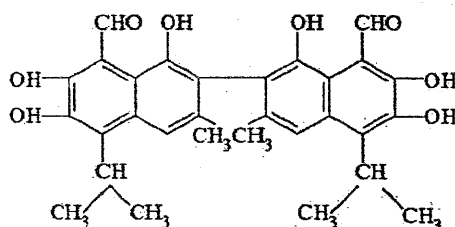


گوسیپول:

آنتی‌اکسیدان، ماده‌ی سمی و عامل رنگی موجود در تخم پنبه است. با وجود اینکه آنتی‌اکسیدانی قوی است اما به سبب خواص تغذیه‌ای نامناسبی که دارد باید حذف گردد.

نکته: مرحله‌ی تصفیه قلیایی اساسی‌ترین مرحله جهت حذف این ترکیب از روغن است.



شکل ۱۴-۲: ساختار گوسیپول

اسید فرولیک^۱:

به صورت سیتوسترول فرولات در ساختار سیبوس برنج وجود دارد.

اسید آسکوربیک:

این ترکیب به تنهایی در چربی نامحلول است. بنابراین معمولاً از استر اسید پالمیتیک آن به صورت پالمیتات اسکوربات استفاده می‌شود. مهم‌ترین مکانیزم آن در جلوگیری از اتواکسیداسیون جذب اکسیژن محلول است. عموماً همراه با توکوفرول‌ها به کار می‌رود زیرا به عنوان سینرژیست^۲ سبب تقویت آنها می‌شود.

البته به مقدار خیلی کم توانایی دادن هیدروژن را نیز دارد. ضمن این که به‌عنوان یک ترکیب چنگالی کننده نیز عمل می‌کند. ترکیباتی که دارای گروه کربونیل در مجاورت آن دیول هستند ردوکتون نامیده می‌شوند اسید اسکوربیک به این دسته تعلق دارد، اسید اسکوربیک فقط در غلظت بالا به عنوان آنتی‌اکسیدان عمل می‌کند و در غلظت‌های پایین به ویژه در حضور یون‌های فلزی سنگین خاصیت پروکسیدانی دارد.

نکته: اسید آسکوربیک با ۳ مکانیزم جلوی اتواکسیداسیون را می‌گیرد:

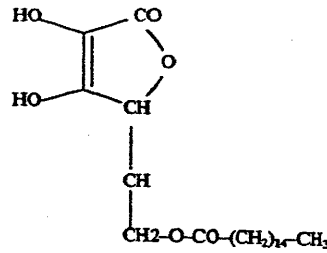
۱- جذب اکسیژن محلول

۲- دادن هیدروژن به رادیکال‌های آزاد

۳- شلاته کنندگی

^۱ Ferulic acid

^۲ Synergist



شکل ۱۵-۲. ساختار پالمیتات اسکوربات

اسید فیتیک: (اینوزیتول هگزا فسفریک اسید)

بیشترین مقدار آن در لایه‌ی آرون و پوسته‌ی خارجی گندم وجود دارد. ترکیبی چنگالی کننده است اگر تخمیر در تهیه خمیر نان به خوبی انجام شود، توسط آنزیم فیتاز مخمر شکسته می‌شود. اما در غیر این صورت سالم باقی مانده و باعث چنگالی نمودن آهن، کلسیم و روی در روده‌ها و دفع آنها از بدن می‌شود.

نکته: آنزیم فیتاز یک آنزیم استرازی از گروه هیدرولازها می‌باشد.

نکته: استرازاها پیوند بین الکل و اسید را می‌شکنند.

الثوروپین: (عامل تلخی زیتون) ترکیبی گلیکوزیدی بوده و خاصیت آنتی‌اکسیدانی دارد.

فسفولیپیدها:

این گروه چنانچه تنهایی به کار روند پرواکسیدان هستند. اما استفاده‌ی توأم آنها با یک آنتی‌اکسیدان سبب تشدید عمل آن می‌شود.

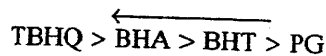
فلاونوئیدها:

ترکیباتی فنلی هستند که جزو رنگدانه‌ها می‌باشند. کوئرستین^۲، مریستین^۳ و کاتکین^۴ از جمله ترکیبات این گروه هستند که خواص آنتی‌اکسیدانی دارند و در برگ چای یافت می‌شوند.

آنتی‌اکسیدان‌های سنتتیک:

این گروه نیز همگی ساختار فنلی دارند.

قدرت آنتی‌اکسیدانی



۱- **TBHQ** قوی‌ترین آنتی‌اکسیدان سنتتیک است، به راحتی دمای بالا را تحمل می‌کند. اما مصرف آن در بسیاری از کشورها ممنوع

است.

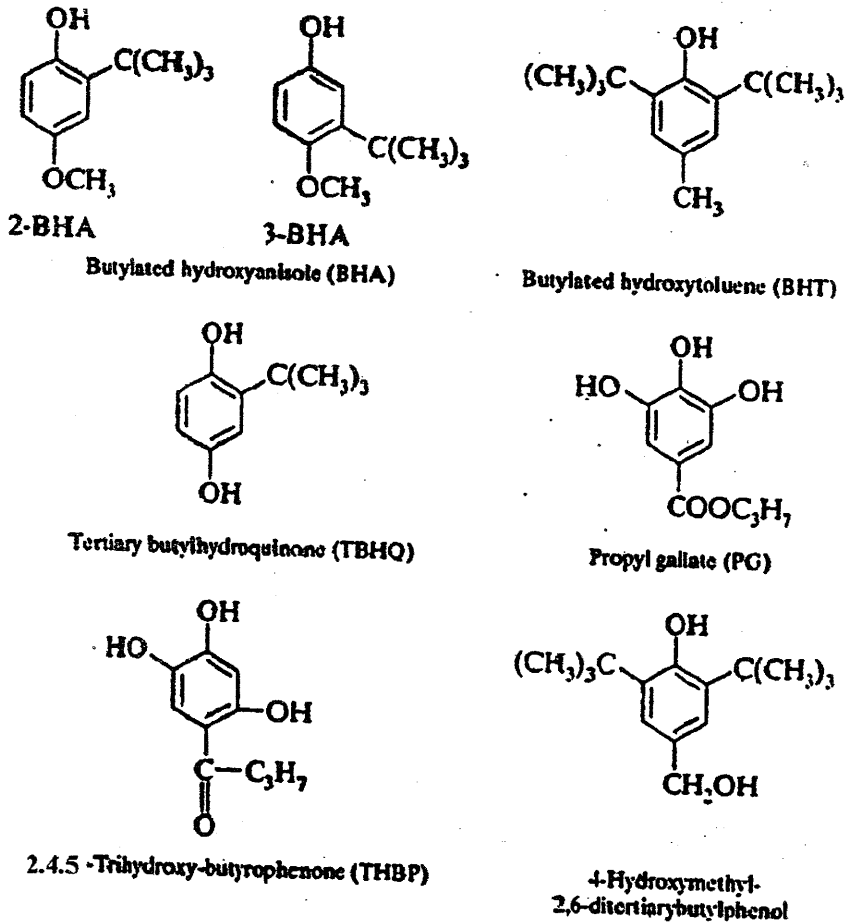
۲- **BHA**: مقاومت حرارتی خوبی دارد. اما در دمای بالا بوی فنل از خود آزاد می‌کند.

1. Flavonoids
2. Quercetin
3. Myricetin
4. Catechin

۳- BHT: هم از لحاظ قدرت آنتی‌اکسیدانی و هم از لحاظ مقاومت حرارتی پایین‌تر از BHA است.

۴- P.G (پروپیل گالات): در آب محلول‌تر از چربی است تشکیل کمپلکس رنگی با فلزاتی مثل مس یا آهن مانعی برای استفاده از

آنها محسوب می‌شود.



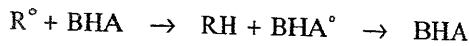
شکل ۱۶-۲: ساختار آنتی‌اکسیدان‌های سنتتیک

میزان کارایی یک آنتی‌اکسیدان را با فاکتور حفاظت^۱ بیان می‌کنند که به صورت زیر نشان داده می‌شود:

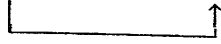
$$P_f = \frac{A_I}{A_0} = \frac{\text{طول دوره‌ی اکسیداسیون کند یک روغن با آنتی‌اکسیدان}}{\text{طول دوره‌ی اکسیداسیون کند یک روغن بدون آنتی‌اکسیدان}}$$

استفاده‌ی توأم از دو یا چند آنتی‌اکسیدان اثرات محافظت‌کنندگی خیلی بیش‌تری نسبت به حالتی که این آنتی‌اکسیدان‌ها به تنهایی به کار روند خواهند داشت. این پدیده تحت عنوان سینرژیسم^۲ نامیده می‌شود. مثل اثر تشدیدکنندگی پروپیل گالات بر روی BHA و یا اثر BHT و BHA بر روی هم اما پروپیل گالات با BHT سینرژیسم ندارد.

1. Protection factor
2. Synergism



BHT



آنتی‌اکسیدان ضعیف‌تر به قوی‌تر هیدروژن می‌دهد و آن را شارژ می‌کند.

آنتی‌اکسیدان‌های ثانویه: (سینرژست‌ها)

این دسته در واقع آنتی‌اکسیدان نیستند، بلکه ترکیباتی می‌باشند که خاصیت چنگالی کننده دارند.

اصطلاح چنگالی به کمپلکسی که در نتیجه ترکیب یون فلزی با لیگاند (سکوستران^۲) تشکیل می‌شود به طوریکه لیگاند دو یا چند پیوند با فلز تشکیل می‌دهد و در نتیجه ساختاری حلقوی ایجاد می‌شود که فلز را در بر گرفته است، سکوستران‌ها نقش مهمی در پایداری مواد غذایی بوسیله واکنش بایون‌های فلزی دارند.

به این ترتیب این گروه می‌توانند با فلزات آزاد که پرواکسیدان‌هایی بسیار قوی هستند، کمپلکس تشکیل دهند. به این ترکیبات اصطلاحاً سکوستران گفته می‌شود که می‌توانند با کاتیون‌های فلزی پیوند تشکیل دهند گروه‌های دهنده الکترون می‌توانند NH_2 ، NH ، $COOH$ ، OH و یا PO_4 باشند.

نکته: پایداری یک چنگالی با کاهش pH کاهش پیدا می‌کند.

سکوستران‌ها ضمن ایجاد کمپلکس با فلزات مانع اثر آنها می‌شوند. این ترکیبات به علت تثبیت فلزات سبب پایداری بیشتر ویتامین C نیز می‌گردند. مهم‌ترین چنگالی کننده‌ی صنعت روغن اسید سیتریک است تقریباً به تمام روغن‌ها در مرحله رنگبری مجدد^۳ و نیز در طی مرحله سرد کردن پس از بی‌بو کردن به روغن‌ها اضافه می‌شود. البته اسید فسفریک نیز به‌عنوان یک چنگالی کننده مهم کاربرد دارد.

• اسیدهای پلی‌کربوکسیلیک مثل اسید سیتریک، مالیک، تارتاریک، اگزالیک و سوکسینیک و اسیدهای پلی‌فسفریک و فسفات‌ها و EDTA از گروه چنگالی کننده‌ها هستند.

۲- فتواکسیداسیون^۴

فرآیندی در راستای اکسیداسیون روغن‌ها است که در آن‌ها بدون نیاز به رادیکال آزاد هیدروپراکسید ایجاد می‌شود. در این واکنش نور به ترکیبات حساس کننده برخورد می‌کند و آن‌ها را برانگیخته می‌کند. حساس کننده‌ها در حالت پایدار و غیرفعال شده‌ی خود در فرم یگانه^۵ هستند اما پس از برانگیخته شدن اصطلاحاً به فرم سه‌گانه^۶ در می‌آیند. حساس کننده‌ها^۷ دو نوع طبیعی و سنتتیک دارند.

1. chelating agent
2. Sequestran
3. post bleaching
4. photooxidation
5. Singlet
6. Triplet
7. Sensitizer

تعداد و محل هیدروپراکسیدهای این واکنش با اتواکسیداسیون متفاوت است به این ترتیب که محل هیدروپراکسیدها روی خود کربن‌های دارای باند دوگانه بوده و تعداد آنها متناسب با باندهای دوگانه است. مثلاً اولئیک دارای ۲ هیدروپراکسید در موقعیت ۱۰ و ۹ و یا لینولئیک ۴ هیدروپراکسید در موقعیت‌های ۹ و ۱۰ و ۱۲ و ۱۳ می‌باشد.

۳- اکسیداسیون آنزیمی

این واکنش توسط لیپوکسی ژناز^۱ کاتالیز می‌شود. فرآیندی کاملاً شبیه اتواکسیداسیون است یعنی در این واکنش رادیکال آزاد تشکیل می‌شود پس توسط آنتی‌اکسیدان‌ها مهار می‌شود، با این تفاوت که به سبب آنزیمی بودن انرژی فعال‌سازی پایینی دارد زیرا عمل جدا شدن هیدروژن از اسید چرب توسط آنزیم صورت می‌گیرد. تنها منحصر به اسیدهای چربی است که ساختار 4,1 cis, cis پنتادیان^۲ داشته باشند. بنابراین سوبستراهای ترجیحی این آنزیم در منابع گیاهی اسید لینولئیک و لینولنیک و در منابع جانوری اسید آراشیدونیک می‌باشد.

برای گزینش‌گری توسط لیپوکسی ژناز علاوه بر اینکه باید هر دو اتصال در موقعیت سیس باشند، باید گروه متیلن مرکزی 4,1 پنتادیان در موقعیت ω_۸ بوده و نیز هیدروژن جدا شده از آن در وضعیت L باشد. جدا شدن هیدروژن از موقعیت ω_۸ سبب ایجاد ایزومری می‌شود به این ترتیب موقعیت ω_۶ هیدروپراکسید می‌دهد.

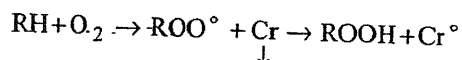
• مهمترین منبع استحصال لیپوکسی ژناز، سویا است.

دو نوع لیپوکسی ژناز مختلف وجود دارد:

۱- لیپوکسی ژناز نوع I: این لیپوکسی ژناز کاملاً اختصاصی عمل می‌کند و تنها بر روی اسیدهای چرب آزاد عمل نموده و آن‌ها را به یک نوع هیدروپراکسید تبدیل می‌کند.

۲- لیپوکسی ژناز نوع II: این لیپوکسی ژناز غیر اختصاصی عمل می‌کند و علاوه بر اسیدهای چرب آزاد، اسیدهای چرب استری شده در ساختار تری‌گلیسریدها را هم اکسید نموده و هیدروپراکسید می‌سازد.

نکته: کاروتنوئیدها توسط لیپوکسی ژناز نوع II (به طریقه‌ی غیرمستقیم) اکسید می‌شوند. به همین علت اضافه کردن مقادیری آرد سویا به آرد نانوائی امری کاملاً مطلوب است. زیرا هم‌رنگ زرد نامطلوب آن را از بین می‌برد و هم خواص نانوائی آن را بهبود می‌بخشد. اما همین امر در مورد ماکارونی کاملاً نامطلوب است زیرا رنگ زرد مطلوب آن را از بین می‌برد. رادیکال پراکسی تشکیل شده توسط لیپوکسی ژناز نوع II جهت تبدیل به هیدروپراکسید به یک اسید چرب یا یک ترکیب غیراشباع دیگر مثل کاروتنوئید حمله نموده و از آن هیدروژن می‌گیرد و آن را مستعد اکسیداسیون می‌نماید. در اثر اکسیداسیون، کاروتنوئیدها رنگی می‌شوند.



کاروتنوئید

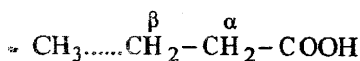
1. Lipxygenases

2. Cis, Cis 1,4 Pentadien

۴- بتا اکسیداسیون - (اکسیداسیون کتونی)

$\left. \begin{array}{l} \text{اتواکسیداسیون} \\ \text{فتواکسیداسیون} \\ \text{اکسیداسیون آنزیمی} \\ \beta \text{ اکسیداسیون} \leftarrow \text{در اسیدهای چرب اشباع رخ می دهد.} \end{array} \right\}$	اتواکسیداسیون	اکسیداسیون
	فتواکسیداسیون	
	اکسیداسیون آنزیمی	
	β اکسیداسیون \leftarrow در اسیدهای چرب اشباع رخ می دهد.	

نکته: در شمارش اتم‌های کربن اسیدهای چرب در صورتیکه از حروف یونانی استفاده شود به کربن شماره ۲ (کربن بعد از گروه کربوکسیل) کربن α ، کربن شماره ۳ β و به همین ترتیب تا آخر اطلاق می‌شود. پس واکنش بتا اکسیداسیون یعنی عمل اکسیداسیون روی کربن بتا یعنی کربن شماره ۳ انجام می‌شود.



این نوع اکسیداسیون مربوط به اسیدهای چرب اشباع کوتاه زنجیر ($C_4 - C_{12}$) است. اسیدلوریک مهم‌ترین سوبسترای این واکنش می‌باشد. بنابراین در چربی شیر و چربی گروه اسید لوریک رخ می‌دهد. این نوع اکسیداسیون توسط میکروارگانیزم‌ها رخ می‌دهد و طی آن ترکیباتی تحت متیل کتون که آستانه‌ی بویایی بسیار پایینی دارند، تشکیل می‌شود. تشکیل متیل کتون‌ها در ایجاد پنی‌های آبی مثل روکفورت بسیار حایز اهمیت است. زیرا سبب ایجاد بوی مطلوب این محصولات می‌گردد. اما این واکنش در روغن نارگیل یا مغز پالم امری کاملاً نامطلوب است.

- این فساد را اصطلاحاً تندى معطر^۱ می‌نامند. علاوه بر این واکنش، متیل کتون‌ها از مسیر کاملاً متفاوتی یعنی β اکسیداسیون حرارتی اسیدهای چرب هم تشکیل می‌شوند.
- به این ترتیب که هیدروپراکسیدهای تشکیل شده در اکسیداسیون حرارتی دچار تغییر آرایش شده دکربوکسیله می‌شوند و در نتیجه متیل کتون‌ها را تشکیل می‌دهند.

- برگشت طعم^۲:

بعضی از روغن‌ها پس از اینکه توسط فرآیند بی بو کردن عاری از بو و مزه‌ی نامطلوب شدند در اثر حد بسیار کمی اکسایش پیش از آن‌که به حد لازم برای اتواکسیداسیون برسد، یعنی زمانی‌که اندیس پراکسید در حد یک یا کم‌تر از آن است، دچار تغییر بو و مزه می‌شوند. این پدیده در روغن‌هایی که آلفا لینولنیک (3- π) بالایی دارند اتفاق می‌افتد مانند سویا، بزرک، کانولا، کلزا و روغن‌های دریایی

- مشخص شده که ترکیبات فرار طعم‌دار، ناشی از رادیکال‌های پنتن پایانی اسید لینولنیک یا ایزولینولنیک می‌باشد. حتی گزارش شده که هیدروژناسیون که باعث حذف لینولنیک می‌گردد باعث حذف واکنش برگشت طعم نخواهد شد. اما فرآیند برگشت طعم در روغن هیدروژنه شده و نشده مسیری متفاوت دارد.