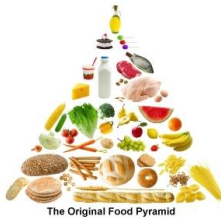


لیپیدها

دسته وسیعی از مواد هستند که در حلال های آلی محلول و در آب نامحلول می باشند. ویژگی عدم حلالیت در آب آنها را از پروتئین ها و کربوهیدرات ها متمایز می کند.

نقش لیپیدها

- لیپیدها منبع ارزشمند **انرژی** هستند و بیش از دو برابر پروتئین ها و کربوهیدرات ها انرژی تولید می کنند.
- فراهم آورنده اسیدهای چرب اساسی و برخی ویتامین ها
- منشأ بسیاری از مواد طعم زا هستند که می توانند مطلوب یا نامطلوب باشند.



تقسیم بندی لیپیدها براساس آبکافت

ساده: تری گلیسیریدها - واکس ها

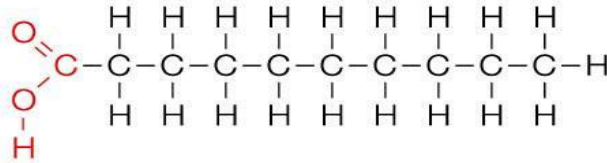
مركب: فسفولیپیدها

مشتق شده: اسیدهای چرب - ویتامین های محلول در چربی

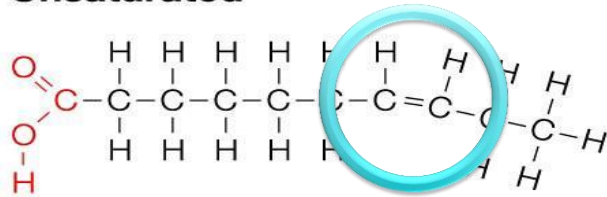
اسیدهای چرب

- اسیدهای چرب تنوع بسیار زیادی دارند.
- به همین دلیل چربی های فراوانی با خصوصیات کاملاً متفاوت به وجود می آیند.
- یک نوع تقسیم بندی که از جهت تکنولوژی مواد غذایی و فساد چربی ها حائز اهمیت است، **توجه به اشباعیت** آنهاست.

Saturated



Unsaturated



Animal Fat	% Saturated	% Mono-Unsaturated	% Poly-Unsaturated
Beef Tallow	49-54	42-48	3-4
Butter	66	30	4
Human Milk Fat	48	33	16
Chicken Fat	30-32	48-50	18-23
Salmon	17-28	37-49	23-45
Sardines	30	26	42
Vegetable Fat	% Saturated	% Mono-Unsaturated	% Poly-Unsaturated
Cocoa Butter	60	38	2
Palm Oil	49	40	10
Coconut Oil	91	6	3
Peanut Oil	16	56	26
Olive Oil	15	73	10
Corn Oil	14	27	59
Canola Oil	7	65	28

تقسیم بندی بر اساس طول زنجیره کربنی

- اسیدهای چرب با زنجیره کربنی کوتاه دارای ۴-۱۰ کربن،
- اسیدهای چرب با زنجیره کربنی متوسط دارای ۱۲-۱۴ کربن
- اسیدهای چرب با زنجیره کربنی طویل دارای ۱۶ کربن یا بیشتر.

- اساساً اسیدهای چرب موجود در چربی های طبیعی چه به صورت اشباع و یا غیر اشباع دارای زنجیره کربنی زوج هستند،

- در مواردی نیز اسیدهای چرب با تعداد کربن فرد مشاهده می شوند

- مثل اسیدهای چرب ۱۵ و ۱۷ کربنه که در چربی شیر و برخی روغن های گیاهی یافت می شود.

- در اسیدهای چرب غیراشباع وجود پیوند دوگانه سبب ایجاد ایزومرهای مختلف می شود.

A. در اثر قرار گرفتن پیوند دو گانه در مکان های مختلف در طول زنجیره کربنی اسید چرب

B. ناشی از وضعیت فضایی قرار گرفتن زنجیره کربنی اسید چرب نسبت به پیوند دوگانه

- همان شکل ایزومری سیس و ترانس است که ایزومرهای هندسی گفته می شود.

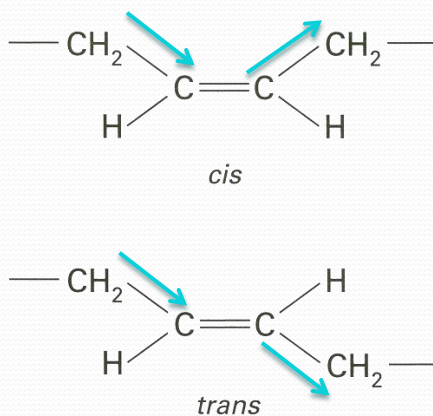
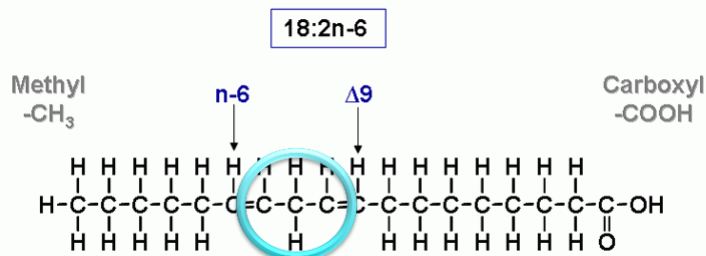


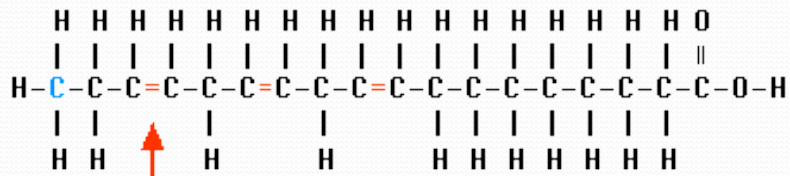
Figure 2 The arrangement around the double bond in a cis-fatty acid and a trans-fatty acid.

- در اسیدهای چرب طبیعی وضع قرار گرفتن پیوندهای دو گانه در زنجیره کربنی عمدتاً به صورت غیر کوئثوگه است یعنی یک گروه متیلن ($-\text{CH}_2-$) یا بیشتر میان دو پیوند دو گانه وجود دارد.



- در متون علمی، اسیدهای چرب به شکل اختصاری مشخص می شوند.

- مثلاً اسید لینولنیک که دارای ۱۸ کربن و سه پیوند دو گانه متصل به کربن های شماره ۹، ۱۲ و ۱۵ می باشد به صورت (۹، ۱۲، ۱۵):۳ ۱۸ نمایش داده می شود و فرض این است که همه پیوندها سیس هستند، **در غیر این صورت ذکر می شود**،
- مثل اسید الایئیدیک که به صورت (tr9):۱ ۱۸ مشخص می گردد.



linolenic acid, an omega-3 fatty acid
(the omega carbon atom is shown in blue)

تقسیم بندی دیگر

• براساس فاصله پیوند دو گانه از کربن متیل انتهایی است که با امگا بیان می شود.

1. امگا ۳: آلفا لینولنیک
2. امگا ۶: لینولئیک - گامالینولنیک - آراشیدونیک (اسیدهای چرب ضروری)
3. امگا ۹: اروسیک - اولئیک

اسیدهای چرب اساسی و غیر اساسی

- اسیدهای چرب اساسی آنهایی هستند که علیرغم **نقش بیولوژیک** مهمی که در بدن دارند، بدن قادر به ساخت آنها نیست و باید از طریق غذا وارد بدن شوند.
- اسیدهای چرب گروه **امگا ۶** اسیدهای چرب اساسی محسوب می شوند.

نامگذاری اسید های چرب

- اسید استیک
- اسید فرمیک
- اسید بوتیریک

نامگذاری
متداول

- اسید + تعداد اتم های کربن اسید چرب + پسوند oic

نامگذاری
سیستماتیک

* نکته:

- اگر اسید چرب غیر اشباع باشد:
 یک پیوند دو گانه: alkenoic acid
 دو پیوند دو گانه: alken dienoic acid
 سه پیوند دو گانه: alken trienoic acid
- در پیوند های دو گانه باید محل استقرار پیوند مشخص شود:
 اسید اولئیک (۱۸ کربنه، محل پیوند بین کربن ۹ و ۱۰)

9. Octadecenoic acid

سیستم های نامگذاری Δ و $\omega(n)$

چون نامهای سیستماتیک بسیار طولانی است از نامگذاری دلتا و امگا استفاده می شود:

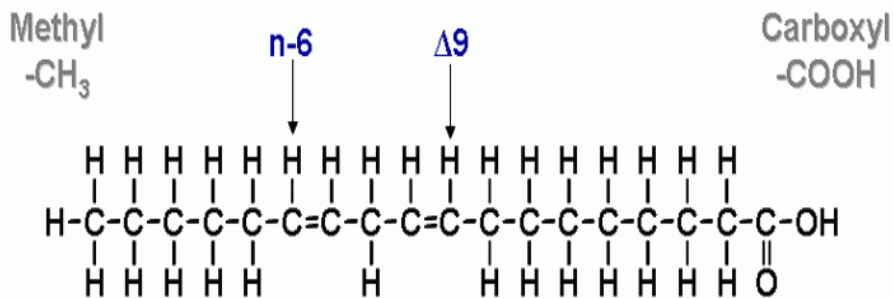
Δ

- شماره اولین کربن های متصل به پیوند دو گانه از طرف COOH Δ تعداد پیوندهای دو گانه: تعداد اتم کربن

ω

- شماره اولین کربن های متصل به پیوند دو گانه از طرف CH₃ $\omega(n)$ تعداد پیوندهای دو گانه: تعداد اتم کربن

اسید لینولئیک

$$18:2n-6$$


خصوصیات فیزیکی اسیدهای چرب

۱- نقطه ذوب

نقطه ذوب اسیدهای چرب به شکل و تراکم آنها در شبکه کریستالی وابسته است. به طور کلی اسیدهای چرب آمادگی دارند تا از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی میان گروه های کربوکسیل خود به یکدیگر متصل شوند.

طول زنجیره تعداد پیوندهای دو گانه محل پیوند دو گانه	}	عوامل مؤثر بر نقطه ذوب اسیدهای چرب
---	---	---

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

TABLE 17.1 Common Saturated and Unsaturated Fatty Acids

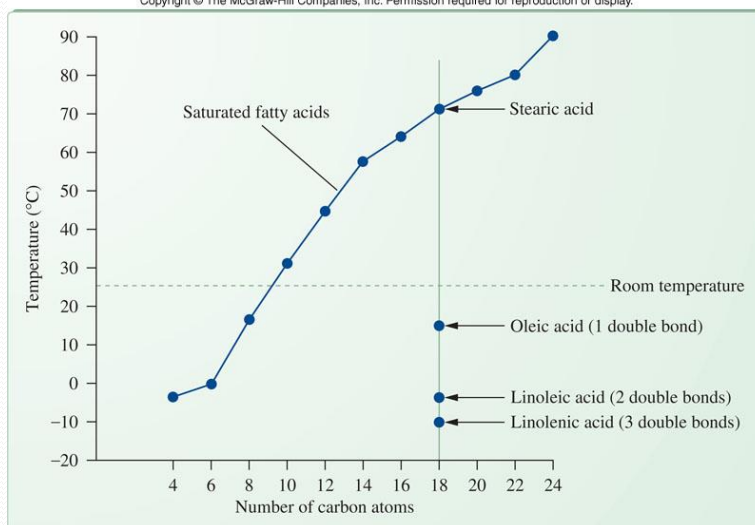
Common Saturated Fatty Acids				
Common Name	I.U.P.A.C. Name	Melting Point (°C)	RCOOH Formula	Condensed Formula
Capric	Decanoic	32	$C_9H_{19}COOH$	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Lauric	Dodecanoic	44	$C_{11}H_{23}COOH$	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Myristic	Tetradecanoic	54	$C_{13}H_{27}COOH$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitic	Hexadecanoic	63	$C_{15}H_{31}COOH$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Stearic	Octadecanoic	70	$C_{17}H_{35}COOH$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Arachidic	Eicosanoic	77	$C_{19}H_{39}COOH$	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$

Common Unsaturated Fatty Acids					
Common Name	I.U.P.A.C. Name	Melting Point (°C)	RCOOH Formula	Number of Double Bonds	Position of Double Bonds
Palmitoleic	<i>cis</i> -9-Hexadecenoic	0	$C_{15}H_{29}COOH$	1	9
Oleic	<i>cis</i> -9-Octadecenoic	16	$C_{17}H_{33}COOH$	1	9
Linoleic	<i>cis,cis</i> -9,12-Octadecadienoic	5	$C_{17}H_{31}COOH$	2	9, 12
Linolenic	All <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic	-11	$C_{17}H_{29}COOH$	3	9, 12, 15
Arachidonic	All <i>cis</i> -5,8,11,14-Eicosatetraenoic	-50	$C_{19}H_{31}COOH$	4	5, 8, 11, 14

Condensed Formula	
Palmitoleic	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Oleic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linoleic	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linolenic	$CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Arachidonic	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_5COOH$

Melting Points of Fatty Acids

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



۲- حلالیت

- در مولکول اسید چرب، گروه کربوکسیل آبدوست و زنجیره کربنی آبگریز است.
- بنابراین با افزایش طول زنجیره کربنی از میزان حلالیت کاسته می شود.
- در حالیکه با افزایش تعداد باندهای دوگانه سیس، حلالیت اسید های چرب افزایش می یابد.

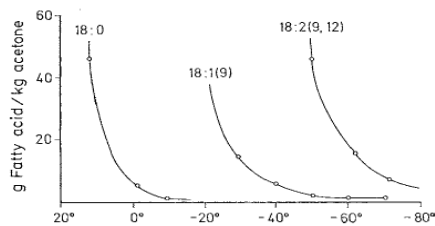
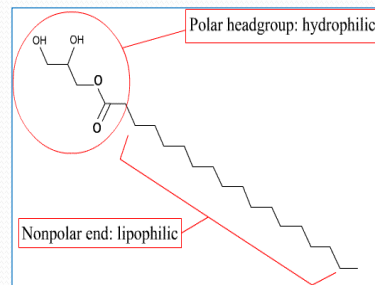


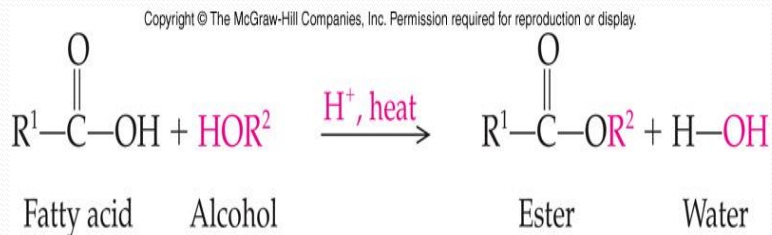
Fig. 3.3. Fatty acid solubility in acetone (according to Mead et al., 1965)



خصوصیات شیمیایی اسید های چرب

۱- استریفیکاسیون (Esterification):

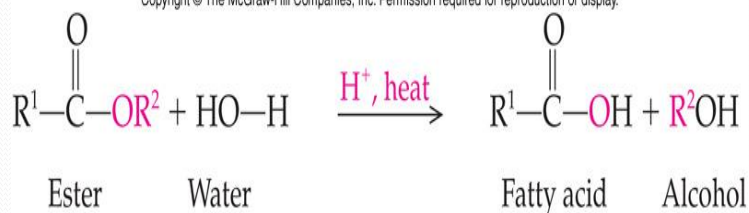
واکنش بین اسید چرب با الکل که منجر به تولید استرها و آب می شود.



۲- هیدرولیز اسیدی (Acid Hydrolysis)

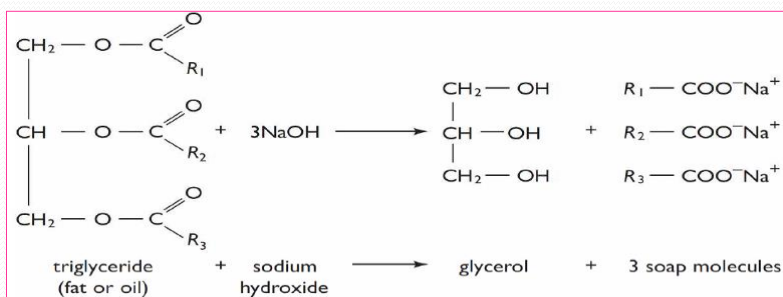
عکس عمل استریفیکاسیون است که در آن اسیدهای چرب از استرها تولید می شوند.

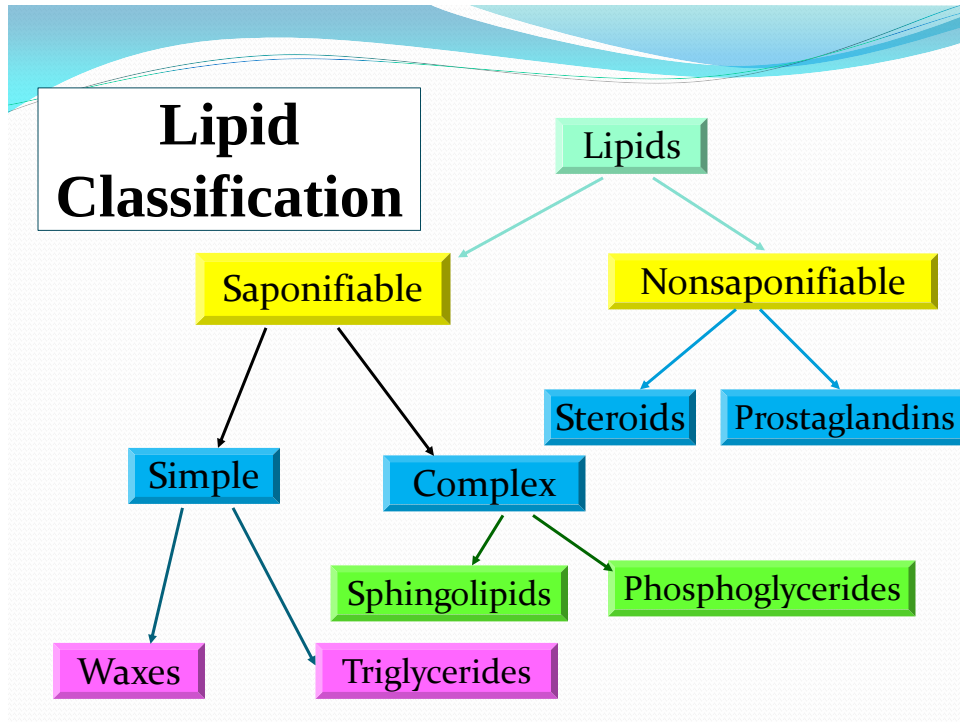
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



۳- صابونی شدن (Saponification)

- اگر تری گلیسیریدها هیدرولیز شوند، سه مولکول اسید چرب و یک مولکول گلیسرول به دست می آید. اگر هیدرولیز در حضور قلیا باشد، کاتیون قلیا با آنیون کربوکسیلات واکنش داده و صابون ایجاد می کنند. به این عمل صابونی شدن گویند.





۱- تری گلیسیرید ها

- تری گلیسیرید ها که از مهم ترین لیپید های ساده می باشد، از ترکیب یک مولکول گلیسرول با سه مولکول اسید چرب ایجاد می شوند.

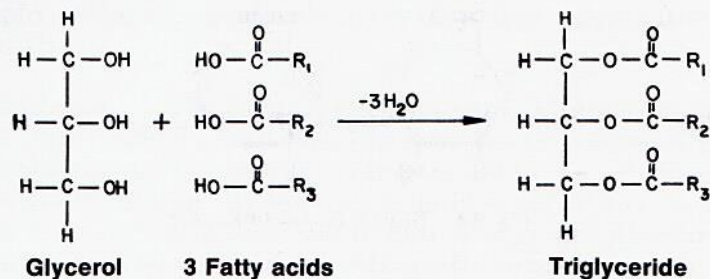
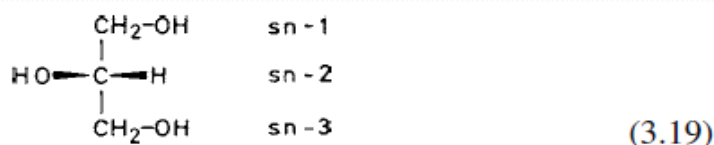


Fig. 2.6. Lipids.

نامگذاری تری گلیسیریدها

- بری نامگذاری تری گلیسیریدها از سیستم شماره گذاری فضایی موسوم به sn استفاده می شود.



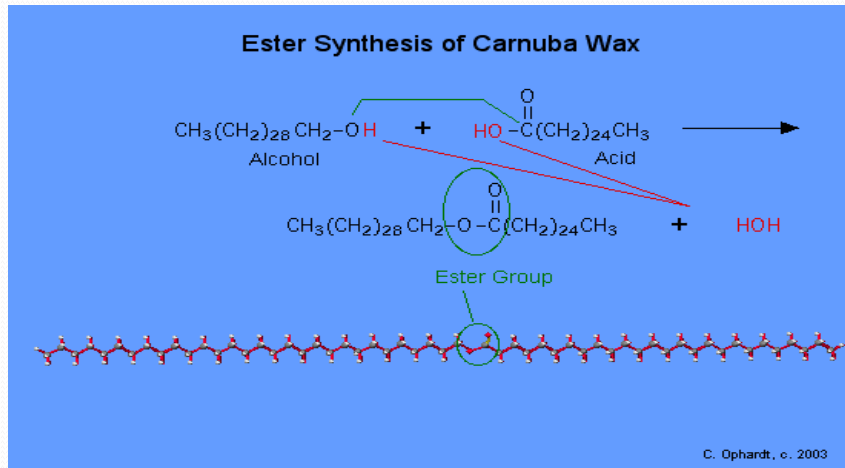
For example, the nomenclature for a triacylglycerol which contains P, S and O:

sn-POS = sn-1-Palmito-2-oleo-3-stearin .

۲- موم ها (waxes)

- موم ها لیپیدهایی هستند که در آنها به جای گلیسرول یک **الکل بلند** **زنجیر** و دارای یک **گروه هیدروکسیل** با یک **اسید چرب** با **زنجیره طویل** استری شده است.
- این مواد بیشتر در سطح برگ ها، میوه ها و دانه ها وجود دارد که از تبخیر آب از بافت و نفوذ میکروارگانیسم ها به داخل بافت جلوگیری می کند.
- واکس ها معمولاً جامد و نقطه ذوبی برابر ۶۰-۸۰ درجه سانتیگراد دارند.
- واکس ها نسبت به دیگر روغن ها و چربی ها در مقابل اکسیداسیون مقاوم ترند.

Waxes structure



۳- فسفولیپید ها (Phospholipids)

- فسفولیپیدها یا فسفاتیدها، گلیسریدهایی هستند که در ساختمان خود دارای اسید فسفریک و یک الکل می باشند.
- برای نامگذاری آنها، پس از کلمه "فسفاتیدیل" نام الکل به کار رفته را ذکر می کنیم.
- در فسفولیپیدها قسمت الکلی و اسید فسفریک قطبی و بخش حاوی اسید چرب غیر قطبی است. بنابراین ترکیبی آمفی پاتیک محسوب می شود. و می تواند به عنوان امولسیفایر عمل کند.

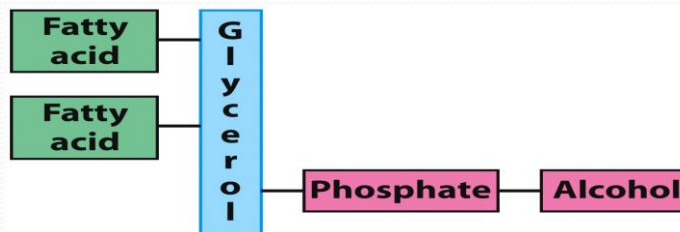


Figure 12.3
Biochemistry, Seventh Edition
© 2012 W. H. Freeman and Company

The diagram illustrates the general structure of a phospholipid. It consists of two fatty acid chains (R₁ and R₂) attached to a glycerol backbone via ester bonds. The glycerol backbone is further connected to a phosphate group, which is then linked to a variable head group (X). The head group X can be different, leading to various phospholipids.

General Structure:

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \\ \text{R}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \\ \text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{P}(=\text{O})(\text{O}^-) - \text{O} - \text{X} \end{array}$$

Labels:

- Fatty acyl chains (R₁ and R₂)
- Glycerol (H₂CH-CH₂-CH₂)
- Phosphate (P=O, O⁻)
- Head group (X)

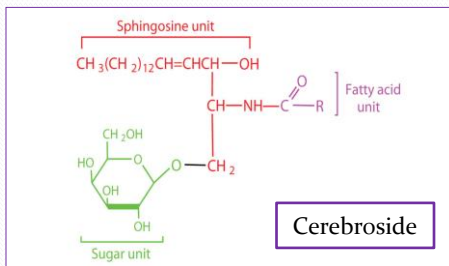
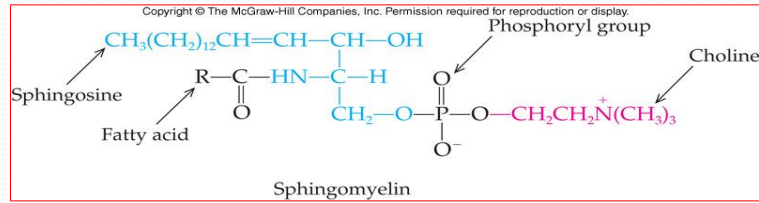
Examples of Head Groups (X):

- $\text{X} = \text{—H}$ (phosphatidic acid)
- $\text{X} = \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$ (phosphatidylcholine)
- $\text{X} = \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_3^+$ (phosphatidylethanolamine)
- $\text{X} = \text{—CH}_2\text{—CH}(\text{COO}^-)\text{—NH}_3^+$ (phosphatidylserine)
- $\text{X} = \text{—CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{OH}$ (phosphatidylinositol)
- $\text{X} = \text{—CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{OH}$ (phosphatidylglycerol)

- لیبیدوهای هستند که در ساختمان خود به جای گلیسرول، دارای الکل آمینه اسفنگوزین (یا مشتقات آن) می باشند.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$$

- فراوان ترین اسفنگولیپیدها، **اسفنگومیلین** است که در سلول های مغز و اعصاب وجود دارد.



سربروزیدها گروه دیگری از اسفنگولیپیدها هستند که در ساختمان خود دارای قند هستند و سلول های مغز و اعصاب و دانه غلات وجود دارند.

ترکیبات غیرصابونی شونده (Nonsaponifiable lipids)

هر جزیی از روغن ها و چربی ها که توان تولید صابون را نداشته باشند، ترکیبات غیرصابونی شونده گوئیم که جز مشتقات لیپیدی محسوب می شوند.

مهم ترین ترکیبات غیرصابونی شونده عبارتند از:

- ✓ استرول ها
- ✓ هیدروکربن ها
- ✓ اسیدهای چرب
- ✓ ویتامین های محلول در چربی

۱- استرول ها (Sterols)

ترکیباتی کریستالی با نقطه ذوب بالا هستند که از دیدگاه ساختمانی مولکول های نسبتاً مسطحی هستند. گروه OH در کربن شماره ۳ استرول ها، جایگاه استریفیکاسیون اسید چرب می باشد.

استرول گیاهی

بتا-سیتوسترول

استیگماسترول

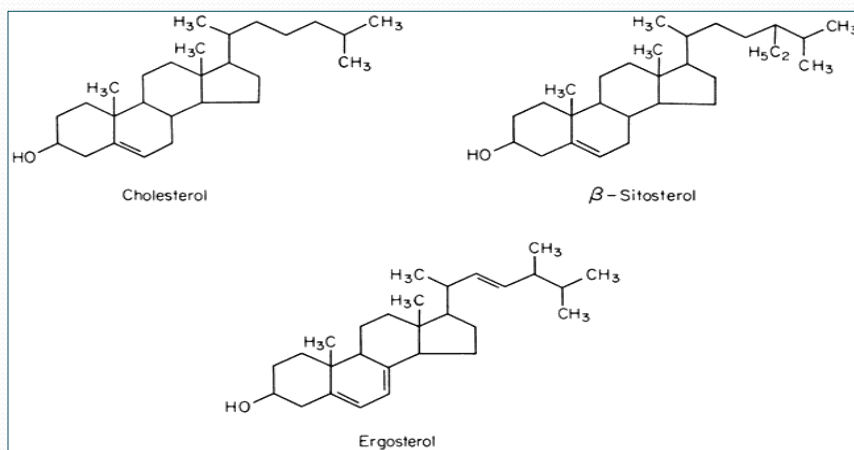
ارگوسترول

استرول حیوانی

کلسترول

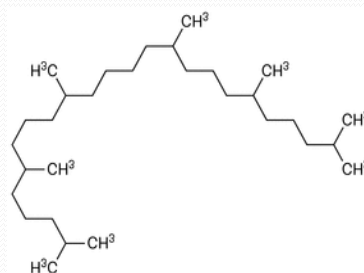
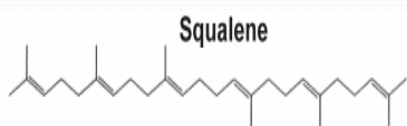
لانوسترول

ساختمان شیمیایی تعدادی از استرول ها

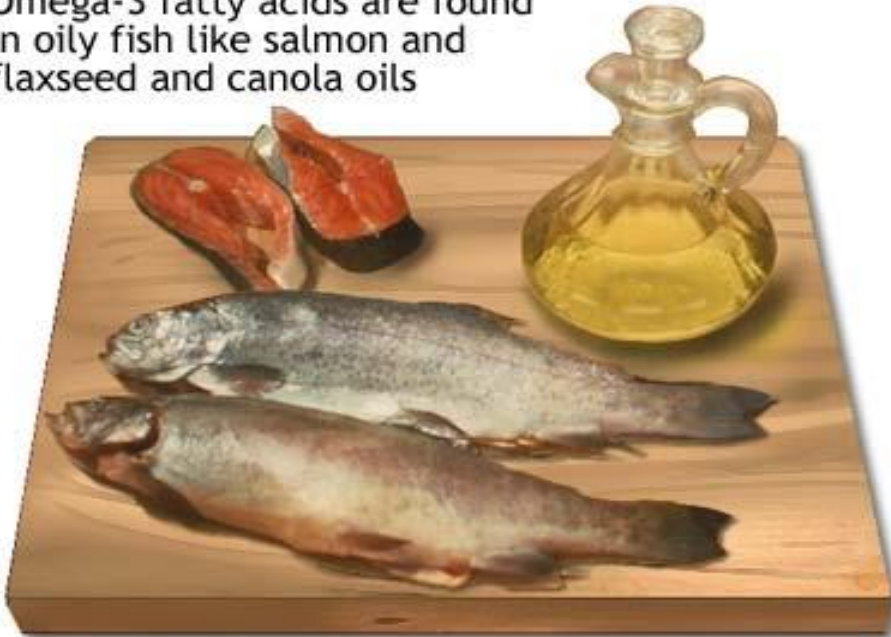


2- هیدروکربن ها (Hydrocarbons)

- هیدروکربن ها گروه دیگری از ترکیبات غیر صابونی شونده هستند که به صورت زنجیره های خطی یا دارای انشعاب در تمام روغن ها وجود دارند.
- تعداد کربن آنها بین ۱۱ تا ۳۶ عدد است و به شکل اشباع یا غیراشباع می باشند.
- مقدار این ترکیبات در روغن های ماهی، زیتون و سبوس برنج بسیار زیاد است.
- مهم ترین هیدروکربن ها اسکوالن ها (Squalene) هستند که در روغن جیگر ماهی و زیتون به وفور دیده می شود.



Omega-3 fatty acids are found
in oily fish like salmon and
flaxseed and canola oils



ADAM.

منابع روغنی



- تنوع تعداد کربن اسیدهای چرب در چربی شیر تا حدی وسیع می باشد که تعداد کربن در آنها ۲-۳۰ می باشد.
- در بین آنها اسیدهای با **زنجیره کربنی فرد** و یا دارای **انشعاب** نیز مشاهده می شود،
- نکته در خور توجه، وجود مقدار چشمگیری **اسید چرب ترانس** در آن است.
- ۲۵٪ اسیدهای چرب غیراشباع آن به صورت ترانس هستند.

چربی حیوانات خشکی زی

- شامل چربی ذخیره ای حیوانات زمینی از جمله خوک (lard) و گاو (tallow) می باشد.
- اساساً از اسیدهای دارای 16 و 18 کربنه تشکیل شده است و بخش مهمی از آن به صورت اسید های اشباع پالمیتیک و استئاریک می باشد.
- مقادیر کم اسید چرب 7 کربنه (Enanthic acid) دارد که شاخص چربی های حیوانات خشکی زی است.



روغن حیوانات دریایی

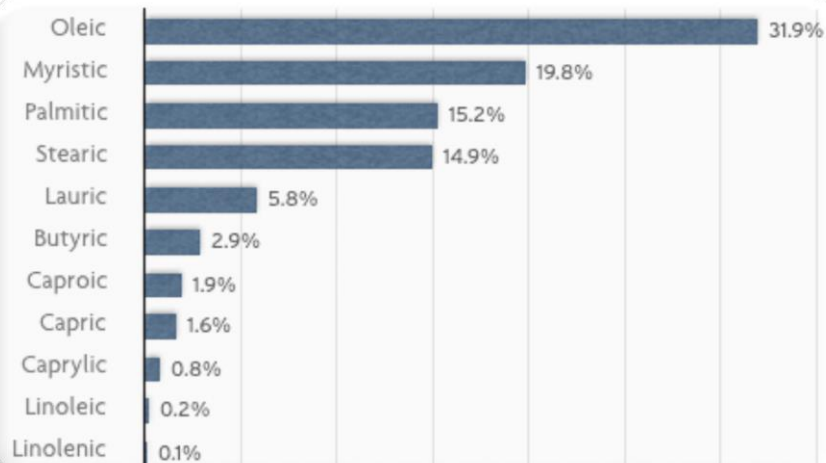
- از لحاظ اسیدهای چرب از ۱۴-۲۲ کربن متغیر می باشد، تعداد پیوند دو گانه در آنها زیاد است و به ۶ پیوند هم می رسد.



دانه های روغنی

• روغن دانه های روغنی مهمترین منابع روغن محسوب می شوند

• بیشتر از اسیدهای غیراشباع با ۱۸ کربن که عمدتاً شامل اسید اولئیک و لینولئیک می باشد تشکیل گردیده است.



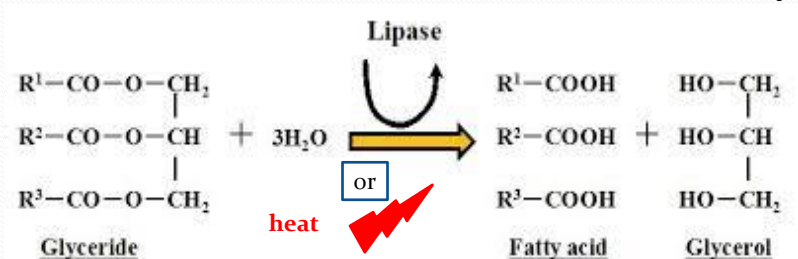
چربی های نباتی



1. گروه اولئیک-لینولئیک
2. گروه لینولئیک
3. گروه کره کاکائو
4. گروه اسید لوریک

لیپولیز (Lipolysis)

- لیپولیز یعنی هیدرولیز اتصالات استری گلیسریدها که در این صورت اسید چرب آزاد تشکیل می گردد.
- هیدرولیز معمولاً در حضور آب و حرارت یا آنزیم لیپاز صورت می گیرد.
- این عمل تند شدن هیدرولیتیک (Hydrolytic Rancidity) نیز نامیده می شود.



خود اکسایش چربی ها (Autoxidation)

- رایجترین نوع رنسید شدن روغن ها و یکی از مهم ترین عوامل فساد مواد غذایی است.
- این عمل سبب طعم و بوی نامطلوب شده و ارزش تغذیه ای را کاهش می دهد.
- اتواکسیداسیون در اثر واکنش روغن های اشباع نشده با اکسیژن رخ می دهد که به طور کلی شامل سه دسته واکنش زیر است:

1. مرحله آغازین

2. مرحله انتشار

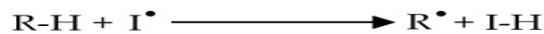
3. مرحله پایانی

فرایند اتواکسیداسیون چربی ها

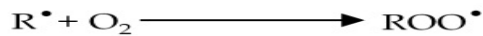
Radical formation



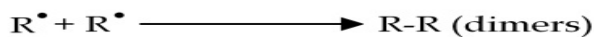
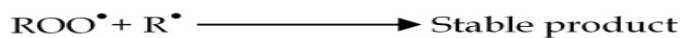
Initiation



Propagation

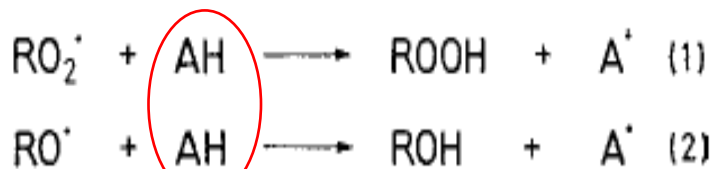


Termination



آنتی اکسیدان ها

- آنتی اکسیدان ها ترکیباتی هستند سرعت اکسایش را کاهش و در واقع واکنش های مرحله پایانی را تشدید می کنند.
- مکانیسم اثر آنتی اکسیدان ها به این ترتیب است که با دادن اتم هیدروژن به رادیکال آزاد تشکیل شده در فرایند اتواکسیداسیون، از گسترش واکنش های زنجیره ای اکسیداسیون جلوگیری می کند.



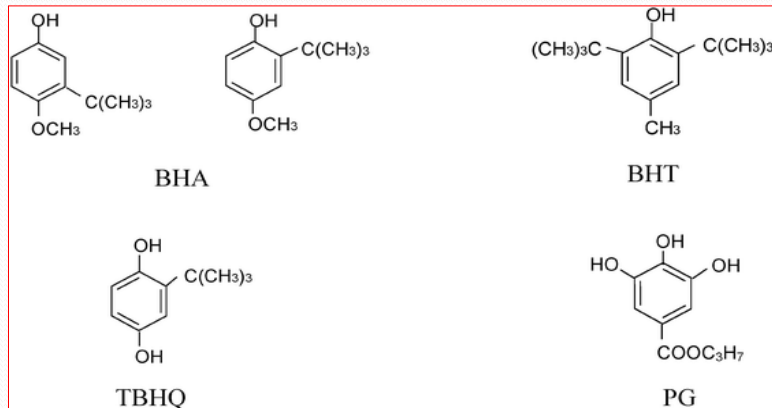
Antioxidant

- آنتی اکسیدان ها ممکن است به طور طبیعی در مواد غذایی وجود داشته باشد و یا به طور سنتزی تهیه و به مواد غذایی افزوده می شوند.
- مهم ترین آنتی اکسیدان های طبیعی توکوفرول ها هستند که به میزان زیاد در جوانه گندم وجود دارد.
- فلاونوئیدها نیز گروهی از مواد با ساختار فنولی هستند که در حد وسیعی در گیاهان وجود دارند.



- ✓ میریستین، کاتکین و کوئرستین (چای)
- ✓ سزامول و سزامولین (کنجد)
- ✓ اسیدآسکوربیک (مرکبات)

ساختمان شیمیایی آنتی اکسیدان ها سنتزی مهم



هنگامی که خداوند مخلوقات را آفرید،
بر خود مقرر کرد که رحمتش بر خشمش غلبه کند.
(حضرت محمد (س))