

## جزوه شیمی مواد غذایی

- ۱ - پروتئین ها ..... ۴
- ۱,۱- اسید های آمینه ..... ۴
- ۱,۲ - پروتئین ها ..... ۶
- ۱,۲,۱ - ساختمان پروتئین ها ..... ۶
- ۱,۲,۲ - دناتوره شدن پروتئین ..... ۱۱
- ۱,۲,۳ - خواص کاربردی پروتئین ها ..... ۱۲
- ۱,۲,۴ - قهوه ای شدن ..... ۱۶
- ۱,۲,۵ - کیفیت تغذیه ای پروتئین ها ..... ۱۹
- ۱,۲,۶ - تغییر در ارزش تغذیه ای پروتئین ها ..... ۲۰
- ۱,۳ - پروتئین های ماده غذایی ..... ۲۱
- ۱,۳,۱ - پروتئین گوشت ..... ۲۱
- ۱,۳,۲ - پروتئین های شیر ..... ۲۵
- ۱,۳,۳ - پروتئین های تخم مرغ ..... ۲۶
- ۱,۳,۴ - پروتئین های گندم ..... ۲۸
- ۱,۳,۵ - پروتئین سویا ..... ۲۹
- ۲ - لیپیدها ..... ۳۰

- ۲,۱ - اسید های چرب ..... ۳۰
- ۲,۱,۱ - خصوصیات اسید های چرب ..... ۳۴
- ۲,۱,۱ - خصوصیات شیمیایی اسید های چرب ..... ۳۵
- ۲ - تری گلیسرید ها ..... ۳۵
- ۲,۲,۱ - نقطه ذوب و چند وجهی بودن کریستال ها ..... ۳۶
- ۲,۳ - فسفو لیپید ها ..... ۳۹
- ۲,۴ - اسفنگولیپید ها ..... ۴۰
- ۲,۵ - واکس ها ..... ۴۰
- ۲,۶ - اکسیداسیون ..... ۴۱
- ۲,۶,۱ - اکسیداسیون با اکسیژن یگانه ..... ۴۱
- ۲,۶,۲ - تجزیه هیدوپراکسید ..... ۴۳
- ۲,۶,۳ - عوامل موثر بر اکسیداسیون چربی ها ..... ۴۴
- ۲,۶,۴ - اثر اکسیداسیون بر طعم ..... ۴۷
- ۲,۶ - اثر فرایند حرارتی روی روغن ها ..... ۴۸
- ۲,۶,۱ - اسید های چرب اشباع ..... ۴۸
- ۲,۶,۲ - روغن های غیر اشباع ..... ۴۸
- ۲,۸ - هیدروژناسیون ..... ۴۹
- ۲,۸ - استر کردن داخلی ..... ۵۰

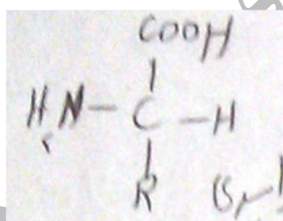
- ۲,۹ - مواد غیر صابونی شده ..... ۵۱
- ۳ - کربوهیدرات ها ..... ۵۳
- ۳,۱ - منوساکارید ها ..... ۵۳
- ۳,۱,۱ - موتارتاسیون ..... ۵۴
- ۳,۱,۲ - واکنش های شیمیایی منوساکارید ها ..... ۵۵
- ۳,۲ - الیگوساکاریدها ..... ۵۶
- ۳,۳ - کارامل شدن ..... ۵۸
- ۳,۴ - پلی ساکاریدها ..... ۵۹
- ۳,۴,۱ - نشاسته ..... ۵۹
- ۳,۴,۲ - گلیکوژن ..... ۶۴
- ۳,۴,۳ - تولید شربت ذرت ..... ۶۴
- ۳,۴,۴ - سلولز ..... ۶۵
- ۳,۴,۵ - همی سلولز ..... ۶۶
- ۳,۴,۶ - پکتین ..... ۶۷
- ۳,۴,۷ - صمغ ها ..... ۶۸

## ۱ - پروتئین ها

پروتئین ها پلیمری از اسیدهای آمینه هستند که به دلیلی ساختمان و ترکیب شیمیایی خود در خصوصیات فیزیکی و بافتی غذا و ایجاد عطر و طعم در غذا حائز اهمیت می باشند. از نقطه نظر بیولوژیک نیز با تأمین آمینواسیدهای ضروری به بدن در ساخت پروتئین های و آنزیم ها و بسیاری از هورمون های کمک می کنند.

### ۱,۱ - اسیدهای آمینه

با وجود اینکه آمینواسیدهای زیادی در طبیعت وجود دارند اما فقط ۲۰ نوع از آنها در ساختمان پروتئین ها دخالت دارند شکل ساختمانی آمینواسیدها در زیر نشان داده شده است.



زنجیره جانبی R مشخص کننده نوع آمینواسید می باشد و ویژگی های منحصر به فرد هر آمینواسیدی مربوط به این زنجیره است. بر اساس نوع زنجیره جانبی آمینواسید ها را به ۴ گروه تقسیم می کنند:

۱ - اسیدهای آمینه با زنجیره غیر قطبی و غیر باردار مثل : آلانین، لوسین، ایزولوسین، متیونین، فنیل آلانین، پرولین، و والین

۲ - اسیدهای آمینه با زنجیره جانبی قطبی و غیر باردار مثل: سرین ، ترئونین، تیروزین و سیستئین. این آمینواسید ها می توانند از طریق پیوندهای هیدروژنی با دیگر آمینواسید ها پیوند برقرار کنند.

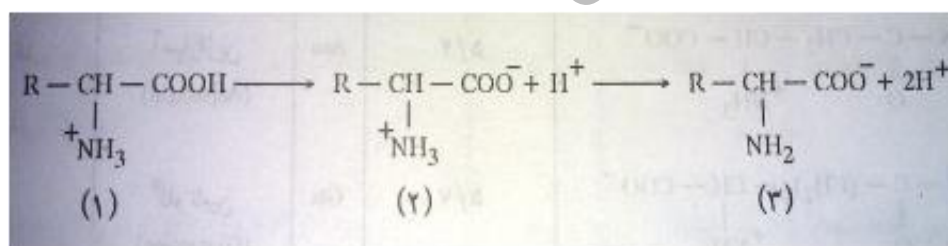
۳ - اسیدهای آمینه با زنجیره جانبی با بار مثبت مانند لیزین، آرژنین و هیستیدین

۴ - اسیدهای آمینه با زنجیره جانبی با بار منفی مانند گلوتامیک اسید و آسپارتیک اسید

نوع دیگر طبقه بندی اسیدهای آمینه از نظر بیولوژیک می باشد که آمینواسیدها به دو دسته ضروری و غیر ضروری تقسیم می شوند. اسیدهای آمینه ضروری در بدن ساخته نمی شوند و باید از طریق رژیم غذایی دریافت شوند که عبارتند از : والین، لوسین، ایزولوسین، ترئونین، فنیل آلانین، تریپتوفان، متیونین و لیزین . همچنین هیستیدین برای نوزاد انسان و آرژنین برای نوزاد حیوانات ضروری می باشد.

اسیدهای آمینه طبیعی از نظر ساختمان فضایی به صورت L می باشند. تمام اسیدهای آمینه به جز گلیسین که گروه R آن هیدروژن می باشد، دارای کربن نامتقارن بوده، بنابراین نور پلاریزه را منحرف کرده و اصطلاحاً فعال نوری می باشند.

اسیدهای آمینه به دلیل داشتن گروه های کربوکسیل و امین می توانند بر حسب PH به صورت کاتیون، آنیون و یا یون دوجنسی (زویتر یون) وجود داشته باشند.



تصویر ۱-۲، ۳ به ترتیب حالت کاتیونی، دوجنسی و آنیونی آمینواسید را نشان می دهد

آمینواسیدها در محیط اسیدی (غلظت بالای یون هیدروژن) به صورت کاتیون، و در محیط قلیایی به صورت آنیون می باشند. در یک PH خاص هر دو گروه امین و کربوکسیل به ترتیب دارای بار مثبت و منفی هستند و بنابراین مولکول دارای بار خالص صفر می باشد. به این PH، نقطه ایزوالکتریک یا PI می گویند (یون دوجنسی). آمینواسیدهای دارای یک گروه کربوکسیل و یک گروه امین PI برابر ۵/۵-۶ دارند.

## ۱,۲- پروتئین ها

از میانکنش گروه امین یک آمینواسید با گروه کربوکسیل آمینواسید ماقبل آن یک پیوند تشکیل می شود که به آن پیوند پپتیدی می گویند. حاصل این واکنش یک دی پپتید می باشد. با تجمع تعداد بیشتر آمینواسید ها توسط پیوندهای پپتیدی، اولیگوپپتید و سپس پلی پپتید به وجود می آید. هنگامی که در زنجیره پلی پپتیدی تعداد آمینواسید ها بیشتر از ۱۰۰ باشد به آن پروتئین می گویند.

پروتئین ها به دو گروه ساده و مرکب تقسیم بندی می شوند. پروتئین های ساده، پروتئین هایی هستند که فقط از آمینواسید تشکیل یافته است و در اثر تجزیه آن فقط آمینواسید بدست می آید. پروتئین های مرکب علاوه بر واحدهای آمینواسیدی دارای قطعاتی حاوی اسیدهای نوکلئیک (نوکلئوپروتئین ها)، کربوهیدرات (گلیکوپروتئین ها) و چربی (لیپوپروتئین ها) باشد.

پروتئین ها را می توان بر اساس حالیتشان نیز تقسیم بندی کرد. از این نظر پروتئین ها شامل:

آلبومین: محلول در آب و حساس به حرارت

گلوبولین: محلول در حلال های نمکی ضعیف

گلوکلین ها: محلول در ۷۰٪ الکل

گلوکلین ها: محلول در محلول های اسیدی و بازی رقیق

و نیز پرولامین ها، اسکروپروتئین ها، پروتامین ها و هیستیدین ها می باشد.

## ۱,۲,۱- ساختمان پروتئین ها

ساختمان نوع اول: این ساختمان از به هم پیوستن آمینواسید ها به وجود آمده و در واقع مشخص کننده ترتیب قرار گیری آمینواسید ها می باشد. ساختمان های نوع اول تعیین کننده ساختمان های بعدی پروتئین نیز می باشد.

برای نوشتن ترتیب آمینواسیدها از سه حرف نام اول هر آمینواسید استفاده کرده و ترتیب آمینواسیدها به شکلی نوشته می‌شود که آمینواسید انتهایی N (امین) در سمت چپ قرار گیرد.

Val – Pro – Ala

در این زنجیره پپتیدی نشان داده شده، والین (val) آمینواسید انتهایی N می‌باشد. Ala نیز آمینواسید انتهایی C (کربوکسیل) می‌باشد.

آمینواسید انتهایی N را می‌توان با واکنش سانگر یا استفاده از آنزیم آمینوپپتیداز تعیین کرد. آمینواسید انتهایی C را نیز می‌توان از واکنش پروتئین با هیدرازین و یا اثر آنزیم کربوکسی پپتیداز که آمینواسید انتهایی C را جدا می‌کند مشخص کرد. کامل‌ترین روش برای تعیین توالی آمینواسیدها، روش تجزیه ادمن می‌باشد. در این روش اسیدآمینه انتهایی N پروتئین با فنیل ایزوتیوسیانات واکنش داده و تولید N-فنیل تیوکابامویل پپتید می‌کند. سپس این کمپلکس تحت اثر اسید کلریدریک شکسته شده و آمینواسید انتها N به صورت یک ترکیب حلقوی جداسازی شده که آن را با روش‌های مخصوصی شناسایی می‌کنند.

پیوند پپتیدی به صورت ترانس می‌باشد. این پیوند حالت رزونانس داشته (NH – CO) و بنابراین یک پیوند یگانه معمولی نیست. این پیوند ویژگی‌هایی بین یک پیوند یگانه و دوگانه را دارا می‌باشد. به همین دلیل چرخش فضای برخلاف دیگر پیوندهای یگانه معمولی، برای این پیوند امکان پذیر نمی‌باشد. پیوندهای مجاور پیوند پپتیدی (کربن‌های  $\alpha$  که در دو طرف این پیوند قرار دارند) قابلیت چرخش داشته و با چرخش‌های خود شکل فضایی پروتئین را مشخص می‌کنند. در این چرخش‌ها، نوع و شکل زنجیره جانبی R نقش تعیین کننده در نوع چرخش دارد.

**ساختمان دوم:** ساختمان دوم پروتئین عموماً به شکل مارپیچی (هلیکس<sup>۱</sup>) یا ورقه چین خورده<sup>۲</sup> می‌باشد. در میان انواع مختلف مارپیچ‌ها، نوع آلفا بیشترین فراوانی را دارد. در این مارپیچ در هر دور  $\frac{3}{6}$  آمینواسید وجود داشته و جهت چرخش در آمینواسیدهای طبیعی نوع L از راست به چپ و از بالا به پایین می‌باشد. زنجیره‌های جانبی نیز به سمت بیرون حلقه قرار می‌گیرند. در طول مارپیچ اکسیژن متصل به کربن پپتیدی (کربن که تشکیل پیوند پپتیدی داده است) آمینواسید n با هیدروژن متصل به نیتروژنی که به کربن پپتیدی  $n+4$  متصل است، پیوند هیدروژنی برقرار کرده و نقش مهمی را در پایداری مارپیچ ایفا می‌کند. وجود آمینه اسیدهای پرولین و هیدروکسی پرولین به دلیل این که در این آمینواسیدها گروه آمین متصل به کربن پپتیدی فاقد هیدروژن است (دلیل آن این است که گروه آمین در حلقه قرار گرفته) لذا نمی‌تواند با ایجاد پیوند هیدروژنی که در بالا گفته شد سبب پایداری مارپیچ شود. بنابراین پروتئین‌ها دارای مقادیر بالای اسیدآمینه‌های پرولین و هیدروکسی پرولین (ایمینواسیدها) تشکیل مارپیچ آلفا نمی‌دهند. دلیل اینکه پروتئین فاقد ساختار مارپیچی است، وجود مقادیر بالای این دو آمینواسید در آن می‌باشد.

همچنین وجود آمینه اسیدهای با بار مشابه به دلیل ایجاد نیروی دافعه و نیز وجود آمینه اسید ایزولوسین به دلیل ممانعت فضایی بالای زنجیره جانبی آن، تأثیر منفی روی تشکیل مارپیچ دارند.

در شکل ورقه‌ای ساختمان دوم پروتئین، زاویه میان کربن‌های آلفا و پیوند C – N بیشتر بوده و مولکول حالت کشیده و زیگزاگی دارد. به دلیل این ساختمان کشیده‌تر امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی مانند آنچه در مارپیچ آلفا گفته شد وجود ندارد. در این حالت زنجیره‌های جانبی در بالا و پایین صفحه قرار می‌گیرند. زنجیره جانبی آمینواسیدهای هر صفحه با زنجیره‌های جانبی آمینواسیدهای صفحه مجاور پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند. در صورتی که دو زنجیره‌ای که با هم پیوند هیدروژنی می‌دهند هم جهت باشند (مثلاً هر دو از انتهای N به سمت C باشد) به ساختمان به وجود آمده موازی و در غیر این صورت به آن غیر موازی می‌گویند.

<sup>1</sup> Helix

<sup>2</sup> Pleated sheet

**ساختمان سوم:** این ساختمان بر اثر تا خوردن زنجیره پروتئین در طول محور زنجیره و قرار گرفتن هر قسمت زنجیره کنار قسمت‌های دیگر زنجیره به وجود می‌آید. مهم‌ترین عامل پایدار کننده این ساختار پیوندهای هیدروژنی فراوانی است که میان قسمت‌های زنجیره اصلی و نیز زنجیره اصلی با زنجیره‌های جانبی بوجود می‌آید، می‌باشد. میانکنش‌های آب‌گریز (هیدروفوب) نیز در پایداری مولکول دخالت داشته و با تجمع قسمت‌های آب‌گریز در داخل و قسمت‌های آب‌دوست (هیدروفیل) در بیرون بوجود می‌آید. البته همیشه اینطور نیست؛ مثلاً در پروتئین‌های نامحلول مانند لیپوپروتئین‌های حمل‌کننده چربی در خون تعداد زیادی آمینواسیدهای آب‌گریز در سطح پروتئین وجود دارد.

**ساختمان چهارم:** از اتصال دو یا چند زنجیره پپتیدی با پیوند غیر کوالان به یکدیگر به وجود می‌آید. به هر یک از این زنجیره‌ها یک زیر واحد می‌گویند. هموگلوبین (شامل ۲ زیر واحد مارپیچ آلفا و ۲ زیر واحد مارپیچ چین‌خورده بتا) میوزین با ۶ زیر واحد و برخی از آنزیم‌ها این نوع ساختار را دارند.

علاوه بر پیوندهای پپتیدی که تشکیل دهنده ساختار اول پروتئین می‌باشند، دیگر میانکنش‌های شرکت‌کننده در پایداری پروتئین عبارتند است:

**پیوند هیدروژنی:** انرژی آن ۲-۱۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد.

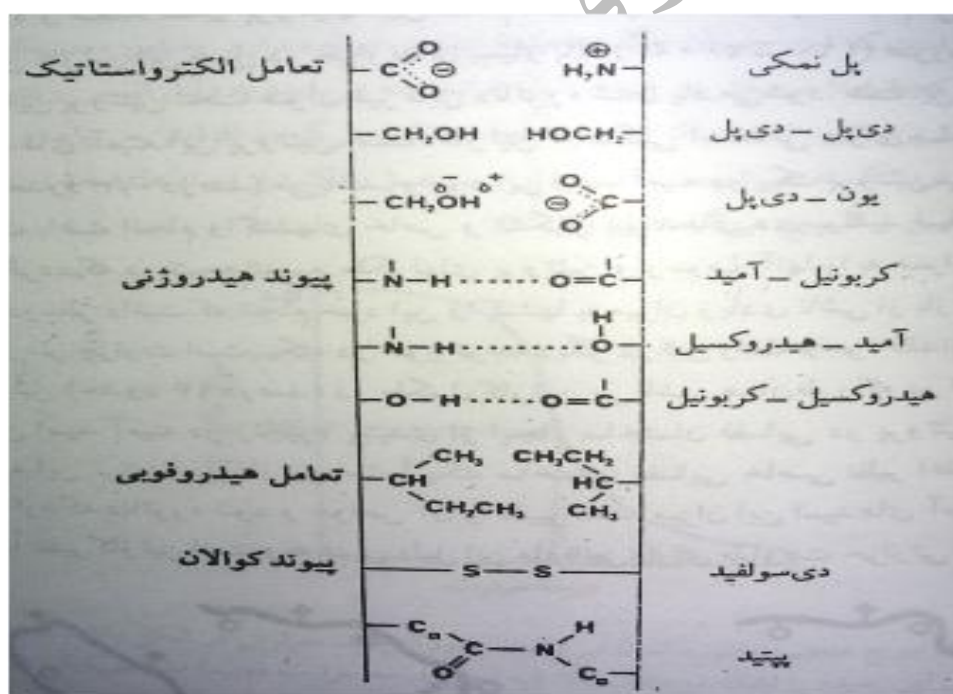
**پیوندهای دی‌سولفید:** مانند پیوندهای پپتیدی از نوع کوالان بوده و میان گروه‌های سولفیدریل (SH) به وجود آمده و قسمت‌های مختلف پروتئین را به هم متصل می‌کند که در نتیجه آن یک ساختار حلقوی در ساختار پروتئین به وجود می‌آید. انرژی این پیوند ۸۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد.

**میانکنش‌های هیدروفوب:** دارای انرژی ۱-۳ کیلوکالری بر مول می‌باشد. اگر زنجیره‌های جانبی اسیدامینه‌های غیر قطبی در حلال قطبی قرار گیرند این زنجیره‌ها سعی در دوری از محیط کرده و کنار هم تجمع می‌کنند که به آن برهمکنش‌های هیدروفوب می‌گویند.

**میانکنش های الکترواستاتیک یا یونی:** می توانند به صورت دافعه (وقتی دو یون با بار مشابه کنار هم قرار گیرند) یا جاذبه باشد. حدود یک سوم میانکنش های یونی در پروتئین ها از نوع دافعه می باشد. این میانکنش ها علاوه بر دو یون می تواند بین یک یون و یک عامل دوقطبی نیز صورت گیرد. انرژی این پیوند ۱۰-۲۰ کیلوکالری بر مول می باشد.

**برهمکنش های واندروالسی:** با افزایش فاصله مولکول ها از هم از بین می رود. نیروهای ضعیفی بوده و انرژی آن در حد ۰/۲۵-۲ کیلوکالری بر مول می باشد و از کنار هم قرار گرفتن اتم ها بوجود می آید.

**ممانعت فضایی:** در اسید آمینه های با زنجیره جانبی حجیم یک ممانعت فضایی در برابر چرخش پیوند ایجاد می کند.



شکل ۲ - انواع پیوندهای پایدار کننده در پروتئین ها

## ۱،۲،۲ - دنا توره شدن پروتئين

اساساً ساختار پروتئين ها حساس و شکننده بوده و تحت عوامل مختلف از شکل طبیعی خود خارج می‌شوند. به این حالت دنا توره شدن (واسرشت شدن) می‌گویند. دی دنا توره شدن پیوندهای پپتیدی بدون تغییر باقی می‌ماند بنابراین ساختار اول پروتئين حفظ می‌گردد. در این فرایند ساختمان پروتئين از حالت پیچ خورده و درهم به حالت کشیده و باز تبدیل شده و طول زنجیره پروتئينی افزایش می‌یابد.

مهم‌ترین عامل دنا توره کنند حرارت می‌باشد. عمل دنا توره شدن و انعقاد پروتئين های معمولی بین دمای ۵۵- ۸۵ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. در طی دنا توره شدن به دلیل باز شدن زنجیره پپتیدی، زنجیره‌های جانبی آب گریز که در حالت عادی در داخل ساختار پروتئين بوده‌اند به سطح می‌آید که این موضوع می‌تواند روی حلالیت و دیگر ویژگی‌های پروتئين تأثیر بگذارد. وجود گروه‌های سولفیدریل که در امینواسید سیستئين وجود دارد در هنگام حرارت دهی با تشکیل پیوندهای دی سولفید باعث اتصال زنجیره‌های پروتئين به هم شده و سبب رسوب پروتئين ها می‌شود. علت مقاومت زیاد پروتئين کازئين (با دمای دنا توره شدن ۱۶۰-۲۰۰ درجه سانتی گراد) این که اولاً این پروتئين همان گونه که قبلاً گفته شد دارای آمینواسیدهای پرولین زیادی می‌باشد (۱۴٪) و به همین دلیل اساساً ساختار مارپیچ آلفا و در هم فشرده‌ای ندارد که در اثر حرارت باز شده و دنا توره شود، دلیل دوم این است که در این پروتئين امینواسید سیستئين (دارای گروه سولفیدریل) کمی وجود داشته (۳٪) و همانطور که گفته شد هر چه میزان این امینواسید کمتر باشد مقاومت پروتئين در برابر دنا توره شدن بیشتر می‌شود.

پروتئين کلاژن نیز همانند کازئين پرولین زیادی داشته و به همین دلیل دارای مقاومت حرارتی زیادی می‌باشد. دنا توره شدن پروتئين ها در یک محدوده حرارتی کم اتفاق می‌افتد و پس از شروع با سرعت زیاد انجام می‌شود. علت آن است که با شکستن اولین پیوند بار نگه داشتن ساختار پروتئين بر عهده دیگر پیوندهای باقی مانده قرار

می گیرد و این پیوندهای به خاطر فشاری که روی آنها است حساس تر می شوند. در این صورت پس از شکستن چند پیوند دیگر باقی پیوندها به سرعت شکسته شده و ساختار پروتئین فرو می باشد.

سرما و انجماد (به ویژه در شیر و تخم مرغ) و عوامل مختلف مکانیکی نظیر هم زدن (مانند آنچه در کف کردن پروتئین در جریان هم زدن سفیده به وجود می آید)، فشار و تابش نیز باعث دناتوره شدن پروتئین ها می شوند. قرار گرفتن پروتئین ها میان دو سطح قطبی و غیر قطبی مثل آب و روغن باعث باز شدن و رانده شدن قسمت های هیدروفوب به طرف محیط غیر قطبی می شود.

افزایش بسیار بالا یا پایین PH با افزایش بارهای مشابه و ایجاد دافعه در زنجیره پروتئین باعث باز شدن ساختار پروتئین و دناتوره شدن آن می شود. افزودن یک حلال الی که ثابت دی الکتریک پایین تری از آب دارد (مانند الکل) با تأثیر روی میانکنش های الکترواستاتیک باعث کاهش پایداری پروتئین شده و ممکن است آن را دناتوره کند. حلال های غیر قطبی با نفوذ به درون قسمت های آب گریز پروتئین روی میانکنش های هیدروفوب تأثیر گذاشته و پروتئین را ناپایدار می کنند (مانند همان کاری که قسمت غیر قطبی دترجنت ها می کنند). اوره و برخی نمک ها نیز می توانند باعث دناتوره شدن پروتئین ها شوند.

هنگامی که دناتوره شدن بر اثر وجود یک عامل یا ماده دناتوره کنند باشد با حذف آن ماده ممکن است پروتئین به حالت طبیعی خود برگردد.

### ۱،۲،۳ - خواص کاربردی پروتئین ها

**جذب آب:** جذب آب مهمترین خصوصیت فیزیکی پروتئین ها بوده و تأثیر زیادی روی ساختمان ماده غذایی، ویژگی های فرایند صورت گرفته روی غذای حاوی پروتئین (مانند فرایند خشک کردن) و نیز روی فساد ماده غذایی از جهت تأثیری که پروتئین ها روی فعالیت ابی می گذارند، دارد. هر عاملی که روی بارهای سطح پروتئین

تأثیر بگذارد و نیز مواد که روی تشکیل پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آب و پروتئین تأثیر گذاشته یا با آن رقابت کنند (مانند اوره)، می‌توانند روی خواص جذب آب پروتئین تأثیر منفی بگذارند.

دنا توره شدن پروتئین با آوردن گروه‌های آب گریز به سطح، حلالیت پروتئین را کاهش می‌دهند. از طرفی اگر دنا توره شدن در حد وسیعی باشد که باعث تجمع پروتئین ها شود به دلیل کاهش سطح تماس پروتئین با آب، از میزان جذب آب پروتئین کاسته می‌شود.

البته اگر پروتئین حالت فشرده داشته باشد و حرارت دادن ملایم باعث باز شدن این حالت فشرده شود (بدون دنا توره شدن)، این حرارت دهی می‌تواند قابلیت جذب آب پروتئین را به دلیل افزایش سطح تماس آن با آب افزایش دهد.

**حلالیت:** پروتئین ها به دلیل اینکه مولکول‌های درشتی می‌باشند به صورت کلوئیدی در آب وجود دارند. در بسیاری از سیستم‌های غذای پروتئین ها به صورت محلول در سیستم مورد نظر و مطلوب می‌باشند. معمولاً عواملی که تأثیر منفی روی جذب آب پروتئین می‌گذارند، روی حلالیت پروتئین نیز تأثیر می‌گذارند. البته همیشه این گونه نیست؛ برای مثال همان گونه که گفته شد با حرارت دهی ملایم ممکن است جذب آب پروتئین افزایش یابد در حالی که این عمل تأثیری روی افزایش حلالیت آن ندارد.

به طور کلی هر چه حلال قطبی‌تر باشد حلالیت پروتئین در آن افزایش می‌یابد. نمک‌های خنثی در غلظت کم به دلیل این که با قرار گرفتن در میان زنجیره پروتئینی از برقراری پیوند بین زنجیره‌ها و تجمع آنها جلوگیری می‌کنند، باعث افزایش حلالیت پروتئین می‌شوند که به این پدیده حل شدن توسط نمک (salting in) گفته می‌شود. در این مورد تأثیر نمک‌های دو ظرفیتی مانند  $MgCl_2$  تأثیر بیشتر از نمک‌های تک ظرفیتی مانند NaCl دارند. اما چنانچه غلظت نمک از حدی بالاتر رود به دلیل رقابت با پروتئین برای جذب آب به دلیل تعداد

زیاد یون‌های محلول، جذب آب توسط پروتئین کاهش یافته و بنابراین از حلالیت پروتئین کاسته می‌شود که به این پدیده **salting out** می‌گویند.

وجود یک شرایط قلیایی به دلیل اینکه سبب تشکیل گروه‌های کربوکسیل یونیزه با بار منفی می‌شود، می‌تواند تا حدودی ساختار پروتئین را باز کرده و بنابراین حلالیت آن را افزایش دهند. نمک‌های پروتئینی مانند کازئینات سدیم به دلیل اینکه در شرایط قلیایی ساخته می‌شوند و هنگام حل شدن به دلیل گروه‌های یونیزه کربوکسیل بار منفی، دارای حلالیت بالایی می‌باشند. البته اگر نمک به کار رفته از نوع دو ظرفیتی باشد می‌تواند بین دو رشته زنجیره پروتئینی پل تشکیل داده و باعث تجمع پروتئین و کاهش حلالیت آن شود.

در طی فرایند خشک کردن ماده غذایی اگر شرایط خشک کردن طوری باشد که باعث ایجاد ساختمان پر خلل و فرج در ماده غذایی شود به دلیل افزایش سطح تماس پروتئین با آب، جذب آب و حلالیت پروتئین را افزایش می‌دهد. اگر پروتئین دناتوره شده باشد می‌توان با هیدرولیز جزئی پروتئین حلالیت آن را افزایش داد که این ناشی از کوچکتر شدن پروتئین و اضافه شدن به تعداد گروه‌های آب دوست می‌باشد.

پروتئین‌ها در نقطه ایزوالکتریک شان دارای کمترین حلالیت می‌باشند.

**ویسکوزیته:** جذب آب توسط پروتئین‌ها و همچنین اتصال پروتئین‌ها به یکدیگر از دلایل افزایش ویسکوزیته محلول توسط پروتئین‌ها می‌باشد. محلول‌های پروتئینی در دسته مواد شبه پلاستیک (سودوپلاستیک) قرار می‌گیرند. یعنی ویسکوزیته آنها با افزایش نیروی برش کاهش می‌یابد. پروتئین‌ها بر اثر دناتوره شدن معمولاً ویسکوزیته شان افزایش می‌یابد.

**تشکیل ژل:** برای تشکیل ژل توسط پروتئین باید ساختمان فشرده پروتئین باز شده تا بتواند شبکه مورد نیاز برای تشکیل ژل را به وجود آورد. طبیعی است که دناتوره شدن پروتئین با باز کردن و رشته‌ای کردن ساختار پروتئین می‌تواند پروتئین را برای تشکیل ژل آماده کند.

به دلیل اینکه برای تشکیل ژل میانکنش های مختلفی از جمله میانکنش های ایزوالکتریک دخالت دارند، در نقطه ایزوالکتریک که پروتئین بدون بار می باشد، ژل تشکیل شده کم آب تر و سفت بوده و حجم کمتری دارد. ژل تشکیل شده توسط پروتئین ممکن است با حرارت دهی به سول تبدیل شود. البته در صورتی که در جریان تشکیل ژل پیوندهای دی سولفید به وجود آمده باشد به دلیل اینکه این پیوندها به انرژی بالایی برای شکسته شدن نیاز دارند، تبدیل ژل به سول امکان پذیر نمی باشد (مانند تشکیل ژل توسط اووآلبومین که قابل برگشت نیست).

**خصوصیت امولسیون کنندگی:** پروتئین ها به دلیل داشتن قسمت های آب دوست و آب گریز در مولکول خود طبیعتاً می توانند به عنوان امولسیون کننده عمل کنند. پایداری بسیاری از سیستم ها غذایی نظیر شیر، کره، بستنی و کالباس ها به دلیل وجود پروتئین است. در شیر گلبول های چربی به دلیل اینکه در سطح آنها پروتئین قرار دارد در محیط آبی شیر پایدار هستند (پروتئین های سطحی به عنوان امولسیون کننده عمل می کنند). پس از هموژنیزه کردن ساختار غشاء تخریب شده که در این حالت پروتئین های کازئین با قرار گرفتن روی سطح غشاء باعث پایداری گلبول های چربی شکسته شده می شوند.

PH و غلظت نمک نیز روی خاصیت امولسیون کنندگی پروتئین ها تأثیر می گذارد. پروتئین ها در PH ایزوالکتریک شان به دلیل جذب آب کمتر در PI کمترین خاصیت امولسیون کنندگی را دار می باشند. با کاهش غلظت نمک ها نیز خاصیت امولسیون کنندگی پروتئین ها افزایش می یابد.

باز شدن جزئی زنجیره پروتئینی که با آرایش بهتر گروه های آب دوست و آب گریز همراه است، سبب افزایش خاصیت امولسیون کنندگی پروتئین ها می شود. مثلاً بتا-لاکتوگلوبولین و دیگر پروتئین های آب پنیر چنانچه برای مدت ۱۰-۱۵ دقیقه در PH قلیایی یا اسیدی و دمای ۵۰-۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شوند به دلیل از میان رفتن پاره های از اتصالات و باز شدن زنجیره پروتئینی خاصیت امولسیون کنندگی بهتری خواهند داشت. پروتئولیز محدود به سبب افزایش حلالیت پروتئین و کوچکتر شده پروتئین که باعث سهولت قرار گرفتن آن در

سطوح آب - چربی و هوا - آب می‌شود، باعث افزایش قدرت امولسیون کنندگی پروتئین می‌شود. باید توجه داشت اگر هیدرولیز زیاد انجام شود سبب کاهش ویسکوزیته شده و راز این طریق پروتئین نقش خود را در پایدار کردن امولسیون از دست می‌دهد.

#### ۱,۲,۴ - قهوه‌ای شدن

واکنش قهوه‌ای شدن بین گروه‌های امین آزاد پروتئین و گروه هیدروکسیل گلیکوزیدی قندهای احیا کننده یا ترکیبات آلدئیدی و کتون تولید شده در جریان اکسیداسیون چربی‌ها انجام می‌شود. امینواسید لیزین به دلیل داشتن گروه امین آزاد به این واکنش خیلی حساس است و در اثر انجام این واکنش از بین می‌رود. این واکنش در برخی محصولات مانند ایجاد رنگ قهوه‌ای در پوسته نان برشته و ایجاد طعم خاص مطلوب می‌باشد. در اکثر مواد غذایی به دلیل ایجاد رنگ تیره و نامطلوب و کاهش ارزش تغذیه‌ای در اثر نابودی لیزین انجام این واکنش نامناسب می‌باشد. برای سنجش نابودی لیزین می‌توان از واکنش سانگر با بکار گیری ۱ - فلورو - ۲ - ۴ - دی نیتر و بنزن که با امین آزاد امینواسید لیزین واکنش می‌دهد، استفاده کرد. انجام این واکنش به نشان دهنده میزان لیزین های باقی مانده است.

البته در واکنش مایلارد امینواسید انتهایی N زنجیره پروتئینی که دارای امین آزاد می‌باشد نیز در واکنش مایلارد شرکت می‌کند و از بین می‌رود. ترکیبات ساخته شده در اثر واکنش مایلارد ممکن از سم بوده و ایجاد جهش کند. این واکنش می‌تواند در دمای محیط نیز انجام شود اما سرعت آن خیلی کمتر می‌باشد.

**مراحل انجام واکنش مایلارد:** اگر قند شرکت کننده در واکنش مایلارد یک آلدوز باشد در این صورت عامل احیا کننده آن پس از واکنش با گروه امین آزاد پروتئین تشکیل باز شیف آلدیمین و سپس آلدوزیل امین می‌دهد. این تبدیل در رطوبت پایین بهتر انجام می‌شود. آلدوزیل امین طی یک واکنش که تغییر وضعیت

آمادوری نامیده می‌شود به کتوزآمین (محصول آمادوری) تبدیل می‌شود که محصول نهایی واکنش قند احیاکننده آلدوز با آمین آزاد پروتئین می‌باشد.

اگر قند وارد شده به واکنش یک کتوز باشد همان طور که در شکل پایین نشان داده شده است محصول نهایی واکنش آلدوز آمین می‌باشد و در طی یک واکنش که به آن تغییر وضعیت هینز گفته می‌شود، کتوز آمین تبدیل به آلدوز آمین (محصول هینز) می‌شود.

ترکیبات تولید شده در این دو واکنش طی یکسری واکنش‌های دیگر به محصولاتی با یک یا چند عامل کربوکسیلی تبدیل می‌شوند که این ترکیبات می‌توانند در تشکیل یکسری مواد دیگر از جمله هیدروکسی متیل فورفورال که شاخص انجام واکنش مایلارد است، شرکت کنند.

واکنش دیگری که می‌تواند انجام شود موسوم به تجزیه استرکر می‌باشد که در تشکیل عطر و طعم خاص در نان، کاکائو و سایر مواد برشته دخالت دارد. در این واکنش یک ترکیب دی کربونیل (دارای دو گروه کربونیل) با یک امینواسید آلفا وارد واکنش شده و تشکیل آلدئیدی که دارای یک کربن کمتر از امینواسید شرکت کننده در واکنش می‌باشد، می‌دهد. این ترکیب کتونی ممکن است پس از یکسری تغییرات تبدیل به پیرازین ها که از جمله ترکیبات ایجاد کننده طعم هستند، تبدیل شوند.

ترکیبات قهوه‌ای تا سیاه تشکیل شده در واکنش مایلارد ناشی از تشکیل رنگدانه‌هایی به نام ملانوییدین ها می‌باشد که ممکن است از طریق دو مکانیزم تشکیل شود:

۱ - تشکیل ملانوییدین ممکن است از تجمع و پلیمر شدن ترکیبات چند کربونیلی غیر اشباع تولید شده در جریان واکنش مایلارد به وجود بیاید.

۲ - همچنین ملانوییدین ممکن است از پلیمر شدن ترکیبات فورانی و پیرولی تولید شده در طی واکنش مایلارد تشکیل شود.

## اثر عوامل مختلف بر قهوه‌ای شدن غیر آنزیمی:

به ازای هر ۱۰ درجه سانتیگراد افزایش دما سرعت واکنش مایلارد و قهوه‌ای شدن ۲ تا ۳ برابر می‌شود. همچنین هر چه واکنش قهوه‌ای شدن در دمای بالاتری انجام شود، ملانوئیدین های تشکیل شده دارای تعداد کربن بیشتری بوده و در نتیجه رنگ‌های تشکیل شده تیره‌تر خواهند بود. اگر قند شرکت کننده در واکنش فروکتو باشد اثر افزایش دما روی قهوه‌ای شدن بیشتر خواهد بود.

PH پایین و اسیدی از واکنش مایلارد جلوگیری می‌کند و این واکنش در PH ها کمتر از ۶ انجام نخواهد شد. از طرفی به دلیل پیشرفت واکنش مایلارد سبب مصرف گروه‌های امین آزاد (به عنوان عوامل قلیایی کننده محیط) می‌شود، خود انجام واکنش نقش جلوگیری کننده از انجام بیشتر آن دارد.

رطوبت بحرانی برای انجام این واکنش ۰/۷-۰/۶ می‌باشد و در خارج از این محدوده سرعت واکنش کمتر خواهد بود. در رطوبت بالا و PH پایین قهوه‌ای شدن بیشتر ناشی از کارامل شدن می‌باشد، در حالی که در رطوبت پایین و PH بالا بیشتر واکنش مایلارد انجام می‌شود.

به طور کلی پنتوز ها نسبت به هگزوز ها بیشتر در واکنش مایلارد شرکت می‌کنند. مونوساکارید نیز بیشتر از دی ساکارید ها در این واکنش شرکت می‌کنند. آمادگی قندها برای شرکت در این واکنش به ترتیب عبارتند از:

ریبوز < زایلوز < آرابینوز < مانوز < فروکتوز < گلوکز

در این جا سه تایی اولی پنتوز بوده و سه تایی آخری هگزوز می‌باشند.

وجود آهن و مس سرعت این واکنش را بیشتر می‌کند و در این جا آهن سه ظرفیتی نسبت به آهن دو ظرفیتی دارای اثر بیشتری می‌باشد. پروتئین شرکت کننده در این واکنش نیز روی سرعت واکنش مؤثر می‌باشد. برای جلوگیری از این واکنش باید درجه حرارت، PH و میزان رطوبت را طوری کنترل کرد که خارج از محدوده بهینه

برای انجام این واکنش باشد. همچنین می‌توان از گاز  $SO_2$  استفاده کرد که با ترکیبات واسطه واکنش مایلارد وارد واکنش می‌شود و از کندانس شدن این ترکیبات و تشکیل ملانوئیدین جلوگیری می‌کند.

اساساً پروتئین‌های متصل به ملانوئیدین که در جریان واکنش مایلارد به وجود می‌آیند قابلیت هضم کمتری داشته و ممکن است جهش‌زا نیز باشند. در جریان کندانس شدن (تجمع) ترکیبات در جریان مایلارد، مقداری آب نیز تولید می‌شود که به دلیل رقیق کردن محیط می‌تواند مانند اثر کاهش PH ایجاد شده در واکنش مایلارد اثر جلوگیری کننده روی پیشرفت واکنش مایلارد داشته باشد.

اثر اکسیژن روی اسید آسکوربیک نیز می‌تواند رنگدانه‌های قهوه‌ای تولید کند که این واکنش نیز ممکن است در دسته واکنش‌های قهوه‌ای شدن غیر آنزیمی طبقه بندی شود. این واکنش به ویژه در عصاره مرکبات غالب می‌باشد.

در جریان برشته کردن، واکنش مایلارد ممکن است تعدادی ترکیبات دارای خاصیت آنتی اکسیدانی به وجود آورد. ثابت شده است که اگر امینواسیدهای شرکت کننده در مایلارد آلانین و پرولین باشند، ترکیبات آنتی اکسیدانی بیشتری تولید می‌شود. البته ممکن است در جریان این واکنش‌ها تعدادی ترکیبات پراکسیدان (تشدید کننده اکسیداسیون) نیز تولید شوند.

## ۱,۲,۵- کیفیت تغذیه‌ای پروتئین‌ها

پروتئین‌های گیاهی نسبت به پروتئین‌های حیوانی کیفیت تغذیه‌ای کمتری دارند که می‌تواند سه دلیل داشته باشد: دلیل اول کمبود اسیدامینه‌های ضروری در پروتئین‌های گیاهی می‌باشد. به طور مثال گندم از لحاظ لیزین، سویا از نظر امینواسید گوگرد دار متیونین و ذرت از نظر لیزین و تریپتوفان دچار کمبود هستند. دومین دلیل گرفتار بودن پروتئین‌های گیاهی در یک ماتریکس سلولزی است که از اثر آنزیم‌های گوارشی و هضم آن جلوگیری می‌کنند. سومین دلیل وجود ترکیبات سمی و بازدارنده به همراه برخی پروتئین‌های گیاهی می‌باشد،

مانند بازدارنده تریپسین در سویا که از اثر تریپسین روی پروتئین در سیستم گوارش جلوگیری می‌کند. البته این اثر با حرارت دهی پروتئین از بین می‌رود.

این کمبود را می‌توان با افزودن امینواسیدهای سنتزی ضروری به پروتئین‌های گیاهی یا مصرف همزمان دو ماده گیاهی که کمبود آمینواسیدی یک توسط دیگری و بالعکس جبرانی می‌شود، برطرف کرد. نسبت مصرف غلات به حبوبات در رژیم غذایی باید  $\frac{2}{3}$  به  $\frac{1}{3}$  باشد، زیرا اولی از نظر لیزین کمبود داشته ولی از نظر امینواسید گوگردی قوی می‌باشد در حالی که در حبوبات عکس این حالت وجود دارد.

برای آگاهی از درصد پروتئین در غذا معمولاً با روش‌هایی درصد نیتروژن آن را اندازه‌گیری می‌کنند. سپس عدد بدست آمده را در یک ضریب که خاص هر پروتئین غذایی اس ضرب می‌کنند و بدین ترتیب درصد پروتئین غذا بدست می‌آید. این ضریب بین  $\frac{6}{4}$  -  $\frac{7}{5}$  می‌باشد.

### ۱،۲،۶ - تغییر در ارزش تغذیه‌ای پروتئین‌ها

به طور کلی حرارت دهی ملایم به دلیل اینکه زنجیره پروتئین تا حدودی باز شده و بهتر می‌تواند تحت اثر آنزیم‌های گوارشی قرار گیرد، کیفیت پروتئین را بهبود می‌بخشد. از طرفی حرارت دهی می‌تواند باعث نابودی مواد سمی و مضر مانند بازدارنده تریپسین، هم آگلوتنین و سمومی که ماهیت پروتئینی دارند (مانند برخی سموم میکروبی) می‌شود و بنابراین می‌تواند کیفیت ماده غذایی را بالا ببرد. در پروتئین سویا زمانی که حرارت ببیند ارزش تغذیه‌ای آن بالا می‌رود که  $60\%$  آن بدلیل باز شدن ساختار پروتئین آن است که در حالت عادی به دلیل فشردگی در مقابل آنزیم تریپسین مقاوم می‌باشد و  $40\%$  آن نیز بدلیل از بین رفتن بازدارنده تریپسین می‌باشد.

البته حرارت دهی در دمای بالا می‌تواند اثرات سوئی روی پروتئین داشته باشد. تریپتوفان در دمای بالا و حضور اکسیژن اکسید شده و از بین می‌رود. در حرارت بالای  $200$  درجه سانتیگراد ایزومری شدن امینواسیدها رخ

خواهد داد (تبدیل ایزومر طبیعی L به D). بدلیل اینکه فرم D امینواسید فاقد ارزش تغذیه‌ای می‌باشد و هضم نمی‌شود، از کیفیت پروتئین کاسته می‌شود. امینواسید فرم D در غلظت بالا ممکن است سمی نیز باشد.

حرارت دهی در دمای بالاتر از استریل کردن و در غلظت کم کربوهیدرات و عدم وقوع واکنش مایلارد، سبب اتصال گروه‌های امین آزاد پروتئین و گروه کربوکسیل در زنجیره پروتئین می‌شود. این واکنش اساساً بین لیزین و گلوتامیک اسید و آسپارتیک اسید انجام می‌شود که علاوه بر کاهش میزان لیزین، به دلیل اتصالات تشکیل شده در زنجیره پروتئین، ساختار پروتئین را فشرده کرده و قابلیت دسترسی آنزیم‌ها گوارشی به آن را محدود می‌کند که کاهش ارزش تغذیه آن را در پی دارد.

حرارت دهی پروتئین‌ها در شرایط قلیایی سبب تبدیل سرین و سیستئین به دهیدروآلانین می‌شود. این ماده بسیار فعال می‌باشد و با گروه امین آزاد لیزین واکنش داده و تشکیل لیزینوآلانین می‌شود. زمانی که در پروتئین لیزینوآلانین به وجود بیاید تا ۵۰٪ آن پروتئین جذب نمی‌شود. از طرفی دیگر این ماده در حیوانات آزمایشگاهی سبب اسهال، بزرگ شدن پانکراس و ریزش مو شده است. وجود گلوکز، هیپوسولفیت و بی سولفیت از انجام چنین واکنش نامطلوبی در غذا جلوگیری می‌کند.

### ۱،۳ - پروتئین های ماده غذایی

#### ۱،۳،۱ - پروتئین گوشت

پروتئین های گوشت به سه دسته میوفیبریلی، سارکوپلاسمی و پروتئین های پیوندی (استروما) تقسیم می‌شود. پروتئین های میوفیبریل شامل میوزین، آکتین، تریپونین و تریپومیوزین می‌باشد و ۵۰-۵۵٪ پروتئین های گوشت را تشکیل می‌دهند. پروتئین های سارکوپلاسمی شامل صدها پروتئین از جمله میوگلوبین و آنزیم‌ها بوده و ۳۰-۳۵٪ پروتئین های گوشت را تشکیل می‌دهد. پروتئین های پیوندی شامل کلاژن و الاستین می‌باشد و ۱۵-۲۰٪ از مجموع پروتئین های گوشت را شامل می‌شود.

سلول‌های ماهیچه‌ای رشته‌های بسیار طویل بوده که فیبر نامیده می‌شوند. در هر سلول فیبری حدود صد رشته نخ‌ی شکل به نام میوفیبریل در داخل سارکوپلاسم (سیتوپلاسم سلول ماهیچه‌ای) قرار دارند. هر میوفیبریل از واحدهای سازنده یکسانی به نام سارکومر تشکیل شده است که در امتداد هم قرار گرفته و میوفیبریل را به وجود می‌آورند. سارکومر ها توسط نوارهای باریکی به نام خطوط Z از هم جدا می‌شوند. ساختار میوفیبریل در پایین نشان داده شده است.

میوزین پروتئین اصلی سازنده میوفیبریل می‌باشد و از ۶ ریز واحد تشکیل شده است؛ دو زیر واحد سنگین و چهار زیر واحد سبک. واحدهای سنگین دارای قدرت تجزیه ATP (آز) در حضور آکتین می‌باشند. حضور یون‌های کلسیم و منیزیم فعالیت ATP آز را فعال می‌کند.

آکتین به مقدار  $\frac{1}{3}$  میوزین وجود داشته و بر خلاف میوزین از یک پروتئین ساده و بدون زیر واحد تشکیل شده است. این پروتئین در حالت عادی به صورت کروی بوده و آکتین  $G^3$  نامیده می‌شود. در حضور غلظت خاصی از نمک آکتین‌های G کنار هم قرار گرفته و یک ساختار رشته‌ای به نام آکتین F را به وجود می‌آورند. در میوفیبریل رشته‌های آکتین F و میوزین به موازات هم قرار گرفته‌اند. رشته‌های آکتین F را رشته یا فیلامنت نازک و میوزین را رشته یا فیلامنت ضخیم می‌گویند. میان این دو رشته در طول زنجیره<sup>۳</sup> میوفیبریل پیوندهای عرضی برقرار می‌شود که در این حالت به مجموع آکتین و میوزین، اکتومیوزین می‌گویند.

ATP موجود در سلول‌های عضلانی نقش روان کنندگی را بین رشته‌های آکتین و میوزین بر عهده دارد. با فرمان عصبی، از شبکه اندوپلاسمی سلول‌های ماهیچه کلسیم آزاد می‌شود. باز آزاد شدن کلسیم فعالیت ATP آزی توسط میوزین فعال می‌شود و ATP شکسته می‌شود. در اثر شکستن ATP نقش روان کنندگیان از بین رفته و بنابراین با تشکیل اتصالات عرضی بین آکتین و میوزین و تشکیل اکتومیوزین می‌شود و بنابراین ماهیچه منقبض می‌شود. انرژی شکستن ATP نیز صرف کار مکانیکی می‌شود. هنگام برگشت به حالت استراحت، کلسیم از دورن

<sup>3</sup> Globular

سارکوپلاسم ماهیچه جمع اوری شده و ATP که به سرعت در سلول تولید می شود مجدداً حالت روان کنندگی بین رشته های اکتین و میوزین ایجاد کرده و باعث انبساط ماهیچه می شود. در حالت عادی چرخه گلیکولیز تولید ATP را بر عهده دارد. اما در صورت کمبود ATP تولیدی توسط گلیکولیز، کراتین فسفات به منزله یک ذخیره موقتی به ATP تبدیل می شود.

بعد از ذبح دام به دلیل قطع جریان تولید ATP به روش معمول و تمام شدن ذخیره کراتین فسفات، ماهیچه شروع به تولید بی هوازی ATP کرده که در جریانان اسید لاکتیک تولیدی باعث کاهش PH می شود. این کاهش PH باعث توقف فعالیت آنزیم های دخیل در تولید بی هوازی ATP می شود. از طرفی دیگر پس از مرگ به دلیل از بین رفتن مکانیزم های تنظیمی، غلظت کلسیم در سارکوپلاسم افزایش یافته و بنابراین سبب تشدید فعالیت تجزیه ATP توسط میوزین می شود که این خود باعث کاهش بیشتر ATP در ماهیچه می شود. با کاهش PH تا ۵/۴ که نقطه ایزوالکتریک پروتئین های گوشت می باشد، ظرفیت نگهداری آب ماهیچه کاهش می یابد. از طرفی به دلیل نبود ATP، رشته های اکتین و میوزین به هم نزدیک شده و با تشکیل اکتومیوزین ماهیچه منقبض شده و ظرفیت جذب آب آن کاهش می یابد.

به طور کلی ۱/۳ کاهش جذب آب ماهیچه مربوط به کاهش PH و ۲/۳ آن بدلیل کمبود ATP و در نتیجه انقباض سلول های ماهیچه در اثر تشکیل اکتومیوزین می باشد. به سفت شدن گوشت پس از ذبح جمود نعشی می گویند و زمان شروع آن به میزان ذخایر گلیکوژن، کراتین فسفات، نوع بافت و دما بستگی دارد. حرارت پایین با کند کردن واکنش هایی که به جمود نعشی منتهی می شود، زمان وقوع آن را طولانی تر می کند. انجماد باعث توقف جمود نعشی شده اما پس از انجماد زدایی، جمود نعشی به سرعت انجام گرفته و سبب انقباض شدید در بافت شده که باعث از دست رفتن مقداری زیادی آب از لاشه به صورت شیرابه می شود.

بعد از جمود نعشی بر اثر فعالیت آنزیم های پروتئولیتیک از سختی گوشت کاسته می شود و جذب آب آن بدلیل کوتاه شدن رنجیره های پروتئین و قرار گرفتن گروه های بار دار در سطح افزایش می یابد. به دلیل PH پایین

گوشت پس از جمود نعشی پروتئازهای قلیایی نمی‌توانند نقشی در این فرایند داشته باشند و نقش اصلی بر عهده پروتئازهای اسیدی مانند کاتپسین ها و CAF (فاکتورهای فعال شده با کلسیم که برای فعالیت به کلسیم و گروه سولفیدریل احتیاج دارند) می‌باشد.

کولاژن پروتئین اصلی بافت پیوندی گوشت می‌باشد و از سه رشته پروتئینی تشکیل شده است. هر زنجیره از واحدهای کروی به نام تروپومیوزین تشکیل شده که در امتداد هم قرار گرفته و رشته‌ها را به وجود می‌آورند. حدود ۷۰٪ آمینواسیدهای هر زنجیره از گلیسین (۳۵٪)، پرولین (۲۰٪) و الانین (۱۲٪) تشکیل یافته است. این آرایش آمینواسیدی اجازه تشکیل پیوندهای هیدروژنی فراوان را بین ۳ رشته کلاژن می‌دهد (منظور پیوند عرضی است) و از این طریق باعث استحکام این مولکول می‌شود. هر چه سن حیوان بیشتر شود این پیوندهای عرضی محکم‌تر شده و کلاژن حالت سفت‌تری پیدا می‌کند، به همین دلیل گوشت دام‌های مسن سفت می‌باشد. کلاژن به دلیل مقدار بالای آمینواسیدهای ضروری و عدم وجود تریپتوفان و سیستئین در آن، از کیفیت تغذیه‌ای خوبی برخوردار نیست.

برای تهیه ژلاتین از کلاژن توسط حرارت، ۳ مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول با شکستن تعدادی از پیوندهای پپتیدی کلاژن به قطعات کوچکتری شکسته می‌شود. در مرحله دوم تعدادی از پیوندهای عرضی شکسته می‌شود. و در نهایت در مرحله سوم که مهمترین مرحله در تبدیل کلاژن ژلاتین می‌باشد، تغییر آرایش کلاژن باعث تبدیلات به ژلاتین می‌شود. برای استخراج ژلاتین در مرحله اول استخراج از شرایط ملایم‌تری استفاده کرده و مرحله بعد تحت شرایط شدیدتری انجام می‌شود. ژلاتین به دست آمده از مرحله اول کیفیت بهتری دارد.

به دلیل وجود امینواسید های پرولین و هیدروکسی پرولین ژلاتین ساختمان باز و کشیده‌ای دارد که آن را برای تشکیل شبکه ژل مناسب می‌کند. از طرفی این مولکول اسیدامینه های باردار زیادی دارد که به جذب آن برای تولید ژل خوب کمک می‌کند. یک قسمت وزنی ژلاتین قادر است ۹۹ قسمت وزنی آب را تثبیت کند.

## ۱,۳,۲ - پروتئین های شیر

پروتئین های شیر به دو گروه کازئین ها که ۷۸٪ پروتئین های شیر را تشکیل می‌دهند و پروتئین های سرم شیر (آب پینر) که شامل ۱۷٪ پروتئین های شیر می‌باشند، تقسیم می‌شود. ۵٪ باقی مانده ترکیبات نیتروژن دار غیر پروتئینی شامل پپتیدها و اسیدامینه ها و غیره می‌باشند. کازئین خود شامل ۳ گروه الف، بتا و کاپا می‌باشد. جز الف که آن α می‌گویند حساسترین جزء به کلسیم می‌باشد و در حضور کلسیم به راحتی رسوب می‌کند. جز الف بیشترین مقدار را داشته و ۵۰-۵۵٪ تمام کازئین های شیر را تشکیل می‌دهد. جز بتا که ۳۵٪ کازئین های شیر را تشکیل می‌دهد حاوی دارای زنجیره ۲۰۹ امینواسید می‌باشد که انتهای N آن آب دوست و انتهای C آن آب گریز (هیدروفوب) می‌باشد. به همین دلیل این مولکول دارای خاصیت امولسیون کنندگی بهتری از دیگر کازئین های می‌باشد. کاپا کازئین یک گلیکوپروتئین بوده و ۱۵٪ کازئین شیر را تشکیل می‌دهد. این پروتئین تنها جزء کازئینی است که فسفات نداشته و به همین دلیل به کلسیم حساس نیست.

کازئین به صورت میسل در شیر وجود دارد که ۹۳٪ این میسل ها را کازئین و ۷٪ باقی مانده را کلسیم فسفات تشکیل می‌دهند. فسفرها اساساً به صورت استری به گروه‌های هیدروکسیل امینواسید های سرین و ترئونین متصل می‌باشند.

میسل ها کازئین از زیر واحدها یا میسل های فرعی<sup>۴</sup> تشکیل شده است. قرار گیری این میسل های فرعی در مولکول کازئین به گونه‌ای است که میسل های فرعی با خاصیت آب دوستی و کاپاکازئین زیاد روی سطح و

<sup>4</sup>Submissle

میسل های آب گریزتر در داخل قرار گیرند. در این حالت علاوه بر حلالیت میسل در شیر، کاپا کازئین یک حالت حفاظت در برابر کلسیم روی کازئین های حساس به کلسیم (الفا و بتا) ایجاد می کند.

کازئین در PH برابر ۴/۶ که نقطه ایزوالکتریک آن می باشد، رسوب می کند. آنزیم رنین نیز با تخریت کاپاکازیین و از بین بردن اثر حفاظت در برابر کلسیم روی کازئین های درونی، باعث رسوب کازئین می شود.

بعد از رسوب کلسیم ماده باقی مانده پروتئین های سرم یا آب پنیر هستند و شامل بتالاکتوگلوبولین (۰/۶۶٪)، الفا لاکتالبومین (۰/۲۲٪) و ایمونوگلوبین (۰/۱۰٪) می باشد. این پروتئین ها حساس به حرارت بوده ولی در مقابل اسید مقاوم هستند. این پروتئین های می توانند اثر مقاومت به اسید خود را روی پروتئین های کازئین نیز اعمال کنند. در حالتی که مقدار پروتئین ها آب پنیر زیاد باشد (مانند شیر اغوزی) کازئین به دلیل اثر حفاظتی پروتئین های آب پنیر با کاهش PH رسوب نمی کنند. ایمونوگلوبین ها جزء دسته سودوگلوبین ها بوده و وزن مولکولی آنها از دو پروتئین دیگر آب پنیر بیشتر می باشد.

در حین حرارت دهی طعم پختگی در شیر به وجود می آید که ناشی از جدا شدن گروه های سولفیدریل می باشد. با توجه به این که تنها بتالاکتوگلوبین ها دارای گروه سولفیدریل آزاد می باشند، طعم پختگی به آنها نسبت داده می شود. گروه های سولفیدریل خاصیت انتی اکسیدانی دارند، بنابراین با خارج شدن آنها از شیر، شیر در برابر فساد اکسیداسیونی حساس می شود.

### ۱،۳،۳ - پروتئین های تخم مرغ

این پروتئین ها دارای ارزش بیولوژیک بالایی بوده و به دو دسته پروتئین های سفیده و زرده تقسیم می شوند. پروتئین های سفیده شامل:

**لیزوزیم:** که دارای خاصیت انتی بیوتیکی و ضد باکتریایی می باشد

**کونالومین:** به فلزات دو ظرفیتی مانند آهن، مس و منیزیم و روی متصل شده و بنابراین ضد میکروب می‌باشد. این خاصیت با دنا توره شدن پروتئین از بین می‌رود. همچنین این پروتئین بیشترین وزن مولکولی را در بین پروتئین ها سفیده دارا می‌باشد.

**اوالبومین:** بیشترین مقدار پروتئین سفیده را تشکیل داده (۶۰٪) و یک فسفولیپید بوده که حدود ۳٪ درصد کربوهیدرات دارد. این پروتئین خاصیت تولید ژل خوبی دارد.

**اوومو کوئید:** دارای ۲۳٪ کربوهیدرات می‌باشد و بازدارندهٔ آنزیم تریپسین بوده و مقاومت حرارتی بالایی دارد.

**اووموسین:** دارای ۲۵٪ کربوهیدرات بوده و در تخم مرغ ایجاد ویسکوزیته می‌کند.

**اویدین:** کوچک‌ترین پروتئین سفیده یوده و به بیوتین چسبیده و آن را از دسترس خارج می‌کند. این خاصیت قبل اتصال اویدین به بیوتین می‌تواند با حرارت از بین برود.

پروتئین های زرده شامل لی و تین ها، فسویتین ها و لیپوپروتئین ها می‌باشد. فسویتین ها غنی از فسفر می‌باشند. لیپوپروتئین ها زرده شامل دو دسته لیپوویتلین ها و لیپوویتلین ها می‌باشد که اولی از نوع HDL و خوب از نظر تغذیه‌ای بوده در حالی که دومی از نوع LDL و مضر از نظر تغذیه‌ای می‌باشد. لیپوویتلین وزن مولکولی بالایی داشته و حدود ۸۸٪ چربی دارد.

سفیده تخم مرغ به دلیل اینکه پروتئین های آن در محدوده وسیعی دنا توره می‌شوند وقتی در محصولی مانند کیک استفاده شوند از یک طرف فرصت کافی به کیک برای حجیم شدن می‌دهند و از طرف دیگر با دنا توره شدن خود نوعی چسپندگی و اتصال در بافت کیک و مواد غذایی که در آن به کار رفته‌اند، ایجاد می‌کند. ویژگی مهم دیگر سفیده تخم مرغ قابلیت ایجاد کف توسطان است که توسط لیزوزیم و اووموسین ایجاد می‌شود. لیزوزیم مسئول ایجاد کف و اووموسین به دلیل ایجاد ویسکوزیته مسئول ثبات و پایداری کف می‌باشد. همچنین

سفیده تخم مرغ از تشکیل کریستال‌های ساکارز جلوگیری کرده که این ویژگی در محصولات اردی مناسب می‌باشد.

زرده تخم مرغ نیز می‌تواند کف ایجاد کند ولی کفان مربوط به چربی‌ها زرده بوده و کیفیت خوبی ندارد. فسفولیپید های زرده خاصیت امولسیون کنندگی دارند.

### ۱,۳,۴- پروتئین های گندم

پروتئین ها گندم شامل آلبومین، گلوبولین، گلیادین و گلوتنین ها می‌باشد. آلبومین محلول در آب بوده و به حرارت حساس می‌باشد. گلیادین از یک ساختمان واحد تشکیل شده که پیوندهای دی سولفید در آن به صورت درون مولکولی می‌باشند. این پروتئین مسئول ایجاد حجم و قابلیت پهن شدن (اتساع) در نان و خمیر می‌باشند. اما خاصیت الاستیسیته یا برگشت پذیری کمی دارند. گلوتنین ها پروتئین با چندین زیر واحد می‌باشد که توسط پیوندهای دی سولفید به هم متصل شده‌اند. پیوندهای دی سولفید در این پروتئین هم به صورت درون مولکولی و هم بین مولکولی (برون مولکولی) می‌باشد. این پروتئین مسئول حالت الاستیسیته در خمیر بوده ولی قابلیت پهن شدن کمی دارد.

وقتی آرد با آب مخلوط می‌شود، گلیادین و گلوتنین تشکیل گلوتن می‌دهند که یک توده چسبنده و دارای قابلیت الاستیسیته (برگشت پذیری) می‌باشد. گلوتن دیگر اجزای نان مانند نشاسته و حباب‌های گاز را در خود نگه می‌دارد. گلوتن دارای مقدار زیادی پرولین بوده و بنابراین گلوتن دارای ساختمان رشته‌ای و کشیده‌ای است که آن را برای تشکیل شبکه سه بعدی گلوتن که سبب تشکیل بافت نان می‌شود، مناسب می‌سازد.

به دلیل مقدار بالای امینواسید های گلوتامین و اسپارژین در گلوتن و به سبب اینکه این امینواسیدها بر خلاف گلوتامیک و اسپارژیک اسید یونیزه نمی‌شوند، گلوتن حلالیت بسیار پایینی در آب دارد.

## ۱,۳,۵ – پروتئین سویا

در پروتئینه سویا تقسیم بندی پروتئین های آن بر اساس رسوب کردن آنها در دوره های مختلف اولتراسانتریوژ انجام می شود. این به پروتئین ها به این طریق به چهار جزء 2S, 7S, 11S, 15S تقسیم می شوند. جزء 2S حاوی بازدازنده تریپسین می باشد. جز 7S دارای هم اگلوتینین ، آنزیم های لیپوکسیژناز و بتا امیلاز می باشد. جزء 11S دارای بیشترین مقدار در بین پروتئین های سویا می باشند (۳۱٪).

محصولات حاصل از سویا بر اساس مقدار پروتئین و درجه خلوص به سه دسته تقسیم می شوند: آرد سویا، کنسانتره سویا و ایزوله سویا. آرد سویا ۴۵٪ پروتئین داشته و هیچ عملیات خالص سازی رویان انجام نشده است و محصول سویای روغن گیری شده است. کنسانتره سویا ۷۰٪ پروتئین داشته و در جریان خالص سازی آن دو الیگوساکارید رافینوز و استاکیوز که ایجاد کننده نفخ هستند از آن جداسازی می شوند. ایزوله سویا حاوی ۹۰٪ پروتئین می باشد و دارای بیشترین درجه خلوص می باشد، اما به دلیل فرایندهای تصفیه ای که رویان انجام شده، مقداری از اسیدامینه های گوگرد داران از بین رفته است. بنابراین ارزش تغذیه ای آن از کنسانتره سویا کمتر می باشد.

## ۲- لیپیدها

لیپیدها گروهی از مواد هستند که در حلال‌های آلی محلول و در آب نامحلول می‌باشند. نامحلول بودن آنها در آب اساس جداسازی آنها از کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌های می‌باشد. لیپیدها بیش از دوبرابر کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها انرژی تولید می‌کنند و فراهم آورنده اسیدهای چرب ضروری و برخی ویتامین‌ها برای بدن می‌باشند. همچنین لیپیدها در خصوصیات بافتی مواد غذایی بویژه در محصولات اردی نقش زیادی داشته و منشاء بسیاری از طعم‌ها می‌باشند.

جدول ۱- طبقه بندی لیپیدها

| طبقه اصلی         | طبقه فرعی                                                                                | خصوصیت                                                                                              |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| لیپیدهای ساده     | گلیسریدها<br>واکس‌ها                                                                     | گلیسرول + اسیدهای چرب<br>الکل با زنجیره طویل + اسید چرب یا<br>زنجیره طویل                           |
| لیپیدهای مرکب     | فسفوگلیسریدها                                                                            | گلیسرول + اسیدهای چرب + اسید<br>فسفریک + یک گروه دیگر که معمولاً<br>دارای نیتروژن است               |
|                   | استرگومیلین‌ها                                                                           | استرگوزین + اسید چرب + اسید<br>فسفریک + کولین                                                       |
|                   | سرروزیدها                                                                                | استرگوزین + اسید چرب + قند ساده                                                                     |
| وابسته به لیپیدها | موادی که برخی خصوصیات<br>مشخص لیپیدها را دارا بوده<br>اما جز دو طبقه فوق‌الذکر<br>نیستند | هیدروکربن‌ها (مثل کاروتنوئیدها و<br>اسکوالن)، استروئیدها، ویتامین‌های محلول<br>در چربی، اسیدهای چرب |

### ۲.۱- اسیدهای چرب

اسیدهای چرب را می‌توان از لحاظ اشباع و غیر اشباع بودن تقسیم بندی کرد که از نظر تکنولوژیکی و فساد حائز اهمیت می‌باشند. همچنین چربی‌ها را می‌توان از نظر طول زنجیره به سه دسته کوتاه زنجیر با ۴-۱۰ کربن،

متوسط زنجیر با ۱۲-۱۶ کربن و بلند زنجیر با تعداد کربن ۱۶ یا بیشتر تقسیم کرد. اساساً چربی‌های طبیعی دارای تعداد کربن‌های زوج می‌باشند هر چند اسیدهای چرب با تعدا کربن فرد در برخی مواد به ویژه شیر وجود دارند. در اسیدهای چرب غیر اشباع ایزمرهای زیادی بر اساس مکان قرار گیری پیوند دوگانه و نیز از نظر سیس و ترانس بودن این پیوند به وجود می‌آید. تعداد ایزمرهای هندسی (سیس و ترانس) برای هر اسید چرب برابر با  $2^n$  می‌باشد که در آن  $n$  برابر با تعداد پیوندهای دوگانه می‌باشد.

اسیدهای چرب طبیعی اساساً به صورت سیس وجود دارند. البته اسیدهای چرب ترانس بویژه در شیر عموماً به صورت الئیدیک اسید (ایزومر ترانس اولئیک) مقدار بالایی دارند. همچنین در بیشتر اسیدهای چرب دارای دو یا بیشتر پیوند دوگانه حالت قرار گرفتن پیوندهای دوگانه به صورت غیر کنژوگه می‌باشد؛ یعنی گروه متیلن (-CH<sub>2</sub>) یا بیشتر بین دو پیوند دوگانه آن‌ها وجود دارد.

در متون علمی اسیدهای چرب به اختصار نوشته می‌شود. مثلاً اسید چرب ۱۸ کربنه با سه پیوند دوگانه در موقعیت‌های ۹، ۱۲ و ۱۵ که پیوند قرار گرفته در جایگاه ۱۲ ترانس می‌باشد، به صورت (18:3(9,12,15) نوشته می‌شود. در اینجا ۱۸ تعداد کربن، ۳ تعداد پیوندهای دوگانه و اعداد ۹، ۱۲ و ۱۵ مکان قرار گیری پیوند را مشخص می‌کند. پیشوند tr نشان دهند ترانس بودن پیوند دوگانه قرار گرفته در مکان ۱۲ می‌باشد (برای پیوند سیس پیشوند لازم نیست).

شماره گذاری کربن‌های اسید چرب از انتهای کربوکسیل انجام می‌شود. در این صورت قبل از شماره اولین کربن دوگانه عبارت Δ آورده می‌شود. مثلاً اسید چرب لینولئیک اسید ((18:3(9,12) به صورت 3 Δ 18:2 نوشته می‌شود. در یک سیستم نامگذاری دیگر که از لحاظ بیولوژیک اهمیت دارد برای نامگذاری اسید چرب، شماره گذاری کربن‌ها از انتهای متیل انجام می‌شود. در این صورت قبل شماره اولین پیوند دوگانه از انتهای متیل از نماد ω (امگا) استفاده می‌کنیم. در این حالت اسید چرب لینولئیک به صورت 6 ω 2 : 18 نوشته می‌شود. عدد ۶ به معنی اولین کربن دارای پیوند دوگانه از انتهای متیل می‌باشد. با این سیستم نامگذاری تمام اسید خای

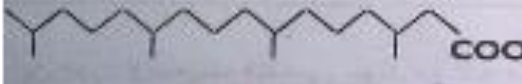
چرب که اولین پیوند دوگانه آنها از انتها متیل کربن ۶ باشد در گروه امگا ۶ قرار می‌گیرند. غیر از گروه امگا ۶، گروه‌های امگا ۳ و ۹ که به ترتیب اولین پیوند دوگانه از انتها متیل آنها در کربن ۳ و ۹ قرار دارد نیز وجود دارند. اسیدهای چرب امگا ۶ جزء اسیدهای چرب ضروری می‌باشند.

اسیدهای چرب موجود در طبیعت عموماً به صورت خطی هستند، هر چند که اسیدهای چرب منشعب، حلقوی و دارای عوامل هیدروکسیل نیز پیدا می‌شود. در روغن کرچک ۹۰٪ درصد اسیدهای چربان اسید رسینولئیک می‌باشد که دارای ۱۸ کربن بوده و یک پیوند دوگانه دارد. این اسید چرب دارای یک انشعاب هیدروکسیل بوده که به دلیل پیوندهای هیدروژنی که این گروه‌های هیدروکسیل ایجاد می‌کنند، روغن کرچک دارای ویسکوزیته بالایی نسبت به روغن‌ها معمولی می‌باشد. اسیدهای چرب موجود در چربی شیر نشخوارکنندگان تنوع زیادی از لحاظ تعداد کربن دارند و اسیدهای چرب با تعداد کربن ۲ - ۳۰ کربن در شیر یافت می‌شود. همچنین چربی شیر این حیوانات اسیدهای چرب انشعاب دار و تعداد کربن فرد را نیز دارا می‌باشد. حدود ۱/۴ اسیدهای چرب شیر از نوع ترانس بوده که علتان هیدروژناسیون زیستی اسیدهای چرب توسط میکروارگانیسم‌ها در معده نشخوارکنندگان می‌باشد. در جریان این هیدروژناسیون مقداری اسیدهای چرب ترانس نیز به وجود می‌آید.

اسیدهای چرب موجود در چربی حیوانات خشکی عموماً اسیدهای چرب با ۱۶-۱۸ کربن داشته و بیشتر از نوع اسیدهای چرب اشباع پالمیتیک و استئاریک اسید می‌باشد. روغن حیوانات دریایی اسیدهای چربشان دارای تنوع زیادی داشته و اسیدهای چرب با ۱۴ - ۲۲ کربن در آنها مشاهده می‌شود. همچنین این اسیدهای چرب تعداد پیوندهای دوگانه زیادی داشته و ممکن است تعداد آنها به ۶ عدد برسد. روغن‌های گیاهی که مهمترین منابع روغن خوراکی هستند عمداً اسید چرب ۱۸ کربنه داشته و بیشتر از نوع غیر اشباع اولئیک و لینولئیک می‌باشد.

نامگذاری اسیدها چرب مختلف در جدول زیر نشان داده شده است.

جدول ۲ - نامگذاری اسیدهای چرب

| علامت اختصاری                                      | ساختار                                                                              | نام سیستماتیک                            | نام متداول      | نقطه ذوب (°C) |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------|---------------|
| <i>A. Even numbered straight chain fatty acids</i> |                                                                                     |                                          |                 |               |
| 4:0                                                | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$                                             | Butanoic acid                            | Butyric acid    | -7.9          |
| 6:0                                                | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$                                             | Hexanoic acid                            | Caproic acid    | -3.9          |
| 8:0                                                | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$                                             | Octanoic acid                            | Caprylic acid   | 16.3          |
| 10:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$                                             | Decanoic acid                            | Capric acid     | 31.3          |
| 12:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$                                          | Dodecanoic acid                          | Lauric acid     | 44.0          |
| 14:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$                                          | Tetradecanoic acid                       | Myristic acid   | 54.4          |
| 16:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$                                          | Hexadecanoic acid                        | Palmitic acid   | 62.9          |
| 18:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$                                          | Octadecanoic acid                        | Stearic acid    | 69.6          |
| 20:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$                                          | Eicosanoic acid                          | Arachidic acid  | 75.4          |
| 22:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$                                          | Docosanoic acid                          | Behenic acid    | 80.0          |
| 24:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$                                          | Tetracosanoic acid                       | Lignoceric acid | 84.2          |
| 26:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$                                          | Hexacosanoic acid                        | Cerotic acid    | 87.7          |
| <i>B. Odd numbered straight chain fatty acids</i>  |                                                                                     |                                          |                 |               |
| 5:0                                                | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$                                             | Pentanoic acid                           | Valeric acid    | -34.5         |
| 7:0                                                | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$                                             | Heptanoic acid                           | Enanthoic acid  | -7.5          |
| 9:0                                                | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                             | Nonanoic acid                            | Pelargonic acid | 12.4          |
| 15:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$                                          | Pentadecanoic acid                       |                 | 52.1          |
| 17:0                                               | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$                                          | Heptadecanoic acid                       | Margaric acid   | 61.3          |
| <i>C. Branched chain fatty acids</i>               |                                                                                     |                                          |                 |               |
|                                                    |  | 2,6,10,14-Tetramethyl-pentadecanoic acid | Pristanic acid  |               |
|                                                    |  | 3,7,11,15-Tetramethyl-hexadecanoic acid  | Phytanic acid   |               |

| علامت اختصاری                                               | ساختار                                                                                                                | نام متداول         | نقطه ذوب (°C) |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------|
| <i>A. Fatty acids with nonconjugated cis double bonds</i>   |                                                                                                                       |                    |               |
| <b>ω9-Family</b>                                            |                                                                                                                       |                    |               |
| 18:1 (9)                                                    | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$                             | Oleic acid         | 13.4          |
| 22:1 (13)                                                   | $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$                                                                                     | Erucic acid        | 34.7          |
| 24:1 (15)                                                   | $-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$                                                                                     | Nervonic acid      | 42.5          |
| <b>ω6-Family</b>                                            |                                                                                                                       |                    |               |
| 18:2 (9, 12)                                                | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$                         | Linoleic acid      | -5.0          |
| 18:3 (6, 9, 12)                                             | $-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$                                                    | γ-Linolenic acid   |               |
| 20:4 (5, 8, 11, 14)                                         | $-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$                                                    | Arachidonic acid   | -49.5         |
| <b>ω3-Family</b>                                            |                                                                                                                       |                    |               |
| 18:3 (9, 12, 15)                                            | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$                             | α-Linolenic acid   | -11.0         |
| 16:3 (7, 10, 13)                                            | $-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$                                                                                        |                    |               |
| <b>Δ9-Family</b>                                            |                                                                                                                       |                    |               |
| 18:1 (9)                                                    | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$                             | Oleic acid         | 13.4          |
| 16:1 (9)                                                    | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-$                                                                                        | Palmitoleic acid   | 0.5           |
| 14:1 (9)                                                    | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$                                                                                        | Myristoleic acid   |               |
| <i>B. Fatty acids with nonconjugated trans-double bonds</i> |                                                                                                                       |                    |               |
| 18:1 (tr9)                                                  | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                                         | Elaidic acid       | 46            |
| 18:2 (tr9, tr12)                                            | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$         | Linolelaidic acid  | 28            |
| <i>C. Fatty acids with conjugated double bonds</i>          |                                                                                                                       |                    |               |
| 18:3 (9, tr11, tr13)                                        | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ | α-Eleostearic acid | 48            |
| 18:3 (tr9, tr11, tr13)                                      | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ | β-Eleostearic acid | 71.5          |
| 18:4 (9, 11, 13, 15)                                        | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$                                         | Parinaric acid     | 85            |

## ۲،۱،۱- خصوصیات اسیدهای چرب

افزایش تعداد کربن اسیدهای چرب نقطه ذوب آنها را بالا میبرد که دلیل آن افزایش تعداد پیوندهای هیدرو فوب میان زنجیرهای اسید چرب در طول زنجیر همی باشد.

اسیدها چرب را با افزایش تعداد پیوندهای هیدرو فوب و پایداری بیشتر به صورت تریگلیسرید یک محور خطی قرار میگیرند. وجود پیوند دوگانه سیس این حالت را به هم زده و موجب ناپایداری و کاهش تعداد پیوندهای هیدرو فوب می شود. بنابراین نقطه ذوب آنها نسبت به اسیدهای چرب اشباع شدیداً کاهش می یابد. البته در صورتی که پیوند دوگانه از نوع ترانس باشد به دلیل اینکه انحراف اندکی از حالت خطی در اسید چرب می شود، این مولکول پایداری خود را تا

حدودی حفظ کرده و دما ذوبان به مقدار زیادی از اسید چرب سیس بیشتر می‌باشد. اگر محل قرار گرفتن پیوند دوگانه در ابتدا یا انتها زنجیره اسید چرب باشد نسبت به حالتی که این پیوند در میانه زنجیره باشد، به دلیل اینکه امکان تشکیل پیوندهای هیدورفوبی بیشتری را فراهم می‌کند، این اسید چرب نقطه ذوب بالاتری خواهد داشت.

در موکلول های اسید چرب، قسمت کربوکسیل آب دوست و زنجیره کربنی آب گریز می‌باشد. بنابراین اسید بوتریک (۴ کربنه) به علت کوتاه بودن زنجیره کربنی در آب محلول می‌باشد. اسیدهای چرب با ۶، ۸، ۱۰ کربن کمی محلول هستند و از ۱۲ کربن نامحلول می‌باشند. با افزایش تعداد پیوندهای دوگانه سیس حلالیت اسید چرب افزایش می‌یابد.

### ۲،۱،۱ - خصوصیات شیمیایی اسیدهای چرب

مهم‌ترین خصوصیت شیمیایی اسیدهای چرب آمادگی آنها برای ترکیب شده با هیدروژن و اکسیژن می‌باشد. در جریان هیدروژنه کردن روغن که در محل پیوند دوگانه انجام می‌شود به دلیل حذف پیوند دوگانه و تولید مقداری اسید چرب ترانس نقطه ذوب بالا می‌رود. همچنین در جریان هیدروژنه کردن تعدادی از پیوندهای دوگانه از حالت غیرکنژوگه به حالت کنژوگه تبدیل می‌شود.

ید در محل پیوند دوگانه به راحتی می‌تواند جذب اسید چرب شود، بنابراین میزان جذب می‌تواند معیاری برای تشخیص میزان غیراشباعیت اسید چرب باشد. شاخصی که به آن عدد یدی با ارزش یدی می‌گویند عبارتند از مقدار گرم یدی که صد گرم روغن را اشباع می‌کند.

### ۲ - تری گلیسرید ها

تری گلیسریدها (تری اسیل گلیسرول) استر اسیدها چرب با گلیسرول می‌باشند. برای مشخص کردن موقعیت اسیدهای چرب روی کربن‌های گلیسرول، کربن‌های آن از بالا به پایین به ترتیب با اعداد ۱، ۲ و ۳ شماره

گذاری می‌شود. بنابر طرح فیشر هیدروکسیل متصل به کربن دو در سمت چپ و ۱ و ۳ در سمت راست قرار می‌گیرد. در سیستمی به نام سیستم نامگذاری مخصوص از پیشوند sn برای نامگذاری تری گلیسرید استفاده می‌شود که در آن از حرف اول هر اسید چرب برای نامگذاری آن استفاده می‌شود. مثلاً  $sn - POM$  به معنی یک‌تری گلیسریدی است که در کربن‌های شماره ۱، ۲ و ۳ گلیسرول به ترتیب دارای اسیدهای چرب پالمیتیک، اولئیک و مرستیک می‌باشد. اگر پیشوند sn وجود نداشته باشد و تنها POM نوشته شود، در این صورت این نامگذاری فقط نوع اسیدهای چرب تری گلیسرید را مشخص می‌کند و اسیدهای چرب در هر مکانی به صورت راندوم و تصادفی می‌تواند وجود داشته باشد.

پیشوند rac (مخفف راسمیک) به این معنی است که اسید چرب نشان داده شده در وسط ثابت است اما دو اسید چرب دیگر به نسبت‌ها مساوی بین کربن‌های ۱ و ۳ گلیسرول توزیع شده‌اند. مثلاً  $rac-POM$  تری گلیسریدی را نشان می‌دهد که دو تری گلیسرید  $sn-POM$  و  $sn-MOP$  به نسبت‌های مساوی و مخلوط وجود دارند.

پیشوند  $\beta$  به این معنی است که اسید چرب وسط ثابت و اسیدهای چرب قرار گرفته در موقعیت ۱ و ۳ به هر نسبتی در این موقعیت‌ها قرار گرفته‌اند. مثلاً  $\beta - POM$  نشان دهنده این است که مخلوطی از  $sn-POM$  و  $sn-MOP$  به هر نسبتی ممکن است وجود داشته باشد.

اگر اسیدهای چرب قرار گرفته در موقعیت ۱ و ۳ متفاوت باشند در این صورت کربن شماره ۲ گلیسرول غیر متقارن خواهد بود، بنابراین دارای فعالیت نوری است.

## ۲،۲،۱ - نقطه ذوب و چند وجهی بودن کریستال‌ها

همان طور که گفته شد نقطه ذوب تری گلیسریدها به نقطه ذوب اسید چرب‌های آن بستگی دارد. اما دو عامل دیگر شامل شکل توزیع اسیدهای چرب در مولکول تری گلیسرید (مثلاً  $sn-PSO$  و  $sn-POS$ ) و پلی مورفیسم

نیز روی نقطه ذوب چربی‌ها تأثیر دارند. پلی مورفیسم به چند شکلی بودن کریستال‌های تری گلیسریدها اشاره دارد. کریستال‌های تری گلیسریدها می‌تواند به شکل الفا، بتا و بتا پریم وجود داشته باشند. کریستال‌های الفا شفاف بوده و اندازه آن‌ها ۵ میکرون می‌باشد. کریستال‌های بتا پریم سوزنی شکل بوده و بسیار ریز می‌باشند و اندازه آنها از ۱ میکرون تجاوز نمی‌کند. کریستال‌ها بتا ظاهری درشت و خشن داشته و اندازه آنها ۲۵-۵۰ میکرون می‌باشد و می‌توانند در غذا ایجاد حالت شنی کنند. علاوه بر این کریستاب‌های اصلی کریستال‌های فرعی دیگری مانند گاما نیز وجود دارند. کریستال گاما حالت شیشه‌ای داشته و عمر بسیار کوتاهی دارد.

کریستال‌های بتا به صورت کاملاً منظم کنار هم قرار می‌گیرند به همین دلیل در صورت تشکیل این کریستال‌ها، نقطه ذوب چربی بالا می‌رود. کریستال‌های بتا پریم نظم کمتری داشته در نتیجه نقطه ذوب آنها کمتر از کریستال‌های بتا است. کریستال‌های الفا اساساً بدون نظم بوده و کاملاً تصادفی کنار هم قرار گرفته‌اند، بنابراین کمترین نقطه ذوب را داراست.

شکل قرار گرفتن تری گلیسریدها در کنار هم در ساختمان کریستال‌های الفا، بتا پریم و بتا به ترتیب هگزاگونال، اورتورمبیک و تری کلینیک می‌باشد. ممکن است طی نگهداری و فرایند، تغییر شکل کریستال‌ها و تبدیل آنها به هم اتفاق بیوفتد. اما اساساً این تغییرات و تبدیلات همیشه در جهت تشکیل کریستال پایدارتر انجام می‌شود که به این پدیده منوتروپیک می‌گویند (یعنی ممکن است در طی نگهداری کریستال‌های الفا به بتا تبدیل شوند). این پدیده گاهی ایجاد یک حالت شنی بر اثر تشکیل کریستال‌های بتا در محصولی مانند ماگارین می‌کند.

به طور کلی هر چه تری گلیسریدهای تشکیل دهنده یک چربی (از نظر نوع اسیدهای چرب آنها) یکنواخت‌تر باشند شکل قرار گیری آنها در کریستال منظم‌تر بوده و امکان تشکیل کریستال‌های بتا بیشتر خواهد شد. روغن‌های گیاهی که اکثر اسیدهای چرب ۱۸ کربنه دارند، پس از انجام هیدروژناسیون، این اسیدهای چرب به استئاریک تبدیل شده که بدلیل همگن شدن اسیدهای چربان در مولکول تری گلیسرید، این روغن‌ها پس از هیدروژناسیون تشکیل کریستال‌های بتا می‌دهند. این عمل باعث می‌شود که دیگر این روغن‌ها برای تولید

شورتینینگ و مارگارین مناسب نباشند. اما در روغن پالم و پنبه دانه بدلیل اینکه میزان بالایی اسید چرب ۱۶ کربنه پالمیتیک دارند (۲۵-۵۰٪) به دلیل همگن نبودن اسیدهای چربان عمده‌تاً تشکیل کریستال‌های بتا پریم می‌دهند.

تری گلیسریدهایی که از اسیدهای چرب با رنجیره طویل و اسیدهای چرب با زنجیره کوتاه تشکیل شده‌اند به دلیل غیر یکنواختی اسیدهای چربشان، تشکیل کریستال‌های پایدار الفا می‌دهند که باعث می‌شود این چربی‌ها قابلیت کشش زیادی داشته باشند و از آنها می‌توان برای تولید فیلم‌های خوراکی استفاده کرد.

هنگامی که اسیدهای چرب غیراشباع در موقعیت وسط گلیسرول قرار دارد در مقایسته با حالتی که اسید چرب اشباع در این موقعیت قرار می‌گیرد، تری گلیسرید نقطه ذوب کمتری داشته و به راحتی در دهان ذوب می‌شود. این حالت در کره کاکائو که ۸۰٪ اسیدهای چرب غیراشباع آن در موقعیت دو گلیسرول قرار دارد، قابل مشاهده است.

همچنین قرار گرفتن اسید چرب اشباع در موقعیت ۲ گلیسرول نسبت به موقعی که یک اسید چرب غیر اشباع در این موقعیت قرار دارد، کلسترول را بیشتر بالا می‌برد.

برای جداسازی و شناسایی تری گلیسرید ها و مشخص کردن اسیدهای چربان از کروماتوگرافی HPLC استفاده می‌کنند. به طور کلی نحوه توزیع اسیدهای چرب در تری گلیسرید در روغن‌های گیاهی از تئوری ۱ و ۳ رندوم - ۲ - راندوم تبعیت می‌کند. یعنی در حین سنتر این چربی‌ها در سیستم بیولوژیک ابتدا از یک منبع یکسان اسید چرب به موقعیت ۱ و ۳ گلیسرول اضافه شده، سپس از یک منبع دیگر گلیسرول به موقعیت ۲ اضافه می‌شود. در این حالت مقدار یک اسید چرب در موقعیت ۱ برابر مقداران اسید در موقعیت ۳ می‌باشد. در مورد چربی‌های حیوانی تئوری ۱- راندوم ۲- رندوم ۳- راندوم صدق می‌کند؛ به این معنی که از ۳ منبع مختلف اسیدهای چرب

به طور جداگانه و رندوم میان موقعیت‌های ۱، ۲ و ۳ گلیسرول توزیع می‌شود. به طور کلی در روغن‌های گیاهی، اسیدهای چرب اشباع بیشتر در موقعیت ۱ و ۳ استر شده‌اند و مقداران‌ها در موقعیت ۲ ناچیز می‌باشد.

تری گلیسریدها تحت شرایط فشار بالا، با اسید هیدرولیز شده و تولید اسید چرب و گلیسرول می‌کند. این فرایند می‌تواند توسط آنزیم نیز انجام شود که در این صورت به دمای بالا و فشار بالا نیاز نیست. اگر هیدرولیز تری گلیسرید با قلیا انجام می‌شود، گلیسرول و صابون فلز قلیایی تولید می‌شود.

با استفاده از عدد صابونی که دران تری گلیسرید را با KOH هیدرولیز می‌کنند می‌توان به وزن مولکولی تری گلیسرید و وزن مولکولی چرب تشکیل دهنده آن پی برد. هر چه عدد صابونی کمتر باشد (میزان KOH مصرف شده) وزن مولکولی تری گلیسرید و در نتیجه وزن مولکولی اسیدهای چربان بیشتر می‌باشد.

### ۲،۳ - فسفولیپیدها

فسفولیپیدها یا فسفاتیدیل‌ها، گلیسریدهایی هستند که در ساختمان خود فسفریک اسید و الکل دارند. برای نامگذاری آنها پس از فسفاتیدیل نام الکل آورده می‌شود. از جمله مهمترین فسفولیپیدها عبارتند از فسفاتیدیل اتانول آمین (سفالین)، فسفاتیدیل کولین (لیسیتین)، فسفاتیدیل سرین و فسفاتیدیل اینوزیتول.

فسفولیپیدهای دارای قسمت الکلی و اسید فسفریک قطبی و اسیدهای چرب غیر قطبی می‌باشند. بنابراین امفی پاتیک هستند. فسفولیپیدها به دلیل قسمت قطبی‌شان به راحتی در آب حل می‌شوند ولی اگر این قسمت قطبی در موقعیت ۲ گلیسرول باشد قدرت آب‌ان کم می‌باشد. آن‌ها همچنین به دلیل داشتن قسمت‌ها قطبی و غیر قطبی دارای خصوصیت فعالیت سطحی بوده و به عنوان امولسیفایر کاربرد دارند. سوپا یکی از منابع مهم فسفولیپید می‌باشد. فسفولیپیدهای جدا شده از سوپا تحت نام تجاری لیسیتین به فروش می‌رسند. پیوند اسید

چرب با گلیسرول در فسفولیپیدها ضعیف‌تر از پیوند فسفر و گلیسرول می‌باشد و به راحتی با قلیا هیدرولیز می‌شوند. در حالی که پیوند فسفریک اسید با گلیسرول با اسید تنها با اسید جدا می‌شود.

اسیدهای چرب فسفولیپید بر خلاف روغن‌های همراهان‌ها، دارای زنجیره طویل و پیوند دوگانه بیشتری می‌باشند و به همین دلیل نسبت به اکسیداسیون حساس می‌باشند. در این مولکول‌ها اسیدهای چرب اشباع در موقعیت ۲ و اسیدهای چرب غیر اشباع در موقعیت ۱ و ۳ قرار می‌گیرند.

#### ۲,۴- اسفنگولیپیدها

در این مولکول‌ها به جای گلیسرول یک الکل آمینه به نام اسفنگوزین می‌باشد. از جمله اسفنگولیپیدها، اسفنگومیلین‌ها می‌باشد که در سلول‌های مغز و اعصاب وجود دارد. اسفنگولیپید دیگر سربروزیدها هستند که در ساختمان خود دارای قند گالاکتوز بوده و بنابراین گلیکولیپید هستند. این‌ها در سلول‌ها مغز، کلیه و نیز غلات وجود دارند.

#### ۲,۵- واکس‌ها

این استرهای الکل‌های تک هیدروکسیلی بلند زنجیر با اسیدهای چرب بلند زنجیر می‌باشد. در روغن‌های سویا، افتاب گردان و بذرك وجود داشته و به دلیل حلالیت کم در روغن از آن جدا شده و حالت ابری در بالای روغن ایجاد می‌کنند. واکس‌ها موجود در روغن‌های افتاب گردان سروتیل سروتات (استر الکل سریل با اسید سروتیک) است. واکس‌ها را با فرایند زمستانه کردن از روغن جدا سازی می‌کنند. این ترکیبات به عنوان پوشش خارجی دانه‌ها، میوه‌ها و برگ‌ها بوده و آنها را در برابر تبخیر، نفوذ آب و حمله باکتری‌ها محافظت می‌کنند.

واکس در روغن ماهی و چربی زیر پوست نهنگ عنبر به مقدار زیاد وجود دارند. واکس یا موم زنبور عسل استر اسید پالمیتیک با الکل‌های ۲۶-۳۴ کربنه می‌باشد. واکس‌ها نقطه ذوب بالایی داشته و نسبت به اکسیداسیون مقاوم‌تر بوده و سخت یونیزه می‌شوند.

## ۲,۶-اکسیداسیون

در فرایند اکسیداسیون ابتدا یک هیدروژن توسط رادیکال‌های موجود ( $OH^\cdot$  و  $OR^\cdot$ ) از اسید چرب جدا می‌شود و تولید رادیکال آزاد  $R^\cdot$  می‌کنند. سپس این رادیکال آزاد با اکسیژن موجود در محیط واکنش داده و رادیکال پراکسی ( $RO_2$ ) را تولید می‌کنند. سپس رادیکال پراکسی به اسید چرب حمله کرده و تولید رادیکال آزاد  $R^\cdot$  و هیدروکسید پراکسید ( $ROOH$ ) می‌کند. با تولید رادیکال آزاد و حمله آن به دیگر اسیدهای چرب دائماً تکرار می‌شود. فرایند اکسیداسیون از نظر تولید هیدروپراکسید شامل دو مرحله کند و سریع می‌باشد. در مرحله تند تولید هیدروپراکسید ناچیز است ولی در مرحله سریع شاهد افزایش خیلی سریع هیدروپراکسید هستیم.

رادیکال پراکسی تولیدی قدرت واکنش زیادی ندارد و به هیدروژنی حمله می‌کند که ضعیف‌ترین پیوند را دارد. هیدروژن متصل به کربن مجاور کربنی که پیوند دوگانه دارد، ضعیف‌ترین هیدروژن می‌باشد مانند هیدروژن متصل به کربن ۱۱ در لینولئیک اسید که بین پیوندهای ۹ و ۱۲ قرار دارد. پس از جداسازی هیدروژن از اسید چرب توسط رادیکال پراکسی، رادیکال اسید چرب با جذب اکسیژن دوباره تولید رادیکال پراکسی می‌کند. در جریان تشکیل هیدروپراکسید از رادیکال پراکسی که با جذب اکسیژن از اسید چرب همراه می‌باشد، تعداد زیادی از پیوندهای دوگانه سیس به حالت ترانس تبدیل می‌شوند که میزبانان بستگی به دما دارد.

هیدروپراکسیدهای تولیدی از اسید اولئیک ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱- هیدروپراکسید هستند. هیدروکسیدهای تولیدی از اسید لینولئیک ۹- هیدروپراکسید و ۱۳- هیدروپراکسید می‌باشند. در جریان تشکیل این هیدروپراکسیدها از اسید لینولئیک پیوندهای دوگانه ممکن است به کنژوگه تبدیل شوند.

## ۲,۶,۱-اکسیداسیون با اکسیژن یگانه

در حالت عادی جدا شدن رادیکال هیدروژن و تشکیل رادیکال اسید چرب توسط رادیکال‌های موجود در محیط انجام می‌شود. اکسیژن در حالت پایه خود دارای پایداری الکترونی زیادی بوده و به این دلیل نمی‌تواند هیدروژن

را از اسید چرب جدا کند. در صورتی که مولکول اکسیژن انرژی دریافت کند ارایش الکترونیان به هم خورده و در وضعیت ناپایداری قرار می گیرد. این اکسیژن که به آن اکسیژن یگانه می گویند قادر به جدا کردن هیدروژن از اسید چرب و تولید رادیکال اسید چرب می باشد.

نور در حضور مواد حساس کننده<sup>۵</sup> می تواند اکسیژن سه گانه (معمولی) را به یگانه تبدیل می کند. مواد حساس کننده با جذب انرژی نوران را به اکسیژن منتقل کرده و تولید اکسیژن یگانه می کند. از جمله مواد حساس کننده کلروفیل، ریپوفلاوین، گروه های هم و همین و برخی رنگ های سنتزی می باشند. البته خود مواد حساس کننده نیز می توانند با جذب انرژی مستقیماً به جذب انرژی مستقیماً به اسید چرب حمله کرده و جدا کردن هیدروژن از اسید چرب رادیکال اسید چرب تولید می کنند. در این حالت به آن فتواکسیداسیون نوع ۱ می گویند. در حالتی که اکسیداسیون توسط اکسیژن یگانه را فتواکسیداسیون نوع ۲ می گویند.

اکسیژن یگانه بر خلاف اکسیداسیون معمولی مستقیماً به کربن متصل به پیوند دوگانه حمله می کند و تولید هیدروپراکسید می کند (در اکسیداسیون معمولی رادیکال به کربن های مجاور کربن پیوند دوگانه حمله می کند). در اکسیداسیون با اکسیژن یگانه (فتواکسیداسیون) مرحله اکسیداسیون کند وجود ندارد و بنابراین انتی اکسیدان ها نمی توانند از وقوعان جلوگیری کنند. از طرفی نوع هیدروپراکسیدهای تولیدی با اکسیژن یگانه نیز با هیدروپراکسید های تولیدی در جریان اکسیداسیون عادی متفاوت می باشد.

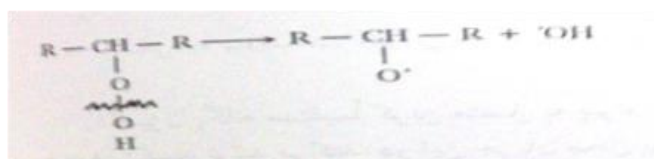
کاتنوئیدها جذب انرژی از اکسیژن یگانه و یا جلوگیری از انتقال انرژی از حساس کننده به اکسیژن معمولی می توانند از انجام فتواکسیداسیون جلوگیری به عمل آورند.

<sup>5</sup> sensitizer

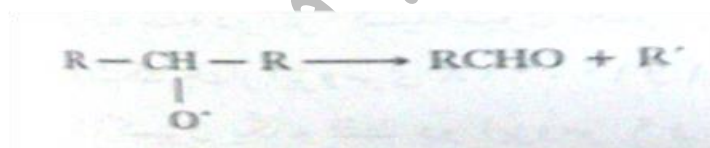
## ۲,۶,۲ - تجزیه هیدروپراکسید

هیدروپراکسیدها ناپایدار می‌باشند. از طرفی خود فاقد بو و مزه خاصی هستند. اما در اثر تجزیه آنها ترکیباتی به وجود می‌آیند که باعث ایجاد بو و مزه خاص در ماده روغنی می‌شوند.

در اولین مرحله هیدروپراکسید تجزیه شده و تبدیل به رادیکال آزاد هیدروکسیل و رادیکال الوکسی می‌کند.



رادیکال الوکسی تولیدی می‌تواند تجزیه شود و به یک آلدئید و رادیکال الکیل به وجود بیاورد. این آلدئید مهمترین و فراوانترین ماده تولید شده در اثر تجزیه هیدروپراکسید می‌باشد و حتی در غلظت‌ها کم هم می‌تواند اثرات خود را روی طعم و مزه ایجاد کند.



همچنین رادیکال الوکسی می‌تواند با اسید چرب ترکیب شده و الکل تولید کند. واکنش دیگری که رادیکال الوکسی می‌تواند انجام دهد، واکنش با رادیکال الکیل می‌باشد که در این حالت یک کتون تولید می‌شود.

اگر آلدئید تولیدی متصل به قسمت گلیسریدی روغن خوراکی باشد به دلیل وزن بالای خود فرار نمی‌باشد و بنابراین نمی‌تواند بوئی در ماده غذایی ایجاد کند. همچنین آلدئیدها تولید در اکسیداسیون می‌توانند با پروتئین ترکیب شده و تولید رنگدانه‌های قهوه‌ای کنند که همان واکنش مایلارد می‌باشد.

یک آلدئیدی که در جریان اکسیداسیون اسیدهای چرب تولید می‌شوند، مالون آلدئید می‌باشد که با دارا بودن دو عامل آلدئیدی می‌تواند دو رشته پروتئینی را به هم متصل کند.

رادیکال‌های حاصل از تجزیه هیدروپراکسید علاوه بر حمله به اسیدهای چرب می‌توانند به پروتئین هم حمله کرده و با جدا کردن هیدروژن از آنها تولید رادیکال پروتئین کنند. این رادیکال‌های پروتئین می‌توانند با پروتئین‌های دیگر واکنش داده و در یک واکنش پی در پی سبب اتصال پروتئین‌ها به یکدیگر شوند که در نهایت می‌تواند خصوصیات فیزیکی پروتئین‌ها را تغییر دهند.

### ۲,۶,۳- عوامل مؤثر بر اکسیداسیون چربی‌ها

**ترکیب اسید چرب:** هر چه تعداد پیوندهای دوگانه در اسید چرب بیشتر باشد سرعت اکسیداسیون آن بیشتر می‌شود. اسیدهای چرب سیس نسبت به ترانس به اکسیداسیون حساس‌تر می‌باشند. همچنین اسیدهای چرب کنژوگه نسبت به غیر کنژوگه به اکسیداسیون حساس‌تر می‌باشند. اسید چرب در حالت اتصال به مولکول گلیسرول به اکسیداسیون مقاوم‌تر می‌باشد. همچنین اگر اسید چرب در موقعیت ۲ گلیسرول باشد نسبت به زمانی که در موقعیت ۳ و ۱ قرار دارد به اکسیداسیون مقاوم‌تر است.

**حرارت:** افزایش دما به دلیل بالا بردن سرعت تجزیه هیدروپراکسید (ROOH) سرعت اکسیداسیون را بالا می‌برد.

**اکسیژن:** وجود اکسیژن باعث افزایش اکسیداسیون می‌شود.

**رطوبت:** ذرات فعالیابی کمتر و بیشتر از ۰/۴ بیشترین اکسیداسیون اتفاق می‌افتد.

**فلزات سنگین:** فلزاتی مانند آهن و مس با شکستن هیدروپراکسید سبب تسریع اکسیداسیون می‌شوند. در این مورد اثر آهن دوظرفیتی ده برابر بیشتر از آهن سه ظرفیتی می‌باشد. فلزات سنگین همچنین می‌توانند با حمله مستقیم به اسید چرب و تولید رادیکال اسید چرب و یا تبدیل اکسیژن سه گانه (معمولی) به اکسیژن یگانه سبب تسریع اکسیداسیون شوند.

**ترکیبات دارای هم و همین:** این ترکیبات مانند میوگلوبین و هموگلوبین که دارای گروه هم که در مرکز آن یک اتم آهن وجود دارد، و همچنین پروتئین گلوبین می‌باشند، به دلیل وجود آهن سبب تسریع اکسیداسیون می‌شوند (در صورتی که آهن دو ظرفیتی باشد به این گروه هم و در صورتی که آهن سه ظرفیتی باشد به این همین یا هماتین می‌گویند). در صورت دناتوره شدن پروتئین گلوبین در اثر حرارت اثر مهارکنندگی آن روی آهن از بین رفته و این فلز به شکل شدیدتری اثر خود را ظاهر می‌سازد و بنابراین گوشت پخته به اکسیداسیون حساس‌تر می‌باشد.

**نور:** نور در ناحیه ماورابنفش به دلیل انرژی بالاتر، بیشترین اثر را روی تسریع فتواکسیداسیون دارد.

**آنزیم‌ها:** در این زمینه اساساً آنزیم لیپوکسیژناز که یک عامل قوی اکسیده کننده می‌باشد، مهم می‌باشد.

**انتهی اکسیدان ها:** انتهی اکسیدان ها با طولانی تر کردن دوره اکسیداسیون کند، سرعت اکسیداسیون را کاهش می‌دهند. انتهی اکسیدان ها با دادن یک هیدروژن به رادیکال‌های تشکیل شده از واکنش‌های زنجیره‌ای اکسیداسیون جلوگیری می‌شود. یک انتهی اکسیدان خود باید سه ویژگی داشته باشد؛ ۱- سهولت جدا شدن هیدروژن از انتهی اکسیدان، ۲- رادیکال ایجاد شده انتهی اکسیدان خود به اسیدهای چرب حمله نکند، ۳- انتهی اکسیدان سریعاً توسط اکسیژن اکسید نشود.

انتهی اکسیدان های فنلی با چند عامل هیدروکسیل که امروزه استفاده می‌شوند، هر سه این ویژگی‌ها را دارا می‌باشند. علت این ویژگی وجود رزونانس در ساختمان آنها می‌باشد. انتهی اکسیدان ها باید قبل از شروع اکسیداسیون در روغن وجود داشته باشند و اضافه کردن آن پس از شروع اکسیداسیون نقشی در جلوگیری در آن نمی‌تواند ایفا کند.

مهم‌ترین انتهی اکسیداسیون طبیعی توکوفرول (ویتامین E) می‌باشد که در مواد غذایی بویژه در روغن های گیاهی به مقدار فراوان وجود دارد. چربی‌های حیوانی به دلیل اینکه توکوفرول کمتری دارند سریع‌تر اکسید

می‌شوند. فلاونوئیدها دیگر ترکیبات طبیعی هستند که در گیاهان و بویژه ادویه‌ها وجود دارند. این ترکیبات ساختمان فنلی داشته و خاصیت انتی اکسیدانی دارند. برگ چای دارای ترکیبات پلی فنلی نظیر میریستین، کوئرستین و کاتکین هست که دارای خاصیت انتی اکسیدانی می‌باشند. همچنین اسید فرولیک، اسید کلروژنیک و کافئیک اسید نیز ترکیبات فنلی دیگری هستند که دارای خاصیت انتی اکسیدانی می‌باشند. در روغن کنجد ترکیبات انتی اکسیدانی به نام سزامول و سزامولین باعث پایداری زیاد این روغن در برابر فساد اکسیداسیونی می‌شود. لیسیتین یکی دیگر از مواد طبیعی است که علاوه بر خاصیت امولسیون کنندگی، دارای خاصیت انتی اکسیداسیونی نیز می‌باشند. اسید اسکوربیک در غلظت بالا نقش انتی اکسیداسیونی دارد ولی در غلظت‌های پایین می‌تواند یک پراکسیدان (تشدید کننده اکسیداسیون) عمل کند.

جو دوسر اسید فرولیک زیادی دارد.

در بین انتی اکسیدان‌های سنتزی TBHQ از بقیه انتی اکسیدان‌های طبیعی قوی‌تر می‌باشد. این انتی اکسیدان بدون ایجاد رنگ و طعم نامناسب، حرارت‌های بالا را نیز تحمل می‌کند. BHA پایداری حرارتی خوبی دارد ولی در دماهای بالا ایجاد طعم فنلی می‌کند. BHT در فرایندهای حرارتی نابود می‌شود. گالات‌ها (استر اسید گالیک با الکل‌ها) در اثر حرارت در شرایط قلیایی نابود شده و علاوه بر آن در حضور رطوبت تشکیل کمپلکس‌های ابی-سیاه می‌کنند.

کارایی یک انتی اکسیدان با فاکتور حفاظت<sup>۶</sup> (PF) مشخص می‌شود و عبارتند از نسبت مدت دوره اکسیداسیون کند یک روغن در حضور یک انتی اکسیدان به مدت دوره اکسیداسیون کند همین روغن بدون حضور انتی اکسیداسیون.

<sup>۶</sup>Protection factor

استفاده از مخلوط ۲ انتی اکسیدان دارای نقش حفاظتی بیشتری از زمانی است که یک انتی اکسیدان به صورت تکی استفاده می‌شود. علتان است که انتی اکسیداسون دارای PF بیشتر سریعاً با رادیکال واکنش داده، در این حالت انتی اکسیدان ضعیف‌تر با دادن یک هیدروژن به رادیکال انتی اکسیدان قوی‌تر سبب احیای مجددان می‌شود. همچنین خود رادیکال انتی اکسیدان ضعیف‌تر تولید شده نیز می‌تواند با رادیکال پراکسی واکنش داده و آن را از زنجیره واکنش‌های اکسیداسیون خارج می‌کند.

**سینرژیست ها:** به موادی گفته می‌شود که عمل یک انتی اکسیدان را تقویت می‌کند. سینرژیست ها با گرفتن فلزات سنگین و جلوگیری از اثرات مخرب آنها در اکسیداسیون این کار را انجام می‌دهند. مانند اسید فسفریک و اسید سیتریک.

#### ۲,۶,۴- اثر اکسیداسیون بر طعم

ترکیبات حاصل از اکسیداسیون اغلب باعث ایجاد طعم‌های نامطبوع در روغن می‌شود و در مراحل پیشرفته روغن غیر قابل مصرف می‌شود. این طعم‌های نامطلوب با میزان پراکسید مرتبط است و وقتی میزان پراکسید بالا باشد این طعم‌ها ظاهر می‌شود. در برخی از روغن‌ها که میزان اسید لینولنیک بالایی دارند مانند روغن سویا، بذرك و کلزا، زمانی که هنوز میزان پراکسید خیلی پایین است نوعی بد طعمی موسوم به برگشت طعم در آنها ظاهر می‌شود. پنتیل و پنتینیل فوران‌ها و هگزانال‌های تولید شده نقش اصلی را در ایجاد این طعم ایفا می‌کنند. در ایجاد این طعم‌ها علاوه بر اکسیداسیون اسید لینولنیک، اکسیداسیون لینولنیک نیز نقش دارند.

در برخی روغن‌های هیدروژنه مثل روغن سویا و روغن‌های دریایی هیدروژنه نوعی بد طعمی موسوم به طعم سخت شدن ظاهر می‌شود که ناشی از اکسیداسیون ایزومرهای اسید لینولنیک است که در جریان هیدروژنه کردن روغن به وجود آمده است.

در برخی از میوه‌ها عمل اکسیداسیون چربی‌ها باعث ایجاد عطر و طعم مطلوب در این میوه‌ها می‌شود.

## ۲,۶- اثر فرایند حرارتی روی روغن‌ها

### ۲,۶,۱- اسیدهای چرب اشباع

در حرارت بالا اکسیداسیون اسید اشباع نیز با سرعت بالا انجام می‌شود و در اثر تجزیه هیدروپراکسیدهای حاصل از آن آلدئیدها، متیل کتون‌ها، هیدروکربن‌ها، اسیدها و لاکتون‌ها تولید می‌شود. اکسیژن در این نوع اکسیداسیون به کربن‌های الف، بتا یا گاما اسید چرب متصل می‌شود (به ترتیب اولین، دومین و سومین کربن متصل به کربن کربونیل). در صورت اضافه شدن اکسیژن به کربن گاما یک لاکتون به وجود می‌آید که حتی در غلظت‌ها کم نیز منشاء طعم‌های خاص می‌باشد.

### ۲,۶,۲- روغن‌های غیر اشباع

در اثر حرارت دادن روغن‌های غیر اشباع در غیاب اکسیژن ترکیبات دایمر تولید می‌شود. طی این جریان ابتدا سیستم غیر کنژوگه به وجود می‌آید. سپس این سیستم کنژوگه طی مکانیزم اضافه شدن دیلز-آلدِر با یک پیوند دوگانه از یک اسید چرب ترکیب شده و یک دایمر حلقوی به وجود می‌آورد. ترکیبات دایمر از به هم پیوستن رادیکال‌های تشکیل شده در جریان حرارت دادن نیز به وجود می‌آید. در حضور اکسیژن عمل اکسیداسیون بسیار سریع‌تر انجام می‌شود و در رادیکال‌های الوکسی و پراکسی تولید شده ممکن است با هم پیوند داده و دایمرهایی با اتصالات اتری یا پراکسیدی به وجود می‌آورند. ممکن است به این ترکیبات، اجزای دیگری به این دایمرها اضافه شوند و تشکسل پلیمر دهند. پلیمر شدن سبب افزایش ویسکوزیته و کاهش انتقال حرارت در روغن می‌شود. همچنین به دلیل پلیمر شدن کف نیز ایجاد می‌شود.

در طی سرخ کردن هیدرولیز روغن سبب افزایش اسید چربان شده و بدین ترتیب نقطه دود روغن کاهش می‌یابد.

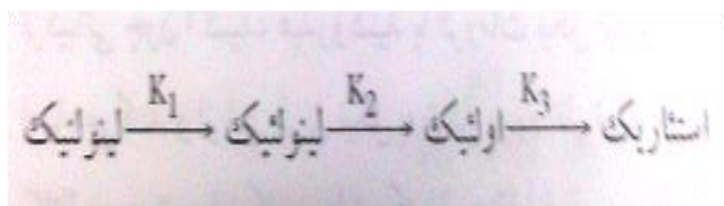
با توجه به اینکه در فرایندهای حرارتی مقدار مواد قطبی روغن افزایش می‌یابد، با اندازه گیری ثابت دی الکتریک روغن می‌توان به کیفیتان پی برد. اگر مقدار این مواد ۱٪ بیشتر شود روغن غیرقابل مصرف می‌باشد. اگر دمای نقطه دود به کمتر از ۱۷۰ درجه سانتی گراد رسید، به جای ۱ درصد ۰/۷۵٪ درصد معیار قرار می‌گیرد.

## ۲،۸ – هیدروژناسیون

برای انجام واکنش هیدروژناسیون ابتدا کربن‌های طرفین پیوند دوگانه در سطح کاتالیزور قرار گرفته و به یکی از کربن‌ها هیدروژن اضافه می‌شود. با اضافه شدن هیدروژن دوم پیوند اشباع می‌شود. در صورتی که بنا به دلایلی مانند ناکافی بودن هیدروژن در سطح کاتالیزور ترکیبی که فقط یک هیدروژن به آن اضافه شده است از سطح کاتالیزور جدا شود مجدداً پیوند دوگانه شکل می‌گیرد. در این شکل گیری مجدد پیوند دوگانه ممکن است مکان پیوند و شکل فضاییان عوض شده و تشکیل اسید چرب ترانس دهد. در طی هیدروژنه کردن مقداری اسید چرب کنژوگه نیز تولید می‌شود که البته مقدار آن خیلی کم است. اسید چرب کنژوگه نسبت به غیر کنژوگه نقطه ذوب بالاتری دارد.

موادی مانند صابون و ترکیبات گوگرد دار، فسفاتیدها، پراکسیدها و اسیدهای چرب با جذب در سطح کاتالیزور سبب اختلال در کار هیدروژناسیون می‌شوند. به این مواد سموم کاتالیزور می‌گویند.

در هیدروژناسیون هدف این است که در حد امکان هیدروژناسیون روی اسیدهای چرب با تعداد بیشتر پیوند دوگانه انجام شود.



نسبت  $k_2/k_3$  یعنی سرعت تبدیل لینولئیک به اولئیک در مقابل تبدیل اولئیک به عنوان استئاریک به عنوان میزان انتخابی بودن یا سلکتیویته (SR) تعریف می‌شود. این انتخاب گری از لحاظ تغذیه‌ای و کاهش فساد اهمیت دارد. کاتالیزورهای موجود در بازار SR برابر ۳۰ تا ۹۰ دارند. نسبت  $K_1/K_2$  نیز به دلیل نقشی که لینولئیک در فساد چربی‌ها دارد حائز اهمیت می‌باشد. کاتالیزورهای کرومیت مس و نیکل - نقره این نسبت را بالا می‌برند.

با افزایش درجه حرارت هیدروژناسیون انتخابی بودن و میزان اسیدهای ترانس تشکیل شده افزایش می‌یابد. افزایش فشار هیدروژناسیون و شدت بهم زدن انتخابی بودن و میزان اسیدهای چرب ترانس را کاهش می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود یک رابطه مستقیم بین انتخابی بودن واکنش و افزایش اسیدهای چرب می‌شود.

## ۲,۸- استر کردن داخلی

استفاده از کاتالیزورهای مانند متوکسید سدیم، اتوکسید سدیم و فلز سدیم می‌توان مکان گروه‌های اسیل (اسید چرب) را در درون مولکول تری گلیسرید یا بین مولکول‌های تری گلیسرید تغییر داد و یا جابه جا کرد. به این عمل استر کردن داخلی می‌گویند.

جای گیری اسیدهای چرب در محل جدید به صورت کاملاً راندوم انجام می‌شود. به همین دلیل به این عمل رندومیزه کردن نیز می‌گویند. از این فرایند برای اصلاح چربی‌هایی مانند لارد (چربی خوک) کاربرد دارد.

چنانچه محیط پس از این که واکنش به تعادل رسید، سرد شود، تری گلیسریدهای دارای نقطه ذوب بالا (تری گلیسریدهایی مانند تری استئارین) جامد شده و جدا می‌شوند. در این حالت تعادل واکنش به سمت تشکیل تری گلیسریدهایی می‌رود که جدا شده‌اند. این کار تا زمانی که تمام تری گلیسریدهای سه اشباعی تشکیل شده و جدا شوند ادامه می‌یابد. به این فرایند استر کردن داخلی هدایت شده می‌گویند. از این تکنیک می‌توان برای تولید روغن‌های خمیری شکل مانند شورتنینگ از روغن‌های مایع استفاده می‌شود.

در صورتی که عمل استر کردن داخلی در محیط در محیط گلیسرول صورت می گیرد، منو و دی گلیسرید تولید شده که می توان به عنوان امولسیون کننده استفاده کرد.

## ۲,۹- مواد غیر صابونی شده

این مواد بر خلاف لیپیدهای دیگر با قلیا ایجاد صابون نمی کنند. مقدار آنها در روغن کبد ماهی و کرده شی زیاد می باشد ولی در اکثراً روغن زیاد می باشد. نقش مواد غیر صابونی شونده را استرول ها تشکیل می دهند. استرول ها ترکیباتی با نقطه ذوب بالا می باشد و از اسکوالن تولید می شوند.

فراوان ترین استرول حیوانی کلسترول است که به صورت آزاد یا استر با اسید چرب (در محل کربن شماره ۳) وجود دارد. کلسترول خاصیت امولسیون کنندگی نیز دارد. با اندازه گیری مقداران در ماکارونی می توان به مقدار تخم مرغ استفاده شده در ماکارونی پی برد. استرول حیوانی دیگر لانوسترول است که پیش ساز کلسترول می باشد.

استرول های گیاهی را فیتوسترول می گویند و فراوانترین آنها بتا- سیتوسترول می باشد. استیگماسترول و ارگوسترول تبدیل می شود. استات فیتوسترول ها نسبت به استات کلسترول نقطه ذوب بیشتری داشته و از این ویژگی برای تشخیص تقلب در روغن های عرضه شده به بازار استفاده کرد.

گروه دیگر مواد غیر صابونی شونده هیدروکربن ها هستند. مهم ترین هیدروکربن اسکوالن ( $C_{30}H_{50}$ ) می باشد. هیدروکربن ها در روغن های ماهی، زیتون و سبوس زیتون به مقدار توجهی وجود دارند. اسکوالن در روغن زیتون به میزان ۰/۴٪ وجود دارد و شاخص این روغن می باشد. روغن های جگر کوسه حاوی ۳۰٪ اسکوالن می باشد.

چربی های اشباع باعث افزایش کلسترول خون می شوند. همچنین در جریان هیدروژناسیون مقدار زیادی از ایزومرهای اسید لینولئیک تشکیل می شود که این ایزومرها دیگر مانند لینولئیک اسید، اسید چرب ضروری نمی باشد.

گردآوری: فرزاد علوی

### ۳ - کربوهیدرات‌ها

کربوهیدرات‌ها فراوانترین ترکیبات الی موجود در طبیعت می‌باشند. فیبرهای غذایی با وجود اینکه جذب نمی‌شوند اما ایجاد حجم در ماده غذایی کرده و به تخلیه مواد از معده کمک کرده و از این طریق از نارسایی‌های دستگاه گوارش و سرطان روده جلوگیری می‌کند. همچنین فیبرها با کاهش باز جذب اسیدهای صفراوی می‌توانند باعث کاهش کلسترول خون شوند.

#### ۳,۱ - منوساکاریدها

منوساکاریدها از دو منبع اصلی شامل گلیسرالدئید و دی هیدروکسی استون نشأت می‌گیرند. به این ترتیب تمام منوساکاریدها در دو گروه دوزها (نشأت گرفته از گلیسرالدئید) و کتوزها (نشأت گرفته از دی هیدروکسی استون) تقسیم می‌شوند. ساختمان باز منوساکاریدها بر اساس طرح فیشر می‌باشد. اما منوساکاریدها به طور طبیعی به صورت حلقوی هستند که دوزها تشکیل حلقه همی استال و کتوزها تشکیل همی کتال می‌دهند. در این حالت عامل الدئیدی یا کتونی با یک عامل هیدروکسی زنجیره گلوکز وارد واکنش می‌شود. اگر این واکنش میان عامل الدئیدی یا کتونی و عامل الکلی چهارمین کربن بعد از خودش باشد ( $n+4$ ) شکل یک حلقه ۵ ضلعی نظیر پیران می‌دهد و به همین دلیل به آن پیرانوز می‌گویند (مانند گلوکوپیرانوز و فروکتوپیرانوز). اگر عامل الدئیدی یا کتونی با عامل الکلی سومین کربن بعد از خودش ( $n+3$ ) وارد واکنش شود، تشکیل یک ساختار ۵ ضلعی مانند فوران می‌دهد و به آن فورانوز می‌گویند (مانند فروکتوفورانوز یا گلوکوفورانوز). به طور کلی در محیط آبی ساختمان پیرانوزی از فورانوزی پایدارتر است.

به استثنای دی هیدروکسی استون بقیه منوساکاریدها حداقل دارای یک کربن بی تقارن می‌باشند. از این جهت دارای ایزومرهای فضایی می‌باشند. تعداد ایزومرهای فضایی ممکن برابر  $2^n$  می‌باشد که  $n$  تعداد کربن‌های بی تقارن می‌باشد. برای منوساکارید که دارای ۲ یا بیشتر کربن‌های بی تقارن هستند در صورتی که گروه OH متصل به دورترین کربن بی تقارن نسبت به عامل کربونیل در سمت راست باشد از پیشوند D برایان استفاده

می‌کنند. در صورتی که این OH در سمت چپ باشد از پیشوند L استفاده می‌کنند. هنگامی که مولکول قند به صورت حلقه باشد کربن کربونیلی نیز بصورت بی تقارن می‌باشد. در این صورت بر حسب اینکه عامل هیدورکسیل متصل به آن در طرح باز (فیشر) در سمت تشکیل حلقه یا مخالفان باشد به ترتیب به آنها الفا و بتا می‌گویند. به این دو ایزومر الفا و بتا، انومر می‌گویند. در ساختمان هاورس که مولکول به صورت حلقوی است اگر گروه OH کربونیلی و گروه CH<sub>2</sub>OH که خارج از حلقه است هم جهت باشند (یعنی هر دو به سمت پایین یا هر دو به سمت بالا باشد) به آن  $\beta$  می‌گویند. در صورتی که این دو گروه در جهت مخالف باشند به آن  $\alpha$  می‌گویند. چنانچه دو منوساکارید از نظر شکل فضایی فقط در اطراف یک کربن مشخص تفاوت داشته باشد، از این دو ایزومر تحت عنوان اپی مر یاد می‌کنند. مانند گلوکز و مانوز که اپی مر هستند.

عمده‌ترین شکل فضایی ساختمانی قندهای که به صورت پیرانوز هستند، شکل صندلی و قایقی هستند که شکل صندلی پایدارتر و محکم‌تر می‌باشد.

### ۳،۱،۱ - موتار تاسیون

هنگامی که یک محلول تازه گلوکز تهیه می‌شود چرخش نوری از مقدار اولیه آن شروع به تغییر کرده و پس از مدتی به یک مقدار ثابت می‌رسد. این بدلیل تبدیل شدن شکل‌های الفا و بتا گلوکز (انومر) به یکدیگر می‌باشد که پس از مدتی به تعادل می‌رسند. در این حالت چرخش نوری تعادلی، برابری چرخش‌های نوری دو انومر الفا و بتا در حالت تعادل می‌باشد. در گلوکز انومر الفا و بتا به ترتیب چرخش نوری  $+112/2$  و  $+18/7$  دارند که در یک محلول در حال تعادل گلوکز ۶۶٪ بتا و ۳۴٪ الفا می‌باشد. چرخش تعادلی این محلول گلوکز (مخلوط دو انومر)  $+52/7$  می‌باشد. مقدار خیلی کمی از گلوکز نیز به صورت ساختمان زنجیره باز وجود داشته که نقش واسطه را در تبدیل این دو دارد. حلالیت بتا گلوکز بیشتر از الفا گلوکز می‌باشد. عدد مثبت به معنی راست گردان و منفی به معنی چپ گردان نور پلاریزه است.

فروکتوز فراوان‌ترین قند کتوزی بوده و مقدار آن در عسل ۴۰٪ می‌باشد. چرخش نوری فروکتوز  $-92/4$  می‌باشد.

## ۳،۱،۲ – واکنش‌های شیمیایی منوساکاریدها

**اکسیداسیون:** چنانچه قندهای دوز در معرض اکسیداسیون ملایم قرار گیرند، گروه الدئیدی آنها اکسید شده و تبدیل به کربوکسیل می‌شود و تولید قند الدونیک می‌کند. مانند گلوکونیک اسید که در جریان اکسیداسیون گلوکز توسط آنزیم گلوکز اکسیداز با مصرف اکسیژن، تولید می‌شود. مصرف اکسیژن و تولید اسید گلوکونیک می‌تواند از فساد محصول جلوگیری کند.

چنانچه شرایط اکسیدکنندگی قوی باشد (مانند استفاده از اسید نیتریک)، علاوه بر گروه الدئیدی، گروه  $\text{CH}_2\text{OH}$  نیز اکسید می‌شود که در این صورت قند الداریک تشکیل می‌شود. مانند گلوکاریک که از گلوکز به وجود می‌آید.

اگر گروه الدئیدی به نحوی حفاظت شود و فقط گروه  $\text{CH}_2\text{OH}$  اکسید شود، در این حالت اسید اورنیک تولید می‌شود. مانند اکسید شدن گالاکتوز که تولید گالاکتورونیک اسید می‌کند که واحد سازنده پکتین می‌باشد. قرار گرفتن قندها در زنجیره پلیمری باعث حفاظت گروه الدئیدی در برابر اکسیداسیون می‌شود. مثلاً در مولکول نشاسته، گلوکز با اکسید شدن به دلیل اینکه گروه الدئیدی آن بدلیل قرار گرفتن در حلقه محافظت می‌شود، به گلوکورونیک اسید تبدیل می‌شود.

اسیدهای تولید شده در جریان اکسیداسیون می‌توانند با یکی از گروه‌های  $\text{OH}$  زنجیره قندی واکنش داده و تولید لاکتون کنند. لاکتون‌ها منشاء طعم‌های خاص در غذا هستند.

**الکل‌های قندی:** این قندها با احیا شدن گروه کربونیل (آلدئید یا کتون) و تبدیل به گروه  $\text{OH}$  تشکیل می‌شوند. مثلاً با احیا گلوکز، گلوسیتول (سوربیتول) تشکیل می‌شود. فروکتوز با احیا شدن می‌تواند تولید مانیتول و سوربیتول کند. مانیتول از احیا شدن مانوز نیز تولید می‌شود.

**تشکیل گلیکوزید:** گروه کربونیل قندها می‌تواند تحت شرایط اسیدی ملایم با الکل‌ها واکنش داده و با از دست دادن یک مولکول آب تولید گلیکوزید کند. این پیوند در برابر اسید و آنزیم حساس بوده ولی در مقابل قلیا مقاوم است. اگر الکل که وارد واکنش شده یک قند باشد، به مولکول حاصل دی ساکارید می‌گویند. در صورتی که مولکول واکنش دهند قند نباشد به این قسمت غیر قندی اگلیکون می‌گویند.

**تولید قندهای آمینه:** در صورتی که گروه امین جایگزین گروه هیدروکسیل کربن شماره ۲ در مولکول قند شود، قند آمینه به وجود می‌آید. مانند گلوکز امین که جزء اصلی پوشش خارجی حشرات می‌باشد. یا گالاکتوآمین که جزئی از کاپا کارژین می‌باشد.

## ۳،۲ - الیگوساکاریدها

اگر تعداد قندها در کربوهیدرات ۲ - ۱۰ باشد به آن الیگوساکارید می‌گویند. ساکارز یک دی ساکارید از فروکتوز و گلوکز به اتصال بتا (۱-۲) می‌باشد. به دلیل آزاد نبودن عوامل هیدروکسیل کتونی فروکتوز و گلوکز در این دی ساکارید، ساکارز غیر احیاکننده بوده و معرف فهلینگ را احیا نمی‌کند. این قند بدلیل غیراحیاکننده بودن در واکنش مایلارد نیز شرکت نمی‌کند. پیوند فروکتوز و گلوکز در این قند ضعیف می‌باشد و به راحتی تحت شرایط ضعیف اسیدی همراه با حرارت شکسته شده و تولید قند اینورت می‌کند. سهولت شکسته شدن این قند به دلیل این است که فروکتوز در ساختار ساکارز به صورت فورانوزی بوده که همانطور که گفته شد نسبت به حالت پیرانوزی در محلول آبی ناپایدارتر است. گلوکز و فروکتوز شده از ساکارز به این دلیل قند اینورت نامیده می‌شود که ساکارز راست گردان بوده و دارای چرخش نوری  $+66/5$  است ولی پس از تجزیه بدلیل چپ گردان بودن زیاد فروکتوز چرخش نوری قند اینورت  $-19/8$  شده و چپ گردان می‌باشد. ساکارز قندی با حلالیت بالا می‌باشد.

مالتوز یک قند احیاکننده بوده که از اتصال دو مولکول گلوکز به صورت (۱-۴) بوجود می آید. این قند عامل اصلی طعم مالت می باشد.

لاکتوز یک دی ساکاریدی از گالاکتوز و گلوکز با اتصال (۱-۴) می باشد. این قند حلالیت کمی داشته، احیاکننده بوده و تنها در شیر یافت می شود. بدلیل حلالیت پایینش ممکن است بر اثر تغلیظ شیر یا درجه حرارت پایین به صورت کریستال شده و تشکیل حالت شنی در غذا (مانند بستنی) کند. لاکتوز به دو صورت الفا و بتا وجود دارد که مقدار هر یک از این دو در شیر بستگی به درجه حرارت و تاریخچه حرارتی شیر دارد. الفا لاکتوز حلالیت کمتری نسبت به لاکتوز دارد. در حالت اولیه مقدار بتا لاکتوز ۱/۶۳ برابر الفا لاکتوز می باشد، اما بدلیل حلالیت کمتر الفا لاکتوز ممکن است الفا لاکتوز به صورت کریستال از محیط تعادل خارج شود و بنابراین تعادل به سمت تشکیل بیشتر الفا لاکتوز برود. این تبدیل تا زمانی که تمام بتا لاکتوز به الفا لاکتوز تبدیل شود ادامه می یابد.

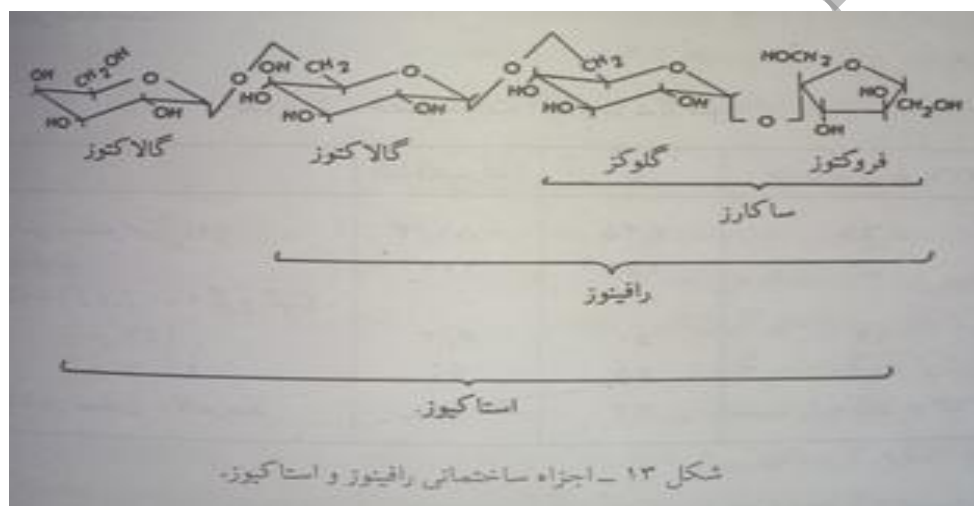
جدول ۴- شیرینی نسبی قندها (بر حسب درصد وزنی)

| قند           | به صورت محلول     | به صورت کریستال |
|---------------|-------------------|-----------------|
| D-β- فروکتوز  | ۱۷۵-۱۰۰           | ۱۸۰             |
| ساکارز*       | ۱۰۰               | ۱۰۰             |
| D-α- گلوکز    | ۷۹-۴۰             | ۷۴              |
| D-β- گلوکز    | کمتر از حالت آلفا | ۸۲              |
| D-α- گالاکتوز | ۲۷                | ۳۲              |
| D-β- گالاکتوز | -                 | ۲۱              |
| D-α- مانوز    | ۵۹                | ۳۲              |
| D-β- مانوز    | تلخ               | تلخ             |
| D-α- لاکتوز   | ۳۸-۱۶             | ۱۶              |
| D-β- لاکتوز   | ۴۸                | ۳۲              |
| D-β- مالتوز   | ۵۲-۴۶             | -               |
| رافینوز       | ۲۳                | ۱               |
| استاکیوز      | -                 | ۱۰              |

\* در اینجا ساکارز مبنای مقایسه قرار گرفته و شیرینی آن ۱۰۰ در نظر گرفته شده است.

در صورت خشک کردن سریع محلول حاوی لاکتوز (مانند خشک کردن پاششی)، لاکتوز امورف یا بی شکل تشکیل می‌شود. در لاکتوز امورف مقدار بتا و الفا مانند محلول اولیه است. لاکتوز امورف شدیداً جاذب الرطوبه بوده و اگر رطوبت شیر خشک به بالاتر از ۸ درصد برسد به الفا لاکتوز تبدیل شده و شیر خشک کلوخه‌ای می‌شود. در جریان پنیرسازی لاکتوز وارد آب پنیر می‌شود. این لاکتوز را می‌توان با کریستال کردن و اولتراسانترفیوژ جداسازی کرد.

الیگوساکارید های رافینوز و استاکیوز به همراه واحدهای سازنده آن در شکل پایین نشان داده شده است.



### ۳،۳ - کارامل شدن

تشکیل کارامل یک نوع واکنش قهوه‌ای شدن غیرانزیمی می‌باشد که در غیاب ترکیبات نیتروژن دار انجام می‌شود. اساساً تشکیل کارامل بر پایه از دست دادن آب از مولکول قند و پلیمر شدن و تکه تکه شدن این پلیمر می‌باشد. با آب گیری از گلوکز، گلوکزان و لووگلوکزان تولید می‌شود. ساکارز در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد ذوب شده و تشکیل گلوکز و فروکتوز انیدرید (لوولزان) می‌دهد. تحت شرایط حرارت ۲۰۰ درجه سانتیگراد ساکارز یک واکنش سه مرحله‌ای را انجام می‌دهد. در مرحله اول ساکارید ۴/۵٪ وزن خود آب از دست داده و تشکیل ایزوساکارزان می‌دهد. در مرحله دوم ساکارز ۹٪ وزن خود آب از دست داده و تولید کارملان می‌کند که

در آب و اتانل محلول بوده و راری طعم تلخ می‌باشد. در مرحله سوم ۱۴٪ درصد کاهش وزن با از دست دادن آب اتفاق افتاده و تولید کاراملن می‌دهد که این ماده فقط در آب محلول می‌باشد. حرارت دهی اضافی باعث تشکیل رنگدانه بسیار تیره‌ای با وزن مولکولی خیلی بالا به نام کاراملین (هیومین) می‌دهد.

به طور کلی در صورتی که تولید کارامل در یک محلول بافر انجام شود، تکه تکه شدن پلیمرهای تشکیل شده افزایش یافته و بنابراین بیشتر ترکیبات عطرزا تولید می‌شود. در حالی که تولید کارامل در اثر حرارت دادن گلوکز با اسید سولفوریک و در حضور امونیاک، تولید پلیمرهای شدیداً رنگی می‌کند. طعم کارامل ناشی از خود طعم کارامل تشکیل شده و نیز PH پایین (حدود ۳) کارامل می‌باشد.

کارامل می‌تواند به منزله امولسیون کننده نیز عمل کند. مقدار بالای نیتروژن در کارامل باعث تولید متیل ایمیدازول می‌شود که یک ترکیب سمی می‌باشد.

### ۳،۴ - پلی ساکاریدها

چنانچه تعداد قندهای کربوهیدرات بیش از ۱۰ تا باشد به آن پلی ساکارید می‌گویند. اگر پلی ساکارید از یک نوع قند تشکیل شده باشد به آن هموپلی ساکارید می‌گویند مانند نشاسته و سلولز، در غیر این صورت به آن هتروپلی ساکارید گفته می‌شود. مانند اکثر همی سلولزها

#### ۳،۴،۱ - نشاسته

نشاسته پلیمری از گلوکز بوده و به صورت گرانول‌های ۲-۱۰۰ میکرون در بافت‌های گیاهی وجود دارند. از نظر شکلی می‌توانند به صورت‌های کروی، بیضوی و یا چند وجهی باشند. این گرانول‌ها دارای یک مبدأ مرکزی به نام هیلام بوده که توسط حلقه‌های متحد مرکزی احاطه شده است. بزرگ‌ترین گرانول‌های نشاسته متعلق به سیب زمینی (با قطر متوسط ۳۳ میکرون) و کوچکترین آن متعلق به برنج (با قطر متوسط ۵ میکرون) می‌باشد.

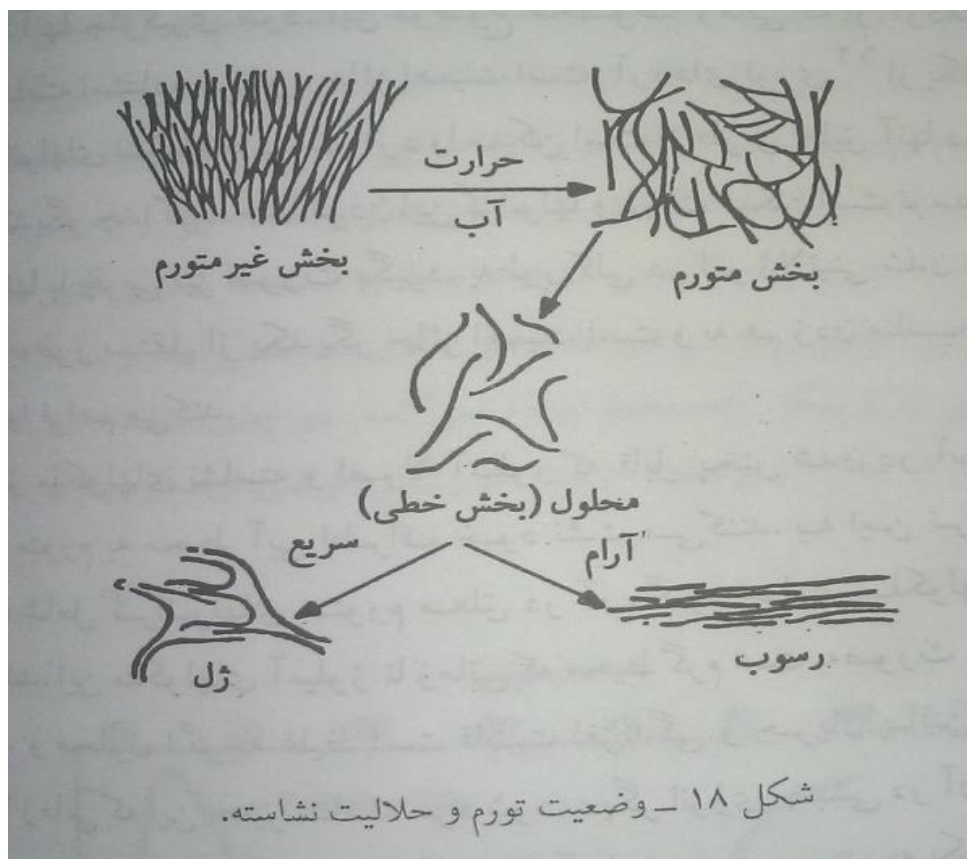
نشاسته از یک قسمت خطی به نام امیلوز و یک قسمت انشعاب دار به نام امیلوپکتین تشکیل شده است. معمولاً ۷۵ - ۸۰ درصد نشاسته از امیلوپکتین بوده و بقیه آن امیلوز می باشد. در مولکول های امیلوپکتین بعد از هر ۷ - ۸ واحد گلوکز یک انشعاب وجود دارد که دارای ۲۰ - ۳۰ واحد گلوکز می باشد. در رشته اصلی اتصالات به صورت الفا (۱-۴) بوده و در محل انشعابات به صورت الفا (۱-۶) می باشد. زنجیره امیلوز حالت مارپیچ یا هلیکس داشته که در هر دوران ۶ مولکول گلوکز وجود دارد. مواد طعمی و اسیدهای چرب می توانند در داخل این مارپیچ ها به دام انداخته شوند. امیلوز می تواند برای تولید فیلم و بسته بندی های خوراکی مورد استفاده قرار گیرد.

امیلوز با یک رنگ ابی ایجاد می کند. این رنگ ابی وقتی ایجاد می شود کهید در مایچی با حداقل ۹ دور (۵۴ واحد گلوکز) قرار گیرد. بنابراین چون امیلوپکتین انشعاب هایی بالاتر از ۳۰ واحد گلوکز ندارد، نمی تواند با ید رنگ آب تولید کند. امیلوپکتین با ید رنگ قرمز ایجاد می کند.

### ژلاتینی شدن

زمانی که گرانول های نشاسته در آب سرد قرار می گیرند، جذب آب کمی داشته و این جذب آب برگشت پذیر می باشد. با افزایش درجه حرارت اگر جذب آب از حدی بالاتر رود، در این صورت گرانول های نشاسته قابلیت برگشت به حالت اولیه خود را از دست می دهند. به چنین حالتی ژلاتینی شدن می گویند. در هنگام ژلاتینی شدن در ابتدا سوسپانسیون شیری رنگ ابتدایی ناگهان شروع به شفاف و روشن شدن می کند. با افزایش شفافیت تورم نشاسته اتفاق می افتد. تغییرات ایجاد شده در اثر آب گرم که سبب نفوذ آب به درون گرانول های می شود، غیر قابل برگشت می باشند. نشاسته ژلاتینه شده بعد از خشک کردن قدرت جذب آب مجدد زیادی دارد. گرانول های بزرگتر به درجه حرارت کمتری برای متورم شدن نیاز دارند. نشاسته ذرت و گندم به دلیل اینکه اتصالات در گرانول هایشان با تأخیر افزایش ویسکوزیته در اثر حرارت دادن نشان می دهند. گرانول های

سیب زمینی، تاپیوکا و ذرت واکسی (که تمام نشاسته آن امیلوپکتین است) در درجه حرارت کمتری نسبت به گندم و ذرت ژلاتینی می‌شوند.



افزایش ویسکوزیته در جریان ژلاتینی شدن مربوط به امیلوپکتین است. بنابراین نشاسته‌های دارای امیلوپکتین بالا در دمای ۹۵-۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش ویسکوزیته نمی‌دهند و برای افزایش ویسکوزیته و ژلاتینی شدن به دمای خیلی بالاتری نیاز دارند.

در هنگام حرارت دادن در آب گرم، مقداری از مولکول‌های امیلوز در ژلاتینی شدن از گرانول به داخل محیط ابی نشت می‌کند. در هنگام سرد کردن محلول نشاسته این مولکول‌های امیلوز به یکدیگر و نیز به شاخه‌های امیلوپکتین

ملحق می‌شوند. به این حالت کریستال شدن مجدد نشاسته، "برگشته به عقب"<sup>۷</sup> می‌گویند. البته این حالت زمانی اتفاق می‌افتد که سرد کردن محلول به آرامی انجام شود. اگر سرد کردن سریع انجام شود، نشاسته تشکیل ژل می‌دهد.

مولکول‌های امیلوز مسئول ایجاد ژل و سفت کردن محیط هستند. نشاسته‌های واکسی به دلیل نداشتن امیلوز قادر به این کار نمی‌باشند. قدرت ایجاد ژل مربوط به مولکول‌های متوسط امیلوز می‌باشد. مولکول‌های کوچک به دلیل عدم توانایی در ایجاد پل و مولکول‌های بزرگ به دلیل عدم آمادگی لازم برای این کار قابلیت تشکیل ژل ندارند. بخش اعظم آب در ژل تشکیل شده در داخل گرانول‌ها و شبکه ایجاد شده توسط امیلوز قرار دارد. بخشی از آب نیز به سطح گرانول‌ها و به مولکول‌های گرانول اتصال دارد. زمانی که نشاسته ژلاتینه منجمد می‌شود، هنگامی که از حالت انجام خارج می‌شود، بدلیل کمتر شدن توانایی جذب، تشکیل یک بافت اسفنجی می‌دهد.

### عوامل مؤثر بر ژلاتینه شدن و خصوصیات خمیر حاصل از آن

غلظت زیاد قند در محیط باعث کاهش میزان ژلاتینه شدن، کاهش حداکثر ویسکوزیته و کاهش استحکام ژل می‌شود. در این خصوص اثر دی ساکاریدها از منوساکاریدها بیشتر می‌باشد. تأثیر هر قند در کاهش میزان ژلاتینی شدن و کاهش ویسکوزیته و استحکام ژل عبارتند از:

ساکارز < لاکتوز < گلوکز < فروکتوز

ساکارز که همراه بودینگ است باعث کاهش ویسکوزیته و سفتی بیش از حد پودینگ می‌شود. البته غلظت کم قند می‌تواند باعث افزایش ویسکوزیته نشاسته ژلاتینی شده شود.

چربی‌ها و اسیدهای چرب، منو، دی و تری گلیسریدها با تشکیل کمپلکس با امیلوز از یک طرف در مقابل نفوذ آب به داخل گرانول شده مقاومت کرده و از طرفی از خروج امیلوزهای کمپلکس شده را سخت می‌کند، بنابراین

<sup>7</sup>retrogradation

باعث اثر منفی روی ژلاتینی شدن، کاستن از افزایش ویسکوزیته و تشکیل ژل می‌شود. همچنین کمپلکس‌های چربی - امیلوز به سادگی نمی‌توانند در ایجاد اتصال بین گرانول‌ها که برای ایجاد ژل مورد نیاز است، شرکت کنند.

PH خیلی پایین به دلیل تجزیه گرانول‌های نشاسته و تبدیلان به تکه‌های کوچک (بیشتر روی امیلوپکتین مؤثر است) مانند دکسترین‌ها که فاقد اثر غلیظ کنندگی هستند، حداکثر ویسکوزیته نشاسته را کاهش می‌دهند. برای جلوگیری از این اثر می‌توان از مولکول‌های نشاسته متصل به هم مولکول‌های نشاسته درشت استفاده کرد تا هیدرولیز اثر زیادی روی آنها نگذارد.

در مراحل اولیه بیات شدن شدن، اتصالات زنجیره‌های امیلوز مسئول ایجاد بیاتی در نان هستند. چربی‌ها و مواد امولسیون کنند می‌توانند از این بهم پیوستن رشته‌های امیلوز جلوگیری کنند. بیات شدنی که در اثر نگهداری طولانی مدت نان ایجاد می‌شود ناشی از بهم پیوستن رشته‌های امیلوپکتین می‌باشد. حرارت دادن با شکستن این پیوندها و راندن مجدد آب بین رشته‌های امیلوپکتین تا حدودی نان را به حالت اولیه بر می‌گرداند. بیات شدن در دماهای پایین (دما یخچال) سریع‌تر از دمای بالا اتفاق می‌افتد. انجماد به طور کامل از بیات شدن جلوگیری می‌کند.

نشاسته غلات مانند ذرت، گندم و برنج پس از سرد شدن، ژل سفت و مناسبی تشکیل می‌دهد و رنگان کدر است. در حالی که نشاسته ساقه‌ها و ریشه‌ها (سیب زمینی و کاساوا) ژل شفاف ولی ضعیفی را تشکیل می‌دهند. نشاسته‌ها پیش ژلاتینه شده جذب آب سریع‌تر داشته و برای ایجاد ویسکوزیته به دمای بالا نیاز ندارند.

### نشاسته‌های تغییر یافته (اصلاح شده):

با به کار گیری اسید برای هیدرولیز نشاسته، اسید قسمت‌های امورف نشاسته که بیشتر امیلوپکتین است را هیدرولیز کرده و قسمت‌ها کریستال که عمدتاً امیلوز است دست نخورده باقی می‌ماند. در این صورت نشاسته

تولید ویسکوزیته کمی داشته و به دمای بالایی برای افزایش ویسکوزیته نیاز دارد (چون نسبت امیلوز به امیلوپکتین آن افزایش یافته است). این نشاسته برای استفاده در غذاهای کنسروی مناسب می‌باشد.

نوع دیگر نشاسته‌های اصلاح شده، نشاسته اکسید شده (با هیپوکلرید سدیم) می‌باشد که ویسکوزیته کمی داشته و شفاف هستند.

مهم‌ترین نشاسته اصلاح شده، نشاسته‌های فسفات می‌باشند. نشاسته‌های مونو فسفات وقتی به مواد غذایی افزوده می‌شوند باعث کاهش از دادن آب در هنگام انجماد زدایی آن می‌شوند. همچنین نشاسته‌های منوفسفاته در آب سرد نیز محلول می‌باشند. در نوع دیگری از نشاسته‌های فسفات یک گروه فسفات بین دو عامل هیدروکسیل که عمده‌تاً متعلق به دو رنجیره مختلف نشاسته است اتصال ایجاد می‌کند. به این نوع نشاسته، نشاسته اتصال یافته می‌گویند. این نشاسته‌ها نسبت به نشاسته‌های معمولی کمتر متورم شده و در مقابل به هم زدن و هیدرولیز مقاوم می‌باشند. همچنین این نشاسته‌ها دمای ژلاتینه شدن بسیار بالایی دارند.

### ۳,۴,۲ – گلیکوژن

ذخیره کربوهیدراتی در بافت‌های حیوانی بوده و در مقادیر کم در جگر و ماهیچه وجود دارد. از نظر ساختمانی شبیه امیلوپکتین بوه ولی وزن مولکولی و تعداد انشعابات آن بیشتر می‌باشد. در گلیکوژن پس از هر سه واحد گلوکز یک انشعاب ۶ – ۷ واحدی گلوکزی وجود دارد.

### ۳,۴,۳ – تولید شربت ذرت

شربت ذرت یکی از فراورده‌های نشاسته می‌باشد که دارای کاربرد وسیعی در صنایع غذایی است. انجام فرایند ممکن است توسط اسید و یا به گارگیری توام اسید و آنزیم صورت گیرد. پیشرفت واکنش هیدرولیز نشاسته با DE یا معادل دکستروز مشخص می‌شود که عبارتند از میزان کل قند احیاکننده به شکل دکستروز (D- گلوکز) که به صورت درصدان در ماده خشک محاسبه می‌شود. هیدرولیز اسیدی دارای محدودیت است زیرا از حد

خاصی اگر فراتر رود، رنگ تیره و طعم تلخ در شربت ظاهر می‌شود. اگر هیدرولیز اسیدی در شرایط خشک انجام شود، تولید چسپ می‌کند.

در روش آنزیم - اسید، ابتدا تا یک DE مشخص هیدرولیز انجام می‌شود و سپس بقیه فرایند با آنزیم انجام می‌شود. در روش چند آنزیمی، ابتدا نشاسته ژلاتینی شده و سپس با الفا امیلاز فرایند شروع شده و بعد با مخلوطی از آنزیم‌ها تا رسیدن به یک DE خاص ادامه می‌یابد. از هیدرولیز محدود نشاسته ذرت (DE برابر ۱۰)، مالتودکسیرین حاصل می‌شود که به عنوان جایگزین چربی در غذاهای آماده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

برای تولید ذرت با فروکتوز بالا (HFCS)، ابتدا نشاسته به طور کامل هیدرولیز می‌شود، سپس با عبور از یک ستون که رویان گلوکز ایزومراز تثبیت شده است، بخشی از گلوکز را به فروکتوز تبدیل می‌شود. برای بدست آوردن شربت با فروکتوز بالاتر، شربت HFCS را از یک رزین تبادل کننده یون عبور می‌دهند که رزین فروکتوز را جذب می‌کند. پس از جداسازی فروکتوز می‌توان شربتی با فروکتوز بالا تهیه کرد.

### ۳,۴,۴ - سلولز

سلوبیوز که از دو مولکول گلوکز با اتصال بتا (۱-۴) تشکیل شده است، واحد تکرار شونده سلولز می‌باشد. سلولز در برابر مواد شیمیایی و عوامل طبیعی مقاوم می‌باشد. سلولز مانند امیلوز نشاسته فاقد انشعاب بوده ولی بر خلاف آن حالت مایع و پیچ خورده ندارد، زیرا پیوندهای هیدروژنی میان گلوکز - گلوکز در ساختمان سلولز طوری است که اجازه چرخش و پیچ خوردن را به آن نمی‌دهد.

زنجیره‌های سلولز کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، در نتیجه پیوندهای هیدروژنی زیادی میان این زنجیره‌ها تشکیل می‌شود. در بعضی از قسمت‌ها، زنجیره‌ها بسیار به هم نزدیک می‌باشند و شکل منظم و کریستالی پیدا می‌کنند. در حالی که در قسمت‌های دیگر زنجیره‌ها از هم فاصله می‌گیرند و ساختاری بی شکل و امورف را بوجود می‌آورند.

آورند. اساساً جذب آب توسط سلولز منجر به همین قسمت‌های امورف می‌باشد. همچنین این قسمت‌های امورف راحت‌تر با مواد شیمیایی مانند اسید واکنش می‌دهند.

در اثر هیدرولیز قسمت‌های امورف سلولز با اسید، کریستال‌های ریز سلولز از قسمت‌های کریستالین ایجاد می‌شود که به آن‌ها اویسل می‌گویند. اویسل به دلیل این که بدن فاقد آنزیم سلولاز است، جذب نمی‌شود و برای ایجاد ویسکوزیته به سیستم‌های غذایی اضافه می‌شود. همچنین ذرات ریزی از سلولز با قطر کمتر از یک میکرون تهیه شده‌اند که احساس دهانی شبیه چربی داشته و به عنوان جایگزین‌های چربی تحت نام سلوکریم تولید می‌شوند.

یک از مشتقات سلولز کربوکسی متیل سلولز (CMC) است که با اثر کلرواستیک روی سلولز ایجاد می‌شود. این ماده در مواد غذایی به عنوان غلیظ کننده، معلق کننده و پایدار کننده در حد وسیعی استفاده می‌شود. متیل سلولز یکی دیگر از مشتقات سلولز می‌باشد که در دمای بالا ایجاد ژل می‌کند ولی بر خلاف دیگر صمغ‌ها پس از سرد شدن مجدداً تبدیل به محلول می‌شود.

همچنین سلوفان که یک پوشش پسته بندی می‌باشد از سلولز ساخته می‌شود.

در هویج بر اثر مرور زمان با از دست دادن آب و افزایش اتصالات هیدروژنی میان زنجیره‌های سلولز، بافت سختی در آن ایجاد می‌شود.

### ۳،۴،۵ - همی سلولز

همی سلولزها می‌توانند به صورت همی پلی ساکارید و هتروپلی ساکارید وجود داشته باشند. همی پلی ساکارید ها مانند گلوکان و مانان که به ترتیب پلیمری از گالاکتوز و مانوز هستند. اما اکثر همی سلولزها هتروپلی ساکاریدها بوده و از قندهای مانند ارابینوز، گزیلوز، اسید گلوکورونیک و تا حدودی قندهای داکسی ساخته شده‌اند.

همی سلولز در آرد باعث افزایش قدرت جذب آب می‌شود و ویژگی‌های مخلوط پذیری آرد را بهتر می‌کند. همچنین بیات شدن نان را به تغییر انداخته و به عنوان فیبرهای رژیمی نیز مطرح می‌باشند.

### ۳،۴،۶ - پکتین

پکتین پلیمری از اسیدهای گالاکتورونیک بوده که با اتصالات الفا (۱-۴) به هم متصل هستند. تعدادی از گروه‌های کربوکسیل گالاکتورونیک اسید با اتانول متیله (استری) شده‌اند. وقتی تمام گروه‌های کربوکسیل متیله شده باشند، قسمت‌ها متوکسیل ۱۶ درصد وزن کل موکلول را تشکیل می‌دهند. اما معمولاً پکتین‌های موجود در طبیعت ۹ - ۱۲ درصد گروه متوکسیل دارند. درجه متیله بودن برابر است با تعداد گروه‌های متوکسیل به تعداد واحدهای اسید گالاکتورونیک تشکیل دهنده پکتین ضربدر ۱۰۰.

در میوه‌های نارس، پکتین به سلولز متصل بوه و به آن پروتوپکتین می‌گویند و در آب نامحلول می‌باشد. اگر تعدادی از گروه‌های متوکسیل جدا شوند اسید پکتینیک تشکیل می‌شوند که محلول است و اگر تمام گروه‌های متوکسیل جدا شوند اسید پکتیک تشکیل می‌شود که نامحلول می‌باشد. از پکتین برای ایجاد ویسکوزیته، پایداری، تعلیق مواد و قوام دادن در سیستم‌های غذایی استفاده می‌شود. پکتین به عنوان یک امولسیون کننده نیز کاربرد دارد.

### تشکیل ژل توسط پکتین:

پکتین به دلیل گروه‌های باردار فراوان می‌تواند جذب آب زیادی داشته باشد. برای تولید ژل توسط پکتین وجود اسید و قند ضروری است. اسید با خنثی کردن گروه‌های با بار منفی کربوکسیل زمینه نزدیکی و اتصال زنجیره‌های پکتین برای تشکیل ژل را فراهم می‌کند. قند نیز با گرفتن مقداری از مولکول‌های آب زمینه این نزدیکی زنجیره‌های پکتین را فراهم می‌کند. گفته شده است که قند با قرار گرفتن بین زنجیره‌های پکتین نیز می‌تواند بین آنها اتصال برقرار کند.

تشکیل ژل در  $PH = 2/8 - 3/4$  صورت می گیرد. درصد قند مورد نیاز نیز ۶۵ درصد می باشد. در PH بالاتر از ۳/۵ ژل تشکیل نمی شود. در PH کمتر از ۲/۸ نیز ژل در درجات حرارت زیاد تشکیل می شود.

پکتین های با درجه متیلاسیون کم، قند کمتری برای تشکیل ژل احتیاج دارند، البته به شرطی که فلزات دو ظرفیتی و مشخصاً کلسیم در محیط وجود داشته باشد. این فلزات دو ظرفیتی از طریق اتصال گروه های کربوکسیل به هم، زمینه را برای تشکیل ژل فراهم می کنند. پکتین با درجه متیلاسیون کمتر از ۵۰ درصد، در حضور کلسیم، بدون حضور قند و در محدوده PH ۲/۵ تا ۶/۵ نیز می تواند ژل تشکیل دهد.

پکتین های با درجه متیلاسیون خیلی کم و خیلی زیاد (به ترتیب کمتر از ۵۰ و بیشتر از ۷۰ درصد) سریعاً تشکیل ژل می دهند. در حالی که پکتین با درجه متیله شدن متوسط (بین ۵۰ - ۷۰ درصد) به زمان طولانی تری برای تشکیل ژل احتیاج دارند.

درجه ژل سازی برابر از با مقدار پوند (یا کیلوگرم) ساکارزی که با یک پوند (یا کیلوگرم) پکتین در شرایط اسیدی مناسب تشکیل ژل می دهد. معمولاً درجه ژل سازی پکتین های موجود در بازار ۱۵۰ - ۳۰۰ می باشد.

پکتین را می توان از پوست مرکبات و قسمت وسط سیب استخراج کرد. برای تولید پکتین بهتر از میوه کمی نارس با تازه رسیده باشد. با افزایش رسیدن میوه پکتین درجه متیله شدنش کمتر شده و نیز ممکن است زنجیره پکتین شکسته شود که در هر دو این حالات باعث کاهش قدرت تشکیل ژل پکتین می شود.

### ۳،۴،۷ - صمغ ها

صمغ ها هیدروکلوئید هایی هستند که با جذب سبب افزایش ویسکوزیته و در نتیجه افزایش پایداری برخی سیستم های غذایی می شوند. همچنین صمغ ها به عنوان جایگزین چربی نیز می توانند به کار روند.

**صمغ عربی:** این صمغ از گیاه اکاسیا بدست آمده و برخلاف صمغ‌های دیگر در غلظت‌های پایین ویسکوزیته کمی ایجاد کرده، ولی با افزایش غلظت آن ویسکوزیته محلول به سرعت بالا می‌رود. صمغ عربی به دلیل داشتن گروه‌های باردار در PH های بالا و پایین پایداری کمی داشته و ویسکوزیته کمتری ایجاد می‌کند. این صمغ علاوه بر پایدارکنندگی، خاصیت امولسیون کنندگی نیز دارند. واحدهای ساختمانی عبارتند از: L- ارابینوز، L- رافینوز، D- گالاکتوز و D- گلوکورونیک اسید. این صمغ به صورت لایه‌ای روی مواد طعم را قرار گرفته و با تثبیت آنها از جدایش نشان در طی فرایندها جلوگیری می‌کند. این صمغ با ژلاتین و تراگانان سازگاری خوبی ندارد.

**تراگانان:** در ایران به آن صمغ کتیرا می‌گویند. این صمغ از واحدهای D- گالاکتورونیک اسید، L- فوکوس، D- گالاکتوز، D- گزیلوز و L- ارابینوز تشکیل شده است. این صمغ در شرایط حرارت بالا و محیط اسیدی پایداری زیادی داشته بنابراین در انواع سس‌ها مانند کچاپ مورد استفاده قرار می‌گیرد.

با انحلال این صمغ در آب یک جزء محلول به نام تراگانانتین و یک قسمت نامحلول به نام باسیورین تولید می‌شود.

**الژینات:** از جلبک‌های قهوه‌ای بدست می‌آید. مشتقات اسید الژنیک می‌باشند و از واحدهای بتا D- مانوریک اسید و الفا L- گلوکورونیک اسید تشکیل یافته است. نمک‌های فلزات قلیایی و آمونیاکی الژینات‌ها به راحتی در آب سرد و گرم حل می‌شوند، ولی نمک‌های فلزات دو یا سه ظرفیتی آنها را نامحلول می‌کند. این صمغ در حضور کلسیم تشکیل ژل می‌دهد.

**کارگینان:** این صمغ به صورت پلیمری از هگزوزهای سولفات می‌باشد و دارای ۸۸ درصد گالاکتوز و مانوز و ۵ درصد کربوهیدرات‌های دیگر می‌باشد. ۶ درصد پروتئین و ۱ درصد نیز خاکستر دارد.

**صمغ گوار:** از اندوسپرم گیاه گوار بدست می آید. از نظر ساختمانی شیمیایی این صمغ از واحدهای بتا -D- مانوپیرانوزیل که با اتصالات (۱-۴) به یکدیگر متصل شده‌اند، تشکیل یافته است. این واحدهای به صورت یک در میان به یک واحد گالاکتوپیرانوزیل متصل می‌باشند. اتصالات اخیر از نوع الفا (۱-۶) می‌باشند. این صمغ محلول غلیظی با خاصیت تیکسوتروپی به وجود می‌آورد. صمغ گوار از لحاظ الکتریکی خنثی بوده و ویسکوزیته آن تحت تأثیر PH قرار نمی‌گیرد.

**دکستران:** این صمغ میکروبی می‌باشد و از واحدهای بتا (۱-۶) گلوکان تشکیل شده است.

**زانتان:** این نیز یک صمغ میکروبی می‌باشد که دارای وزن مولکولی بسیار بالایی است. واحدهای سازنده آن گلوکز، مانوز و اسید گالاکتورونیک می‌باشد. این صمغ در آب سرد و گرم محلول بوده و محلول‌های بسیار غلیظی تولید می‌کند

**ژلان:** توسط سودوموناس الودی تولید می‌شود

گردآوری: فرزاد علوی