاص و کم نظیری است به طوری که این ماده در دمای اتفاق سفت و شکننده است اما به محض قرار گرفتن در دهان به سرعت ذوب می‌شود. بر عکس، پیه‌گاو با وجود اینکه در دمای معمولی از کره‌کاکائو نرم‌تر است ولی در دهان خوب ذوب نمی‌شود و اصطلاحاً می‌ماسد. این دو نوع چربی از نظر اسیدهای چرب اشباع و غیر اشباع شبه است - های زیادی به هم دارند اما در کره‌کاکائو بیش از ۸۰٪ تری گلیسریدهای موجود به فرم SUS هستند. این تری گلیسریدها در حالی که در درجه حرارت عادی جامد هستند اما در دامنه حرارتی محدود و زیر گرمای دهان سریعاً ذوب می‌شوند. در حالی که برخلاف کره‌کاکائو، تری گلیسریدهای تشکیل دهنده‌ی پیه‌ی 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 افتد 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 اسید چرب و گلیسرول و آزاد شدن اسید چرب (FFA) گفته می‌شود. این واکنش در گسترش طعم پتیر 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 می‌شود.

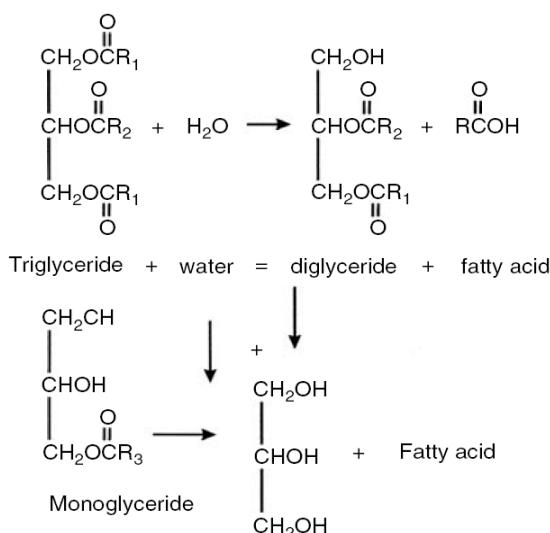


FIGURE 7.3 Hydrolysis reactions in frying oils.

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 متتصاعد شده و قابل روئیت نیز باشند.

اندیس اسیدی: اندیس اسیدی عبارت است از میلی گرم پtas مصرفی (koH) برای ختنی کردن اسیدهای چرب آزاد در یک گرم روغن در دمای اتاق.

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

علاوه بر آنزیم لیپاز عملیات هیدرولیز روغن می‌تواند توسط اسید (سنس مایونز که در آن از سرکه یا اسید استیک و روغن وجود دارد) یا توسط قلیا (در فرمولاسیون بیسکویت هم بی‌کربنات آمونیوم و هم روغن وجود دارد که تری گلیسریدها می‌توانند بشکنند) صورت گیرد.

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

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 تسريع واکنش‌های قهقهه 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

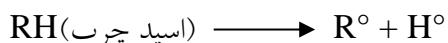
۱- اتواکسیداسیون

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 اشبعیت، آرایش فضایی اسیدچرب، محل قرار گرفتن اسیدچرب غیراشباع در مولکول تری گلیسرید و حضور و فعالیت آنتی اکسیدان‌ها و پراکسیدانها نیز بر سرعت اکسیدان مؤثر است.

مکانیسم اتواکسیداسیون

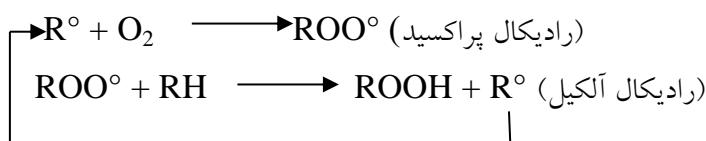
اتواکسیداسیون اسیدهای چرب شامل ۴ مرحله است: آغاز، انتشار، مرحله شکستن هیدروپراکسیدها و مرحله پایانی

۱- مرحله آغاز :



R° : رادیکال اسید چرب

۲- مرحله انتشار :



$ROOH$: هیدروپراکسید RH : اسید چرب

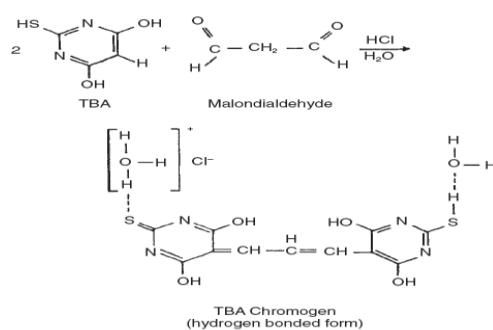
رادیکال پراکسید تشکیل شده به شدت ناپایدار است و بنابراین به یک اسید چرب غیر اشباع دیگر حمله کرده و هیدروژن آن را آزاد می‌کند و هیدروپراکسید تشکیل می‌دهد. در این مرحله هم پراکسید، هم هیدروپراکسید و رادیکال اسید چرب تولید می‌شود. هیدروپراکسید محصول اولیه اتوکسیداسیون چربی است. مرحله انتشار شامل یک سلسله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

۳- مرحله شکستن هیدروپراکسیدها :



RO° : رادیکال آلكوکسی

هیدروپراکسیدها محصولات اولیه‌ی حاصل از اکسیداسیون چربی‌ها هستند اما در طعم بد حاصل از اکسیداسیون نقشی ندارند. در اثر شکستن هیدروپراکسیدها (مرحله‌ی ۳) ترکیبات کربونیلی بویژه آلدئیدها به وجود می‌آیند که آستانه طعمی پایینی دارند و موجب بدطعمی می‌شوند. علاوه برآلدھیدها، ستون‌ها، الکل‌ها، الکن‌ها و آلکان‌ها نیز در طی اکسیداسیون بوجود می‌آیند که این محصولات، محصولات ثانویه اکسیداسیون به شمار می‌روند. آلدھیدها فرار به دلیل آستانه‌ی طعمی بسیار پایین از اهمیت بیشتری برخوردار هستند و عامل بدطعمی روغن‌ها نیز در طی اکسیداسیون حاصل از اسید لینولنیک دارای طعم تندتر و نامطلوب‌تری هستند. یکی از آلدھیدهای مهم که در اثر اتوکسیداسیون اسیدهای چرب با سه یا تعداد بیشتری پیوند دوگانه تشکیل می‌شود، مالون آلدئید است که به عنوان شاخصی در اکسیداسیون روغن‌ها به کار می‌رود. این ترکیب می‌تواند 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 می‌دهد. اندیس تیوباربیتوریک (TBARS) عبارت است از میلی گرم مالون آلدئید موجود در ۱۰۰ گرم روغن که این شاخص در واقع نشان دهنده‌ی پیشرفت اکسیداسیون است.



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

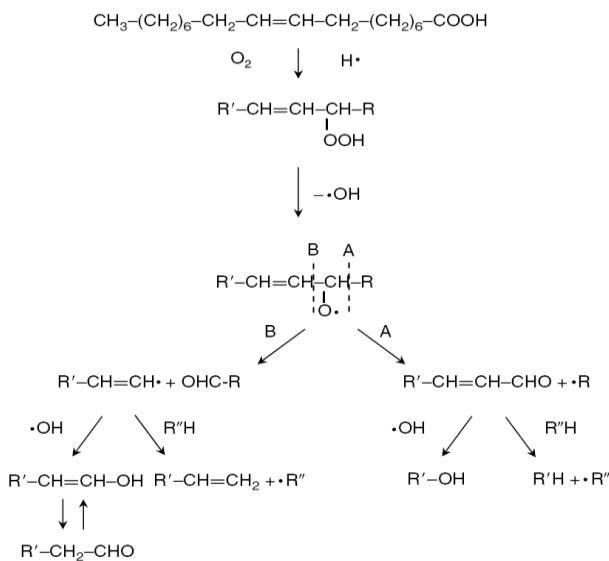


FIGURE 11.5 Decomposition of hydroperoxides to produce volatile compounds.

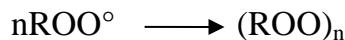
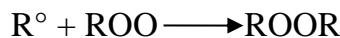
اندیس پراکسید عبارت است از مقدار میلی مول پراکسید موجود در یک کیلوگرم روغن. پراکسیدها می‌توانند از KI ید آزاد کنند. مقدار ید آزاد شده از محلول KI توسط محلول استاندارد تیوسولفات سدیم تیتر می‌شود. توسط اندیس پراکسید می‌توان میزان محصولات اولیه اکسیداسیون را تعیین کرد و توسط اندیس تیوباربیتوریک می‌توان پیشرفت اکسیداسیون را تعیین کرد.

یکی از فرآیندهایی که در صنعت در تصفیه‌ی روغن انجام می‌شود فرایند بی بو کردن است که در طی آن آلدئیدهای فرار از داخل روغن خارج می‌شود، اما آلدئیدهای غیرفرار نمی‌توانند از روغن خارج شوند بنابراین باعث کاهش پایداری روغن می‌شوند. برای اندازه گیری آلدئیدهای غیرفرار از معروف آنیزیدین استفاده می‌شود که با آلدئیدهای غیرفرار واکنش می‌دهد و جذب آن در ۳۵۰ nm خوانده می‌شود و عدد حاصل نام عدد آنیزیدین نامیده می‌شود. اندیس مورد استفاده دیگر به نام اندیس توتوكس است:

$$(اندیس پراکسید \times 2) + عدد آنیزیدین = توتوكس$$

۴- مرحله‌ی پایانی

در این مرحله رادیکال‌ها با هم ترکیب می‌شوند و ترکیبات غیر فعال تولید می‌شود.



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

۱- مرحله‌ی الفا (اکسیداسیون کند) induction period در این مرحله اکسیژن کمی جذب روغن می‌شود و میزان تشکیل پراکسیدها و هیدروپراکسیدها بسیار کم است. مدت زمان مرحله‌ی الفا بستگی به نوع اسیدچرب دارد به طوری که هرچه غیراشباعیت بیشتر باشد مرحله‌ی الفا 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 می‌یابد.

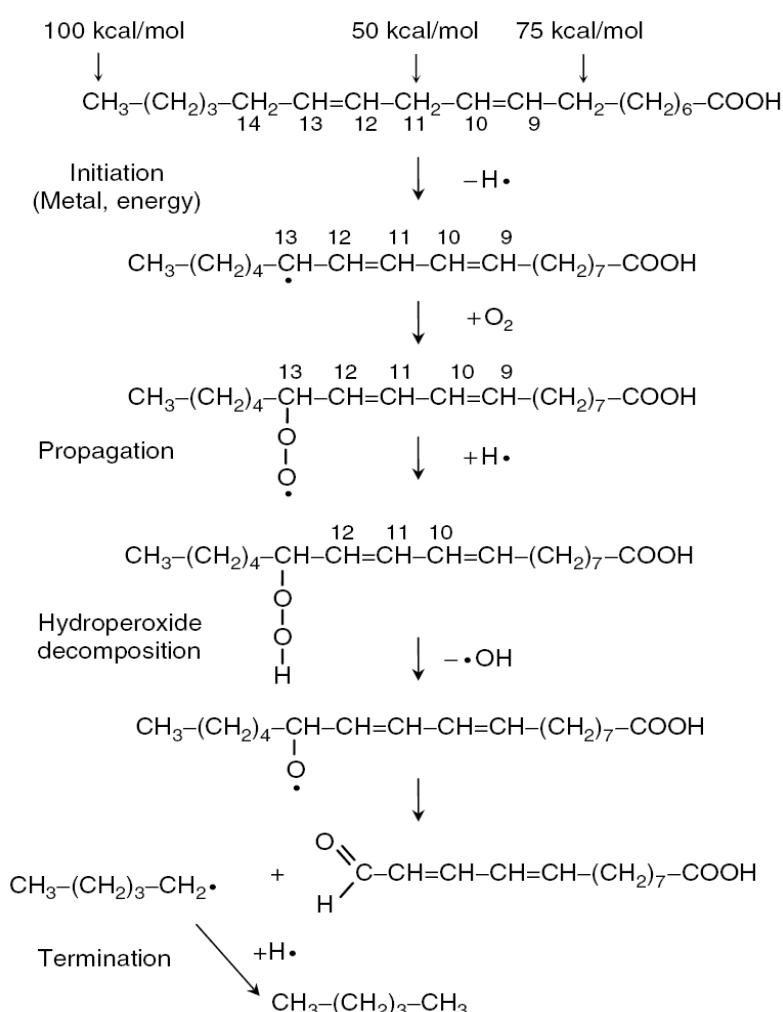


FIGURE 11.3 Mechanisms of triplet oxygen oxidation with linoleic acid.

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. جداشدن هیدروژن از کربنی که مجاور کربن دارای پیوند دوگانه است به انرژی کمتری نیاز دارد. دلیل این امر این است که این 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.

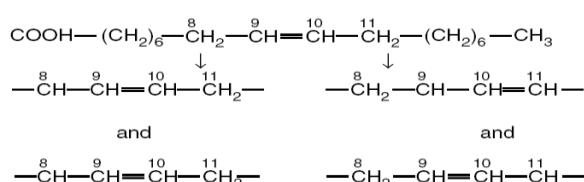
در اسیداولئیک هیدروژن می‌تواند از کربن شماره‌ی ۸ یا ۱۱ جدا شود. در اسیدهای چرب با تعداد بیشتر از یک بند دوگانه نظیر اسیدلینولئیک گروه متیل کربن شماره‌ی ۱۱ و در اسیدلینولنیک کربن ۱۱ و ۱۴ ضعیف‌ترین پیوندها را دارند، چون در واقع این کربن‌ها بین دو پیوند دوگانه قرار گرفته‌اند و توسط رزونانس این دو پیوند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

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

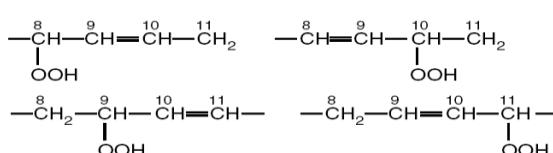
ترکیب	انرژی لازم (KCal / mol)
$\text{H} - \text{CH} = \text{CH}_2$	۱۰۳
$\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	۱۰۰
$\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	۸۵
$\text{H} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ CH_3	۷۷
$- \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} -$ H	۶۵
$\text{H} - \text{OO} - \text{R}$	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) دونوع هیدروپراکسید در اسیدلینولئیک (۱۱، ۹، ۱۳ هیدروپراکسید) و ۶ نوع هیدروپراکسید در اسیدلینولنیک می‌شود (۱۲، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۴، ۱۶ هیدروپراکسید). در طی رزونانس، هیدروپراکسیدهایی با سیستم مزوج و پیونددوگانه‌ی 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.

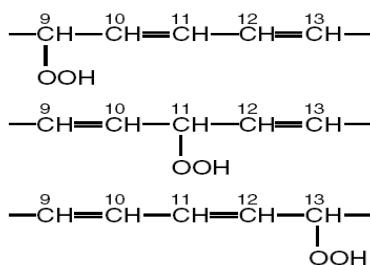
اتواکسیداسیون اسید اولئیک:



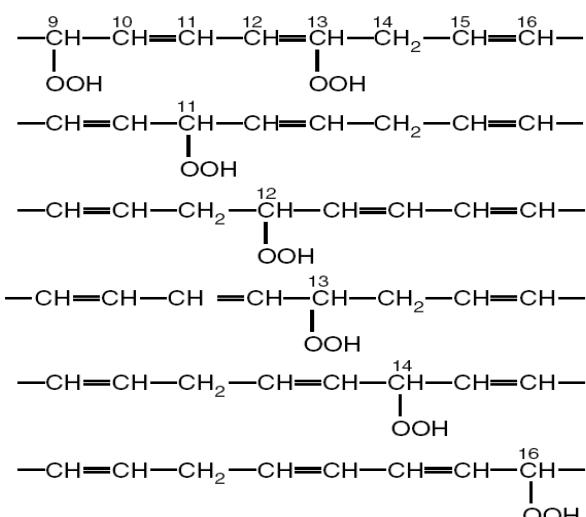
This leads to the formation of four isomeric hydroperoxides:



در مورد اسید لینولئیک سه هیدروپراکسید ایجاد شده عبارتند:



در مورد اسید لینولنیک 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 9-Hydroperoxy-10-ene	Octanal
	8	8-Hydroperoxy-9-ene 10-Hydroperoxy-8-ene	2-Decenal 2-Undecenal Nonanal
Linoleic	11	13-Hydroperoxy-9,11-diene 11-Hydroperoxy-9,12-diene 9-Hydroperoxy-10,12-diene	Hexanal 2-Octenal 2,4-Decadienal
	14	16-Hydroperoxy-9,12,14-triene 14-Hydroperoxy-9,12,15-triene 12-Hydroperoxy-9,13,15-triene	Propanal 2-Pentenal 2,4-Heptadienal
	11	13-Hydroperoxy-9,11,15-triene 11-Hydroperoxy-9,12,15-triene 9-Hydroperoxy-10,12,15-triene	3-Hexenal 2,5-Octadienal 2,4,7-Decatrienal
Arachidonic	13	15-Hydroperoxy-5,8,11,13-tetraene 13-Hydroperoxy-5,8,11,14-tetraene 11-Hydroperoxy-5,8,12,14-tetraene	Hexanal 2-Octenal 2,4-Decadienal
	10	12-Hydroperoxy-5,8,10,14-tetraene 10-Hydroperoxy-5,8,11,14-tetraene 8-Hydroperoxy-5,9,11,14-tetraene	3-Nonenal 2,5-Undecadienal 2,4,7-Tridecatrienal
	7	9-Hydroperoxy-5,7,11,14-tetraene 7-Hydroperoxy-5,8,11,14-tetraene 5-Hydroperoxy-6,8,11,14-tetraene	3,6-Dodecadienal 2,5,8-Tetradecatrienal 2,4,7,10-Hexadecatetraenal

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

عوامل موثر بر اکسیداسیون

عوامل تشدید کننده‌ی اتواکسیدان را اصطلاحاً پراکسیدان peroxidan می‌گویند که مهم‌ترین آنها عبارتند از:

۱- درجه‌ی حرارت: Q_{10} برای واکنش‌های اتواکسیداسیون برابر ۲ است. مشخص شده که افزایش دما هم سرعت تولید رادیکال‌های آزاد و هم سرعت شکسته شدن آن‌ها را افزایش می‌دهد و همچنین افزایش دما موجب کاهش دوره‌ی القا می‌شود.

۲- نور: نور انرژی لازم برای افزایش سرعت واکنش اتواکسیدان را فراهم می‌کند. هرچه طول موج نورکمتر باشد انرژی آن بالاتر است بنابراین سرعت اتواکسیداسیون افزایش پیدا می‌کند به طوری که نوراولتراویولت UV نسبت به نورمرئی 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 40% به دلیل اثر پوشش دهنده‌گی آب سرعت واکنش کاهش می‌یابد. در واتر اکتیویته 70% به دلیل افزایش فعالیت کاتالیزورها مجدد سرعت واکنش افزایش می‌یابد و در واتراکتیویته‌ی بالاتر از 70% به دلیل کاهش غلظت کاتالیزورها سرعت واکنش کم می‌شود.

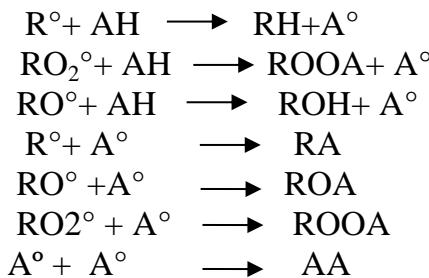
۴- کاتالیزورها: یون‌های فلزی سنگین مثل آهن، مس، کبات و نیکل کاتالیزورهای قوی در اکسیداسیون چربی‌ها هستند و نقش آنها شکستن هیدروپراکسیدها به رادیکال‌های آزاد است در نتیجه واکنش‌های زنجیری اتواکسیداسیون را تسريع می‌کنند. بنابراین یون‌های فلزی سنگین فقط در صورتی باعث اتواکسیداسیون اسیدهای چرب غیراشباع می‌شوند که هیدروپراکسید در محیط وجود داشته باشد. مهمترین فلزات سنگین عبارتند از آهن، مس، کبات، و نیکل. این یون‌های فلزی می‌توانند از مواد خام، تجهیزات فرآوری یا تجهیزات بسته بندی وارد روغن شوند. در مواد خام آنزیم‌های 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 می‌شود در حالی‌که در موقعیت ۱ و ۳ سرعت اتواکسیداسیون بالاست. علاوه بر این اسیدهای چرب آزاد نسبت به اسیدهای چرب استری شده درساختمان 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 می‌شوند و به همین دلیل کارتوئیدها که دارای ۷ بند دوگانه نوع مزدوج اند سرعت اکسیداسیون بالاتری دارند.

۷- آنتی اکسیدان‌ها : آنتی اکسیدان‌ها ترکیباتی هستند که از سرعت واکنش اکسیداسیون می‌کاهند. 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 دوره‌ی اکسیداسیون کند و قطع واکنش‌های زنجیره‌ای اکسیداسیون می‌شود. رادیکال آنتی اکسیدان A° در غلظت پایین قادر به حمله به اسیدچرب نمی‌باشد و در اثر اکسیداسیون بیشتر به کینون تبدیل می‌شود.



آنتی اکسیدانهایی که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند 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 برخوردار باشد :

سمی نباشد، در طی دوره‌ی نگهداری روغن باید خاصیت آنتی اکسیدانی خودش را حفظ کند، نباید به صورت پراکسیدان در بیاید. آنتی اکسیدان‌ها دارای حلقه‌ی فنولی هستند در نتیجه دارای خاصیت روزنانس هستند. بنابراین کمبود هیدروژن از دست داده شده می‌تواند به راحتی بین موقعیت‌های مختلف در ساختار فنولی توزیع شود در نتیجه این ترکیبات نمی‌توانند 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 اکسیدان‌های طبیعی بیشتری هستند و پایداری بالاتری دارند. مهمترین آنتی اکسیدان‌های طبیعی عبارتند از:

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

دلتا > گاما > بتا > آلفا

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 آنتی اکسیدانی خود را حفظ می‌کنند.

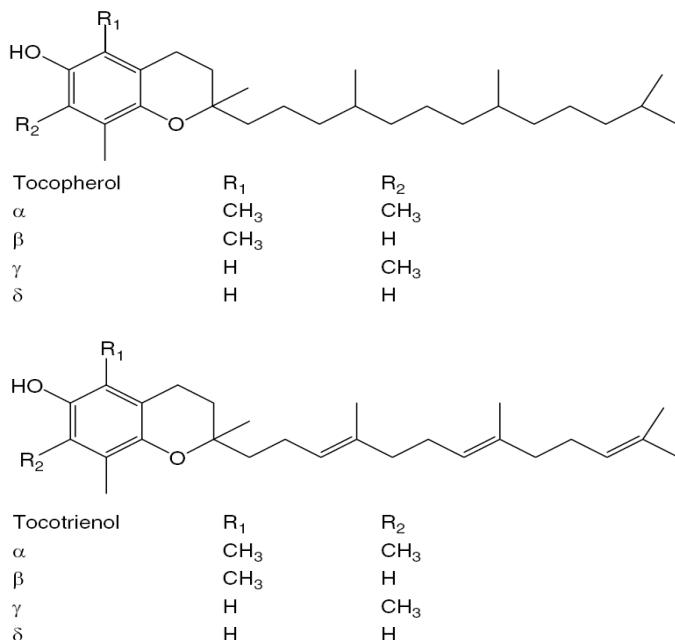
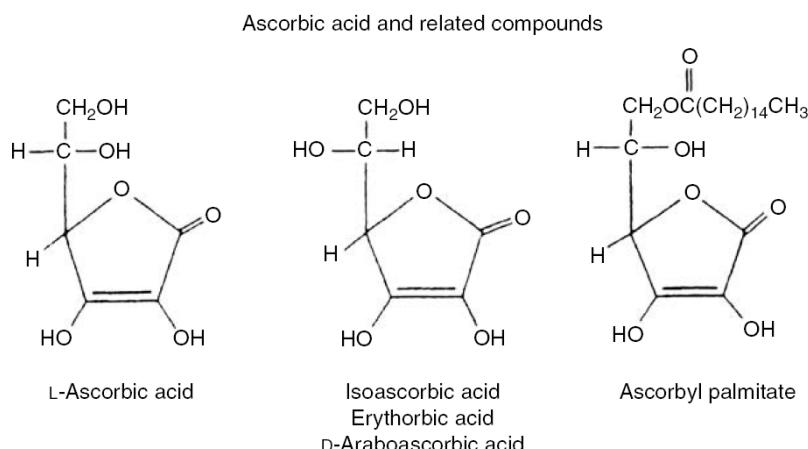
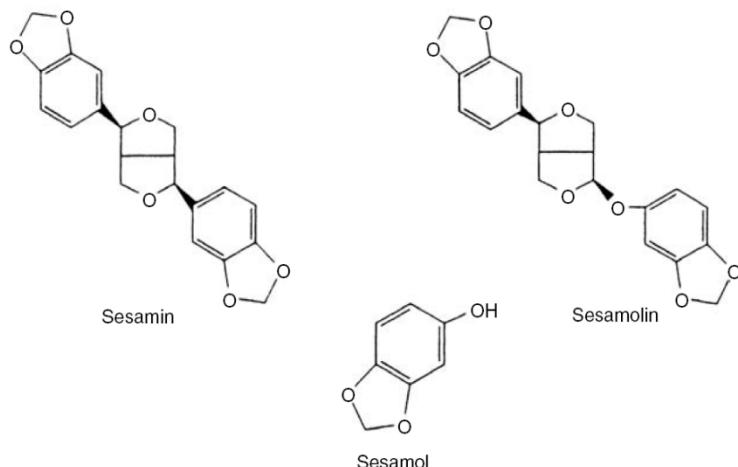


FIGURE 1.31 Structures of some vitamin E compounds.

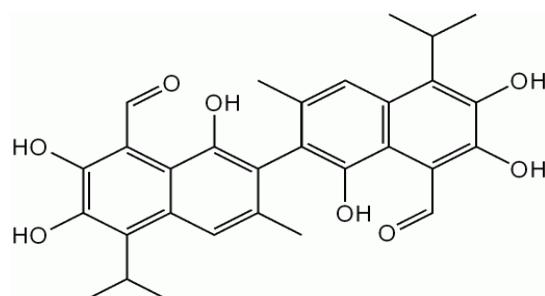
۲- اسید آسکوربیک (ویتامین C): اسید آسکوربیک به تنها یک محلول در روغن نیست و غالباً از استرهای پالمیتات اسید آسکوربیک در روغن استفاده می‌شود. اسید آسکوربیک مهمترین گیرنده‌ی اکسیژن است (مهمنترین مکانیسم) علاوه بر این می‌تواند به عنوان گیرنده‌ی یون‌های فلزی (چلاته کننده) عمل کند. علاوه بر این اسید آسکوربیک قادر است که به رادیکال اسید چرب 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.



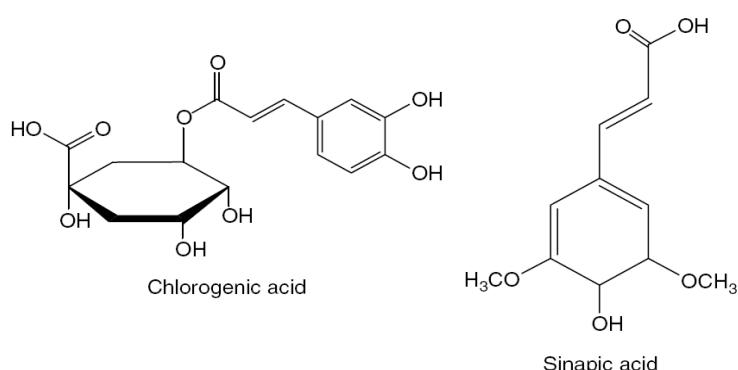
۳- سزامول: یک آنتی اکسیدان فنولی است که در روغن کنجد یافت می‌شود و قدرت آن از توکوفرول‌ها نیز بیشتر است. این ترکیب از سزامولین و سزامین به وجود می‌آید. سزامول یا سزامولین در حضور اسید کلریدریک قوی و فوروفورال رنگ قرمز گیلاسی ایجاد می‌نماید که شاخصی در شناسایی روغن کنجد است.

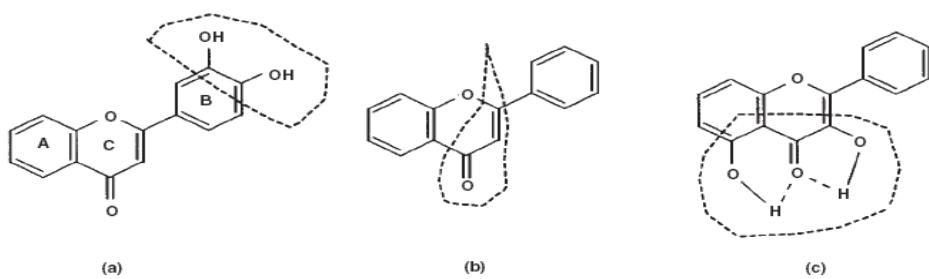


۴- گوسپیول : یک آنتی اکسیدان فنولی است که در روغن پنبه دانه شناسایی شده است اما دارای اثر سمی بر انسان است و باید حتما از روغن حذف شود این ترکیب دربخش تصفیه‌ی قلیایی از روغن حذف می‌شود.

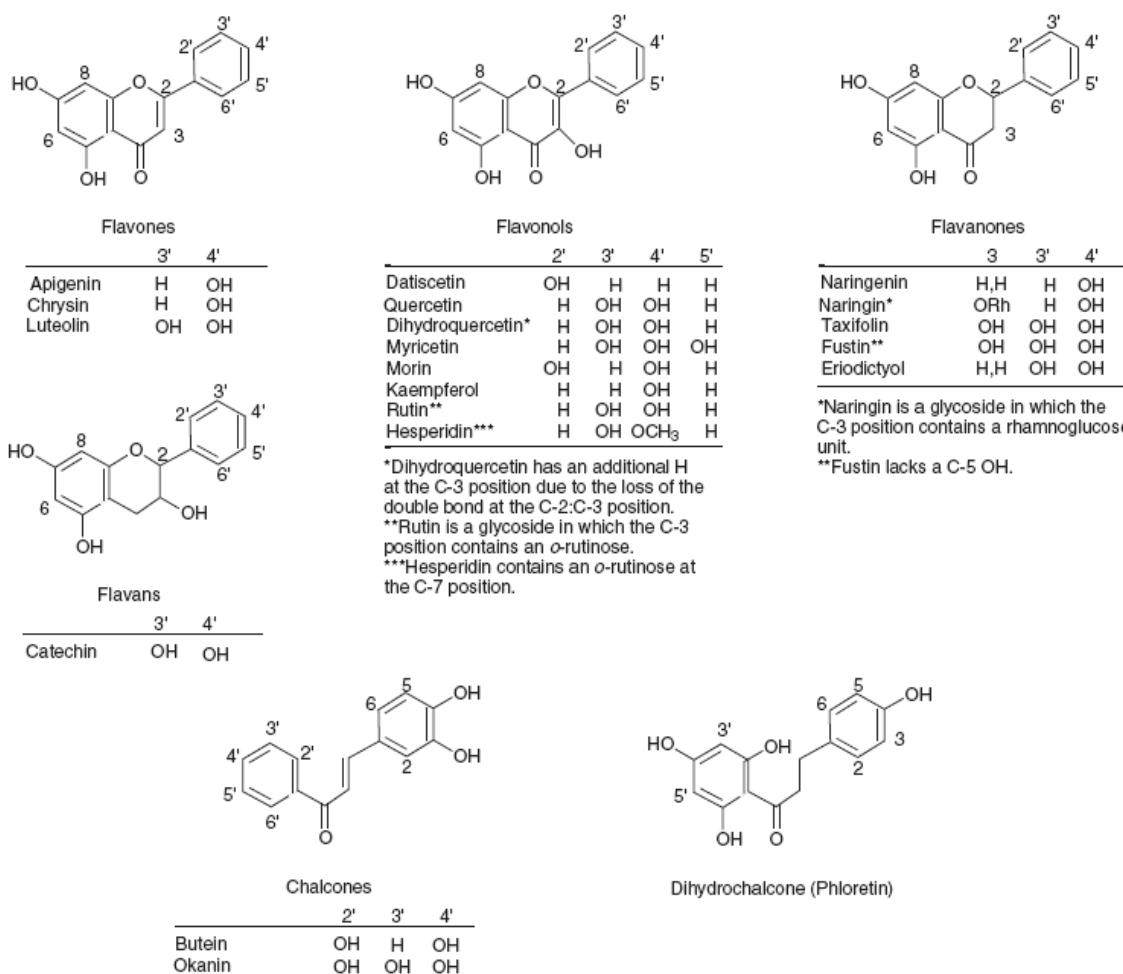


۵- ترکیبات فلاونوئیدی: فلاونوئیدها گروهی از مواد با ساختمان فنولی هستند که در حد وسیعی در گیاهان یافت می‌شوند و پاره‌ای از این ترکیبات دارای خواص مشخص آنتی اکسیدانی هستند. در برگ سبز چای انواعی از ترکیبات پلی فنولی نظیر کاتکین، میریستین و کوئرستین وجود دارند که از خواص آنتی اکسیدانی قابل توجهی برخوردارند.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





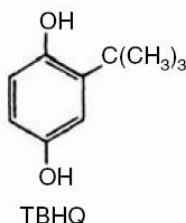
8.1 Antioxidant activity-structure relationship of flavonoids.



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

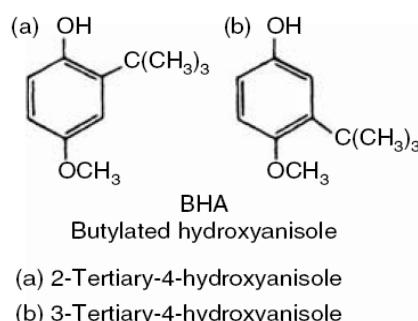
آنتی اکسیدان‌های سنتزی

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.

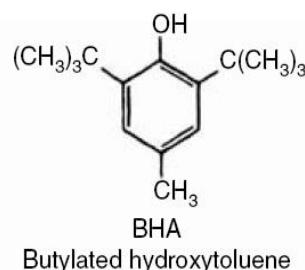


Tertiary butylhydroquinone

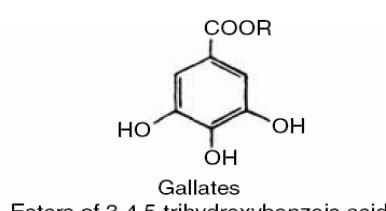
۲- بوتیل هیدروکسی آنیزول **BHA** : مقاومت حرارتی نسبتاً مناسبی دارد ولی در دمای بالا بوی فنول ایجاد می کند.



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



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



$R = C_3H_7$ (Propyl)
 $= C_8H_{17}$ (Octyl)
 $= C_{12}H_{25}$ (Dodecyl)

کارایی و قدرت یک آنتی اکسیدان را به وسیله فاکتور آنتی اکسیدان (AF) یا فاکتور محافظت (PF) بیان می‌کنند 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 تنها مورد استفاده قرار گیرند، دارد. مثلاً BHT و BHA در غلظت ۲٪ به ترتیب دارای AF برابر ۹/۵ و ۶ هستند. در صورتیکه مخلوط این دو دارای PF (AF) 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 می‌شود. در نتیجه تولید رادیکال آزاد BHA می‌کند. در مرحله‌ی بعد این رادیکال آزاد از BHT یک هیدروژن دریافت می‌کند و دوباره به حالت اول بر می‌گردد و مجدداً وارد واکنش می‌شود. بنابراین می‌توانیم بگوئیم که موجودیت یک آنتی اکسیدان قوی‌تر در مقابل یک آنتی اکسیدان ضعیف‌تر حفظ می‌شود. از طرف دیگر رادیکال BHT به وجود آمده خودش توانایی این را دارد که با رادیکال‌های پراکسی وارد واکنش شود و از سرعت اکسیداسیون بکاهد.



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

سینرژیست‌ها: به طور کلی سینرژیسم به حالتی گفته می‌شود که عمل یک آنتی اکسیدان در یک سیستم تقویت گردد و سینرژیست‌ها موادی هستند که قادر با انجام چنین عملی هستند. اما معمولاً در عمل، سینرژیست به ماده‌ای اطلاق می‌شود که می‌تواند فلزات سنگین را جذب خودشان کند و آن‌ها را از زنجیره اکسیداسیون خارج کند و بنابراین به این وسیله تاثیر یک آنتی اکسیدان را افزایش می‌دهند. در واقع این ترکیبات با فلزات آزاد که پراکسیدان‌های بسیار قوی هستند واکنش داده و با آن‌ها کمپلکس می‌دهند. بنابراین به این دسته از ترکیبات سکوستران، شلاته کننده، گیرنده‌های فلزی Metal Scavenger، غیرفعال کننده‌های فلزی و آنتی اکسیدان ثانویه نیز می‌گویند. 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 می‌کنند. به این شرایط اصطلاحاً آنتاگونیسم گفته می‌شود.

Table 11.4 Antioxidants generally permitted in foods

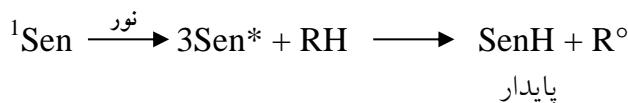
E number	Name	Maximum level
E 300	ascorbic acid	
E 304	esters of fatty acids with ascorbic acid (i) ascorbyl palmitate (ii) ascorbyl stearate	<i>quantum satis</i>
E 306	tocopherol-rich extract	
E 307	α -tocopherol	
E 308	γ -tocopherol	
E 309	β -tocopherol	
E 322	lecithins	
E 330	citric acid	
E 334	tartaric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

۲- فوتواکسیداسیون

اصولاً اکسیژن به سختی با اسیدهای چرب وارد واکنش می‌شود و به همین دلیل است که اکسیداسیون چربی‌ها عمدها بر پایهٔ رادیکال‌های آزاد قرار دارد. اما در موقع و شرایطی مولکول اکسیژن می‌تواند دستخوش تغییراتی شود و به دنبال آن مستقیماً با اسیدچرب وارد واکنش شود. بر اساس مکانیسم عمل، دو نوع فوتواکسیداسیون وجود دارد:

فوتواکسیداسیون نوع I

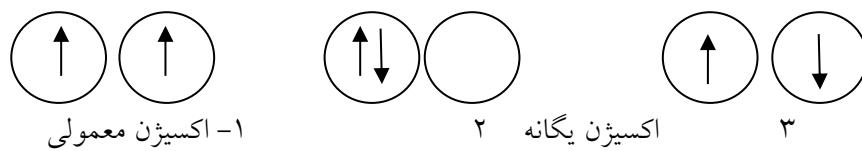
در این نوع واکنش ابتدا تابش نور باعث تحریک ترکیبات حساس کننده (Sensitizer) می‌شود که این ترکیبات حساس کننده در حالت عادی به فرم یگانه هستند امادر اثر جذب نور برانگیخته و به فرم سه گانه تبدیل می‌شوند. در فوتواکسیداسیون نوع I حساس کننده‌ی برانگیخته شده به اسیدچرب حمله می‌کند و هیدروژن آن را می‌گیرد و آن را تبدیل به رادیکال می‌کند.



فوتواکسیداسیون نوع II

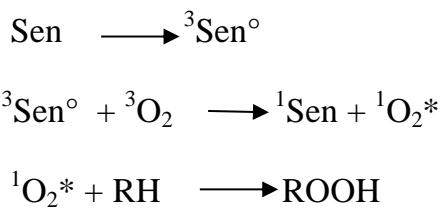
در این نوع فوتواکسیداسیون که احتمال وقوع آن از نوع I بیشتر است ابتدا حساس کننده توسط تابش نور برانگیخته می‌شود و سپس این حساس کننده‌ی برانگیخته شده به اکسیژن حمله می‌کند و انرژی اضافی خود را به اکسیژن منتقل می‌کند. در نتیجه حساس کننده به فرم پایدار تبدیل می‌شود و اکسیژن به فرم برانگیخته در می‌آید. اکسیژن در حالت عادی که حالت پایه (Ground State) گفته می‌شود 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 می‌آید که دریافت الکترون را از ماده‌ای نظیر یک اسید چرب مشکل می‌سازد. 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.

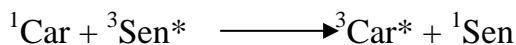
۳- نوع و میزان هیدروپراکسیدهای تشکیل شده در فوتواکسیداسیون و اتواکسیداسیون با هم متفاوت است مثلاً در اسید اولئیک چهار ایزومری ۸، ۹، ۱۰، ۱۱-هیدروپراکسید به وجود می‌آید در حالیکه در فوتواکسیداسیون فقط دو نوع ایزومر ۹ و ۱۰-هیدروپراکسید ایجاد می‌گردد.

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.

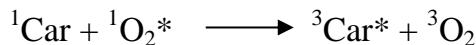
۵- سرعت فوتواکسیداسیون در اسیدهای چرب تک غیراشعاعی و چند غیراشعاعی تفاوتی ندارد. همچنین سرعت آن به دما وابستگی چندانی ندارد.

در واکنش‌های فوتواکسیداسیون ترکیباتی می‌توانند واکنش را کند یا متوقف کنند که قادر هستند انرژی حساس کننده‌ها یا انرژی حاصل از اکسیژن برانگیخته را به خود جذب کنند که به این ترکیبات اصطلاحاً خاموش کننده (فرونشاننده) **quencher** می‌گویند. یکی از مهم‌ترین خاموش کننده‌ها کارتوئیدها هستند که توسط دو مکانیسم از فوتواکسیداسیون جلوگیری می‌کنند.

روش اول : گرفتن انرژی از حساس کننده‌ها



روش دوم : گرفتن انرژی از اکسیژن یگانه



در بین ترکیبات آنتی اکسیدانی فقط توکوفرولهای دارای خاصیت کونچری هستند. علاوه بر خاموش کننده‌ها ترکیباتی مثل دوده و فنیل سالیسیلات، هیدروکسی بنزوفنون با گرفتن نور فرابینفش قادرند قبل از تاثیر نور بر روی روغن (قبل از اینکه اکسیژن یگانه را تولید کنند) از واکنش‌های فوتواکسیداسیون جلوگیری کنند.

ترکیباتی نظیر تری متیل آمین، اسیدآسکوربیک و استرهای پالمیتات آن و کارتوئیدها ترکیبات کونچر هستند و با جذب اکسیژن یگانه واکنش‌های فوتواکسیداسیون را متوقف می‌کنند. کارتوئیدها با رادیکال‌های آزاد و اکسیژن واکنش داده و موجب ممانعت از مرحله انتشار پراکسیداسیون چربی‌ها می‌شوند. به هر حال این ویژگی بستگی به فشار اکسیژن دارد بطوریکه در فشار پایین این ویژگی را نشان می‌دهند 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 می‌شوند:

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

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

۳- اکسیداسیون آنزیمی

اکسیداسیون آنزیمی توسط آنزیم لیپواکسی ژناز انجام می‌گیرد و کاملاً شبیه به اتواکسیداسیون است. منبع اصلی این آنزیم حبوبات و سویا است اما در جوانه‌ی 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-۴و۱ - پتاڈی 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 نمی‌تواند توسط آنزیم لیپواکسی ژناز

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

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

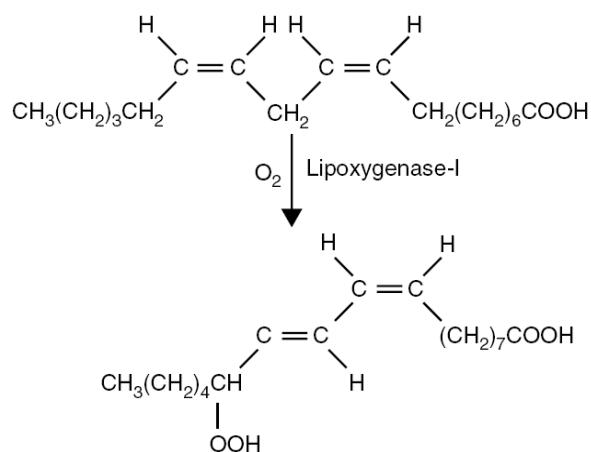


FIGURE 2.3 Lipoxygenase-catalyzed reaction of *cis-cis* methylene-interrupted compounds.

۲- لیپواکسی ژناز نوع II: به صورت غیر اختصاصی عمل می‌کند و چندین نوع هیدروپراکسید را به وجود می‌آورد این آنزیم علاوه بر اسیدهای چرب آزاد می‌تواند اسیدهای چرب استریفیه شده با گلیسرول را نیز هیدرولیز کند. بنابراین نیاز به هیدرولیز تری گلیسرید توسط آنزیم لیپاز وجود ندارد. این آنزیم می‌تواند کارتنوئیدها و کلروفیل‌ها را نیز اکسیده کند و ترکیبات بی‌رنگی را به وجود آورد که از این خاصیت در صنعت جهت سفید سازی آرد استفاده می‌شود. این عمل سفید کردن بر روی خواص پخت و رئولوژیکی خمیر نیز اثرات سودمندی دارد. علت اثرات مثبت مذکور ناشی از اکسیداسیون گروه‌های سولفیدریل و ایجاد پیوندهای دی سولفیدی میان رشته‌های مختلف پروتئین آرد است بنابراین اثر مثبتی بر خواص خمیر می‌گذارد. اساساً آنزیم لیپواکسی ژناز برای کاتالیزه کردن اکسیداسیون روغن‌ها نسبت به اتوکسیداسیون 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، هسته‌ی پالم، شیر و پنیر صورت می‌گیرد. اسیدلوریک (C12:0) مهم‌ترین سوبسترانی این نوع اکسیداسیون است. این نوع اکسیداسیون غالباً زمانی اتفاق می‌افتد که آلودگی قارچی به وجود می‌آید به

طوری که قارچ‌ها با تولید آنزیم لیپاز ابتدا تری گلیسرید‌ها را می‌شکنند و اسیدهای چرب آزاد به وجود می‌آورند و سپس با استفاده از آنزیم‌های دیگر طی واکنش به نام β -اکسیداسیون (بنا اکسیداسیون) نهایتاً متیل کتون تولید می‌کنند. متیل کتون‌ها در مقایسه با آلدهیدها دارای بوی شدیدتری از آلدئیدها 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 تندي معطر perfume Rancidity نامیده می‌شود.

برگشت طعم Flavor reversion

روغن‌های سویا، بزرگ و کلزا که دارای مقدار قابل توجهی اسیدلینولینک هستند پس از انجام تصفیه و بی‌بو کردن روغن در موقعی که هنوز عدد پراکسید آنها بسیار کم است (حدود ۱۰۲) 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 آلدئیدهایی مانند هگزانال‌ها و فوران‌ها ایجاد می‌شود. اولین طعم برگشته در سویا ترکیب ۳-سیس هگزانال است که بوی موسوم به بوی لوپیا سبز را دارد. سایر طعم‌ها که در روغن به وجود می‌آید تحت عنوان علفی، خیاری و طعم ماهی نامیده می‌شوند. در برگشت طعم هم اسیدلینولینک و هم اسیدلینولئیک دخالت دارند و مکانیسم آن به این صورت است که ابتدا اسیدلینولینک به دلیل ناپایداری بیشتر سریعاً به صورت رادیکال آزاد تبدیل می‌شود که این رادیکال آزاد علاوه بر اسیدلینولینک به اسید لینولئیک نیز حمله کرده و باعث اکسیداسیون آن می‌شود. در اثر هیدروژناسیون که اسیدلینولینک 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 تسريع 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:

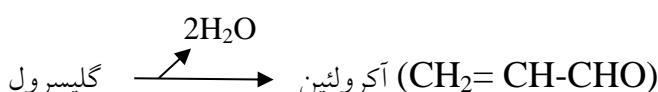
۱- در اثر هیدرولیز تری گلیسریدها اسیدهای چرب آزاد افزایش یافته و اندیس اسیدی افزایش می‌یابد.

۲- ایزو مریزاسیون: 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:



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

۵- کاهش ان迪س پراکسید: چون در دماهای بالا پراکسیدهای تشکیل شده تجزیه می‌شوند، ان迪س پراکسید کاهش

می‌یابد و بنابراین اندازه‌گیری آن جهت اندازه‌گیری کیفیت روغن‌های حرارت دیده معیار مناسبی نیست. همچنین

در روغن‌هایی که مدت زمان زیادی نگهداری شده‌اند (یا ماندگاری آنها مشخص نیست) اندازه‌گیری ان迪س

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 لاکتون‌های غیر اشباع می‌شود که به عنوان ترکیبات معطر عمل می‌کنند. به هر حال حرارت دهی طولانی موجب ایجاد بوهای تند و زننده می‌شود.

۷- اتوکسیداسیون اسیدهای چرب اشباع: در حرارت‌های بالا اکسیداسیون اسیدهای چرب اشباع با سرعت قابل

توجهی صورت می‌گیرد. علت آن این است که در این حالت پراکسید سریعاً به رادیکال‌های آزاد RO° و OH° تجزیه می‌شود. این رادیکال‌ها به دلیل قدرت زیاد خود می‌توانند 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 می‌باشد. آلدئیدها، متیل‌کتون‌ها، هیدروکربن‌ها، اسیدها و لاکتون‌ها مواد

اصلی هستند که ممکن است در اثر اکسیداسیون روغن‌های اشباع به وجود آیند. به این ترتیب متیل‌کتون‌ها هم از

طريق اکسیداسیون کتونی و هم از طريق اکسیداسیون حرارتی اسیدهای چرب اشباع به وجود می‌آیند.

۸- پلیمریزاسیون: اعمال حرارت سبب می‌شود که اسید چرب غیر اشباع وارد واکنشی تحت عنوان دیلز-آلدر

Shده و به این ترتیب که ابتدا اسید چرب غیر کونژوگه به فرم مزدوج ایزومریزه می‌گردند و سپس

این دو نوع اسید چرب با هم ترکیب شده و دیمرها را بوجود می‌آورند و دیمرها نیز به هم متصل شده و پلیمریزه

می‌گردند. یکی از دلایلی که روغن‌ها پس از حرارت دهی ویسکوزیته بالاتری نسبت به روغن اولیه دارند، همین

پدیده پلیمریزاسیون است. در اثر پلیمریزاسیون ان迪س یدی روغن‌ها کاهش می‌یابد.

واکنش دیلز-آلدر:

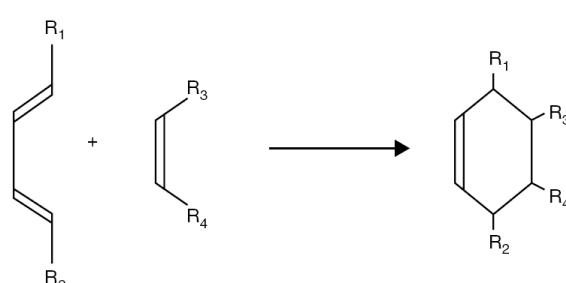


FIGURE 2.2 Dimer production of 1,4- and 1,3-dienes.

در حضور اکسیژن ممکن است پلیمرهایی با اتصالات اتری و پراکسیدی و گروههای هیدروکسیل و آپوکسی

تشکیل شوند. اثرات پلیمریزاسیون:

۱- کاهش ان迪س 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 کف کندگی: طی پلیمریزاسیون ترکیبات فعال سطحی تولید می‌شوند و این مواد موجب ثبیت سیستم کلوئیدی کف (هوای-روغن) می‌شوند.

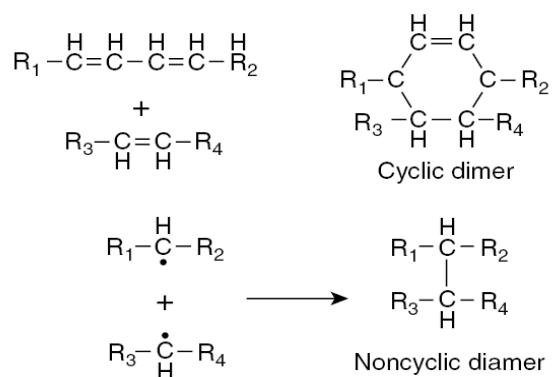


FIGURE 7.5 Polymerization reactions in frying oils.

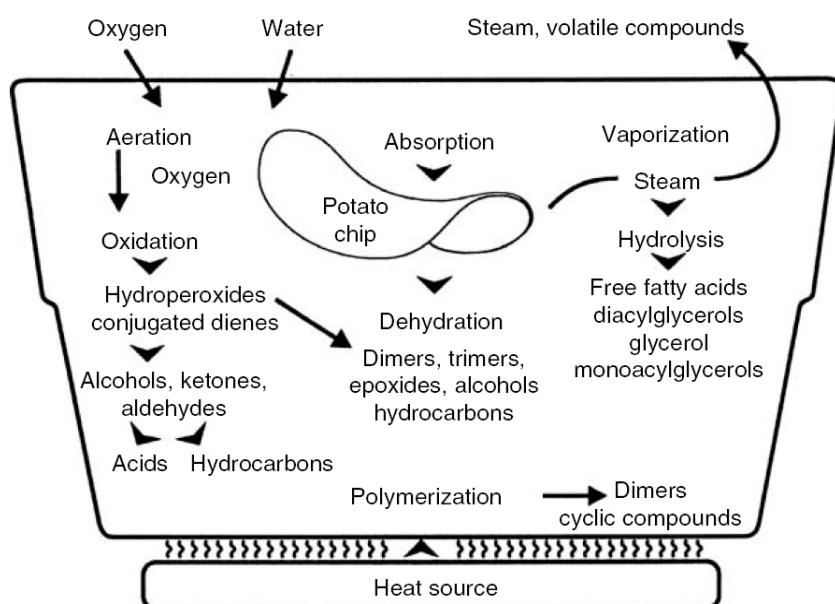


FIGURE 7.1 Physical and chemical reactions that occur during frying.

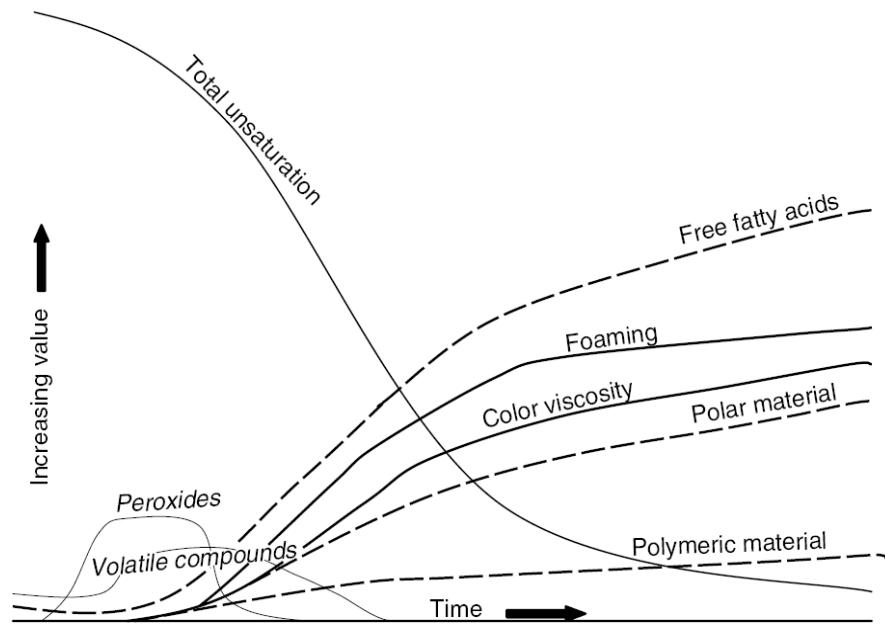


FIGURE 7.2 Formation and degradation of compounds during frying.