Λιπίδια

ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ –ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ Ι

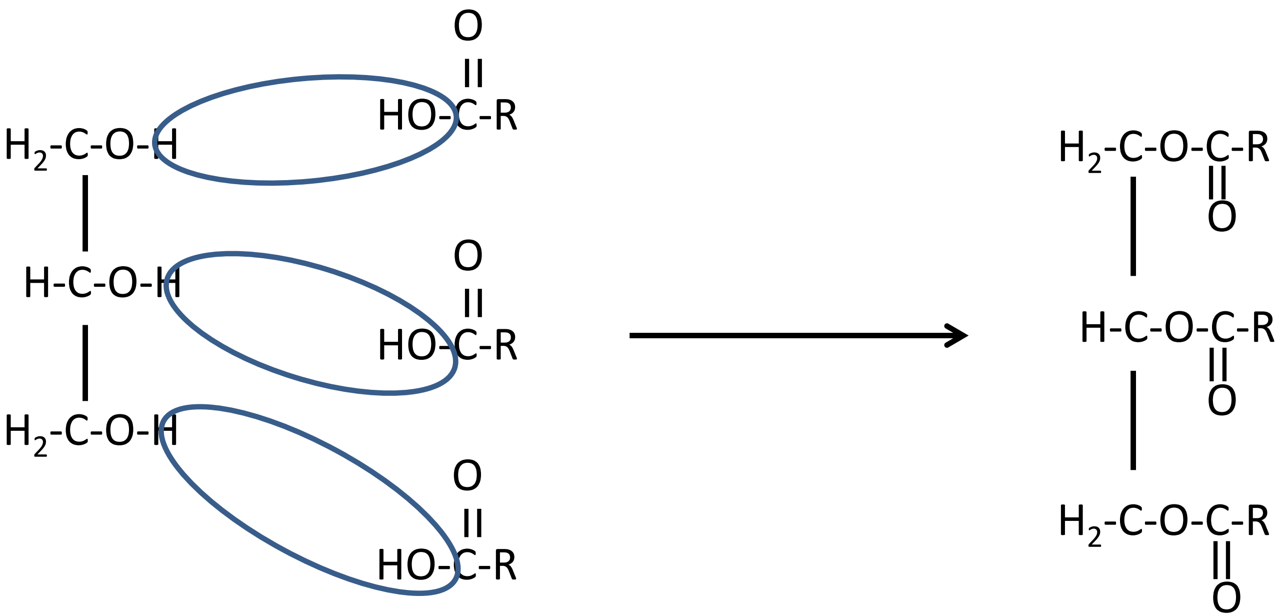
Λιπίδια (Λιποειδή)

- Στα λιπίδια κατατάσσονται όλα εκείνα τα σώματα που εκχυλίζονται από ουσίες βιολογικές προέλευσης με μη πολικούς διαλύτες π.χ. αιθέρα, βενζόλιο, χλωροφόρμιο, πετρελαϊκός αιθέρας κ.α.
- Στα λιπίδια κατατάσσονται:
  - Λιπαρά οξέα και τα γλυκερίδιά τους
  - Φωσφατίδια (παράγωγα φωσφορικής γλυκερίνης και σφιγκοσίνης)
  - Γλυκολιποειδή (παράγωγα γλυκερίνης και σφιγκοσίνης)
  - Κηροί
  - Παράγωγα ισοπρενίου (τερπένια, στεροειδή)

Λίπη και έλαια

Σύστασή τους:

- Κύρια από γλυκερίδια
- Σε μικρότερα ποσά
  - Ανώτερα λιπαρά οξέα
  - Στερόλες
  - Βιταμίνες
  - Φωσφατίδια
  - Χρωστικές
  - Κηροί
  - Οσμηρές ουσίες



Γλυκερόλη **Οργανικό Λιπαρό οξύ** **Τριγλυκερίδιο**

$$\begin{array}{l} CH_2OOCR \\ | \\ CHOOCR \\ | \\ CH_2OOCR \end{array}$$

Τριγλυκερίδιο απλό

$$\begin{array}{l} CH_2OOCR \\ | \\ CHOOCR' \\ | \\ CH_2OOCR'' \end{array}$$

Τριγλυκερίδιο μικτό

$$\begin{array}{l} CH_2OOCR \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

α-μονογλυκερίδιο

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOOCR \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

β-μονογλυκερίδιο

$$\begin{array}{l} CH_2OOCR \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OOCR \end{array}$$

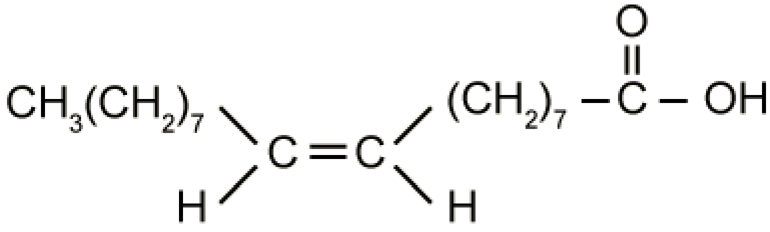
α,α-διγλυκερίδιο

$$\begin{array}{l} CH_2OOCR \\ | \\ CHOOCR \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

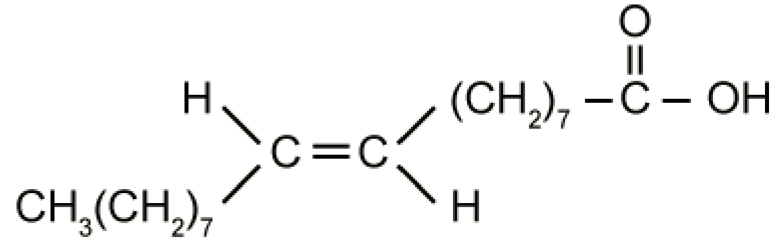
α,β-διγλυκερίδιο

Κεκορεσμένα οξέα

Παλμιτικό	**$C_{15}H_{31}COOH$**	(συστατικό λιπών και ελαίων)
Στεατικό	**$C_{17}H_{35}COOH$**	(συστατικό λιπών και ελαίων)
Βουτυρικό	**$CH_3CH_2CH_2COOH$**	(συστατικό του βουτύρου)
Καπροϊκό	**$C_5H_{11}COOH$**	(απαντάται στο βούτυρο της γίδας)
Καπρινικό	**$C_9H_{19}COOH$**	(συστατικό του βουτύρου)
Καπρυλικό	**$C_7H_{15}COOH$**	(συστατικό του βουτύρου, ελαίου καρύδας)
Λαυρικό	**$C_{11}H_{23}COOH$**	(συστατικό του δαφνελαίου)
Μυριστικό	**$C_{13}H_{27}COOH$**	(σε διάφορα λίπη)
Αραχιδικό	**$C_{19}H_{39}COOH$**	(βρίσκεται στο αραχιδέλαιο)



Ελαϊκό οξύ



Ελαϊδινικό οξύ

Ακόρεστα ανώτερα λιπαρά οξέα

Ελαϊκό $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

Ελαϊδινικό Trans μορφή του ελαϊκού

Παλμιτελαϊκό $C_{16}H_{30}O_2$ 9-εξαδεκενοϊκό

Λινελαϊκό $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ (συστατικό λινελαίου)

Λινολενικό $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ (συστατικό λινελαίου)

Ελαιοστεατικό $CH_3(CH_2)_3CH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH(CH_2)_7COOH$

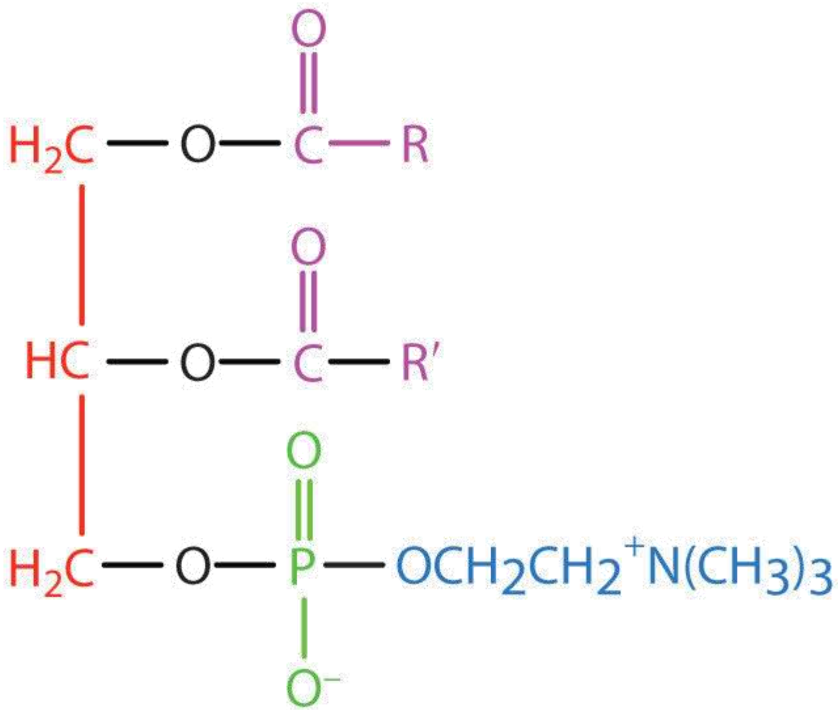
Άλλα ανώτερα ακόρεστα λιπαρά οξέα που απαντώνται στις λιπαρές ύλες είναι τα:

Καπρελαϊκό $C_{10}H_{18}O_2$ 9-δεκενοϊκό

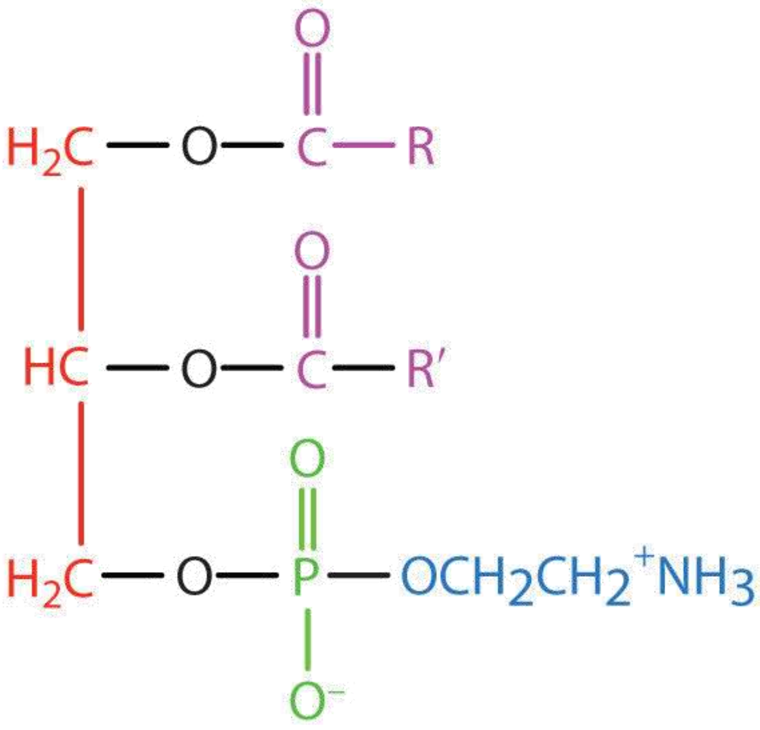
Λαυρελαϊκό $C_{12}H_{22}O_2$ 9-δωδεκενοϊκό

Αραχιδονικό $C_{20}H_{32}O_2$

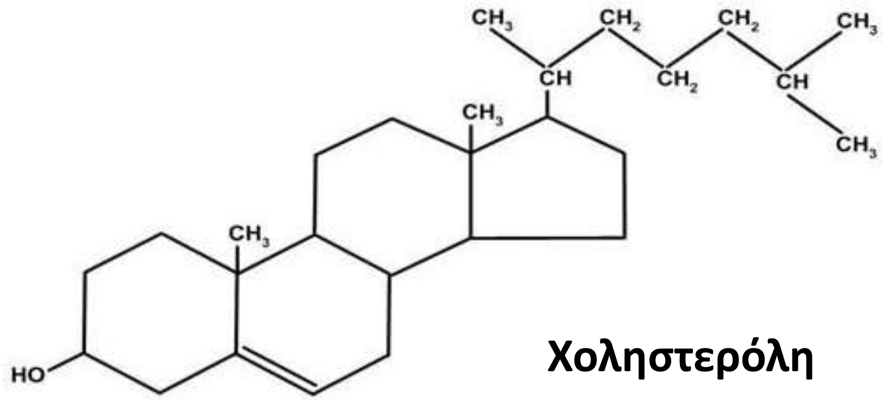
Φωσφολιπίδια



Λεκιθίνη

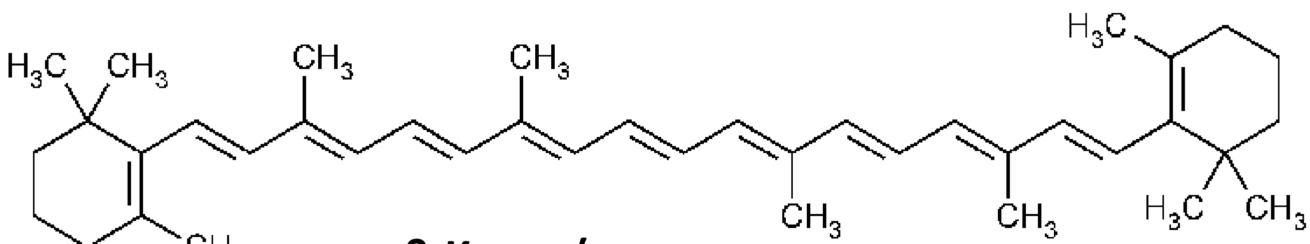


Κεφαλίνη

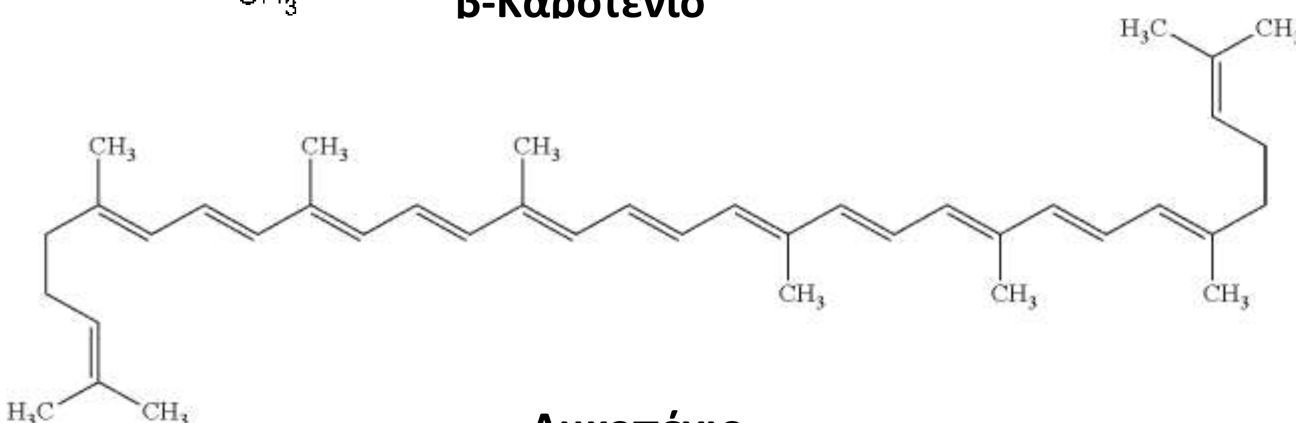


Χοληστερόλη

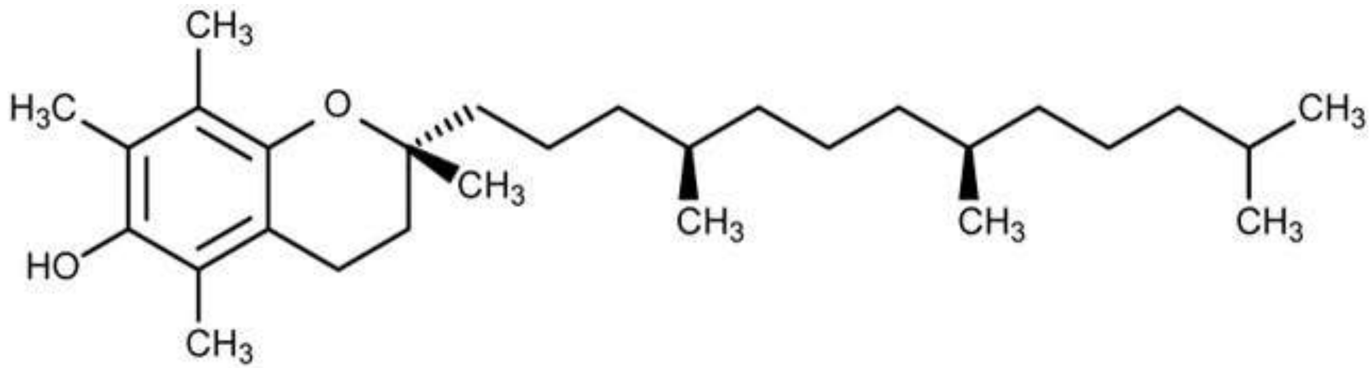
Άλλα συστατικά λιπαρών υλών είναι οι χρωστικές. Σε αυτές υπάγονται τα καροτίνια (κίτρινες χρωστικές), χλωροφύλλη, ανθοκυάνες και ο ακόρεστος υδρογονάνθρακας λυκοπένιο.



β-Καροτένιο



Λυκοπένιο

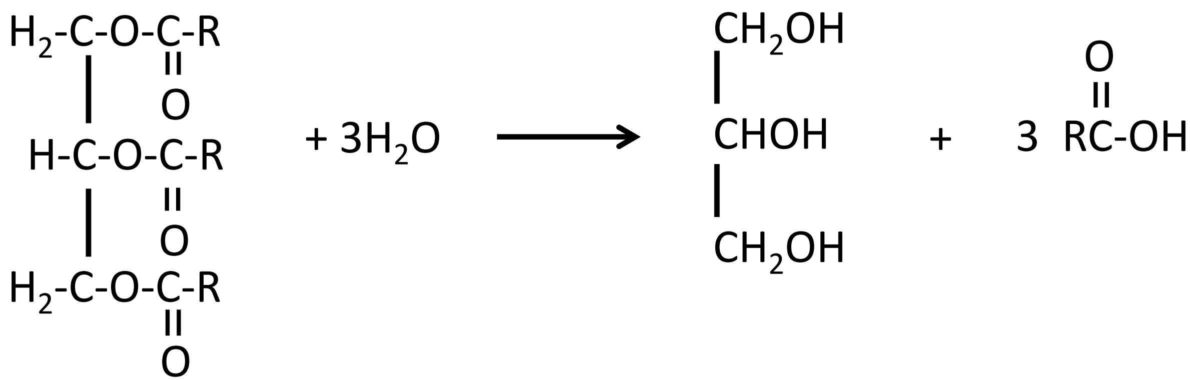


τοκοφερόλη

Χημικές δράσεις των λιπαρών υλών

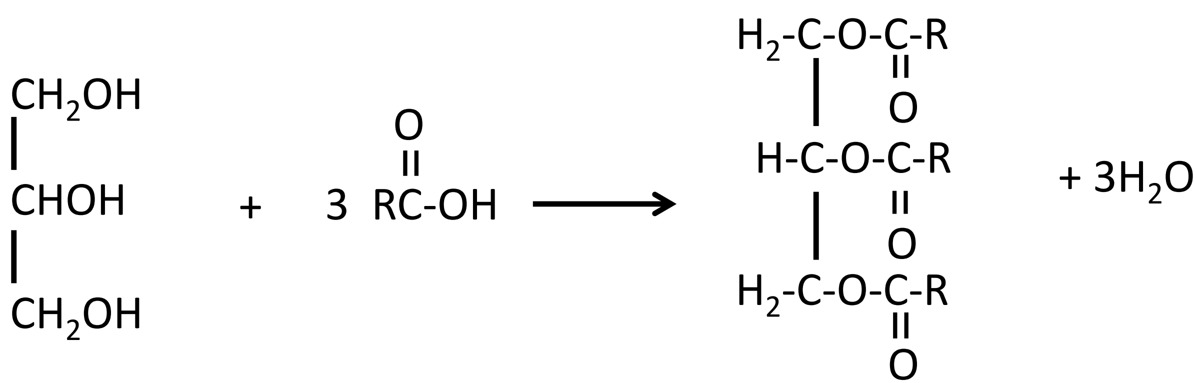
Υδρόλυση, εστεροποίηση οξέων, μετεστεροποίηση, σαπωνοποίηση, αλογόνωση, υδρογόνωση

1. Υδρόλυση



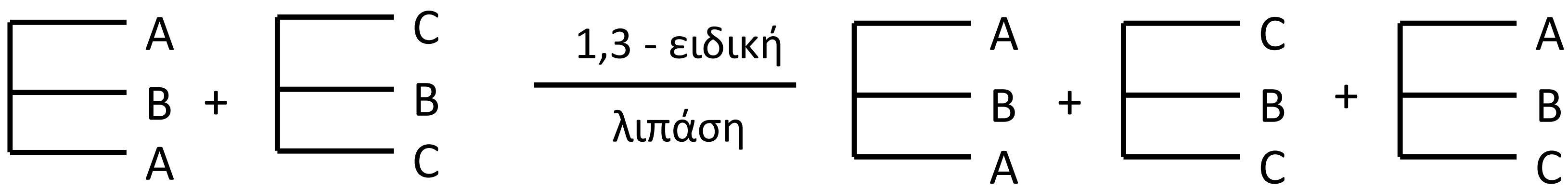
Καταλύεται από: οξέα, βάσεις, λιπολυτικά ένζυμα

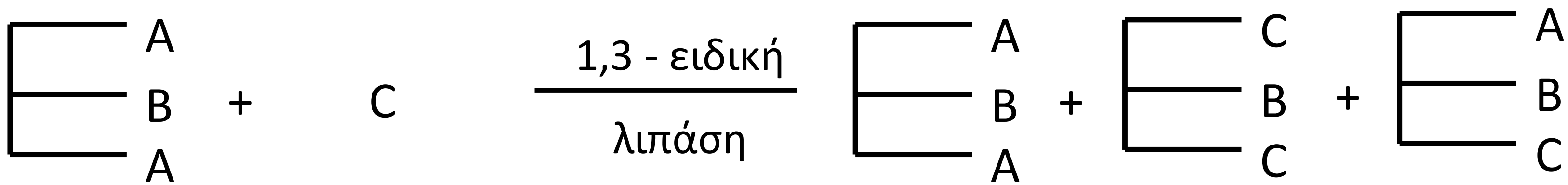
2. Εστεροποίηση

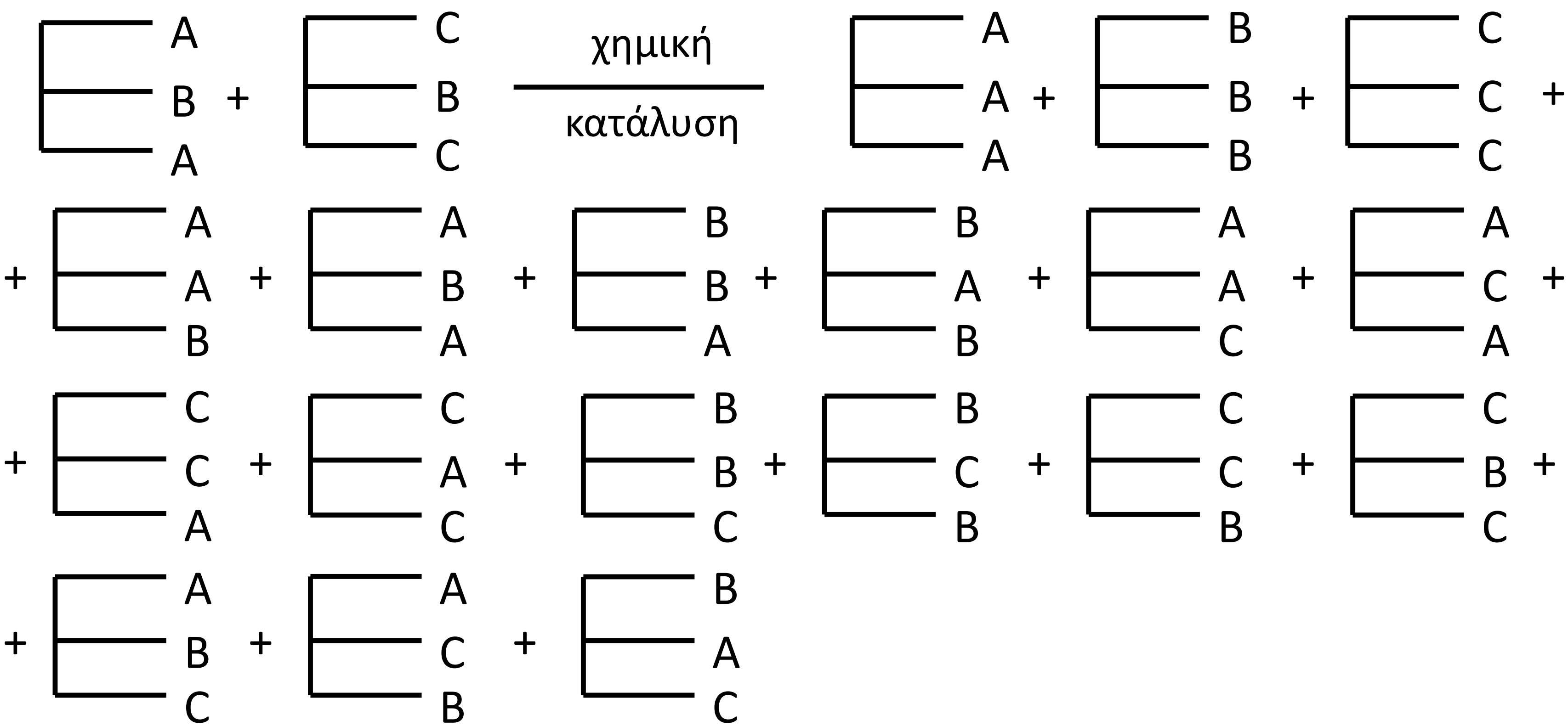


Καταλύεται από οξέα και βάσεις

Ενζυμική διεστεροποίηση με 1,3-ειδική λιπάση







3. Μετεστεροποίηση ή αλκοόλυση

$$\begin{array}{l} H_2\text{-}C\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R \\ \quad | \\ \;H\text{-}C\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R \\ \quad | \\ H_2\text{-}C\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R \end{array} + 3\ CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \quad 3\ R\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}CH_3$$

4. Σαπωνοποίηση

$$\begin{array}{l} H_2\text{-}C\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R \\ \quad | \\ \;H\text{-}C\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R \\ \quad | \\ H_2\text{-}C\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R \end{array} + 3\ NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \quad \underset{\text{Σάπωνες}}{3\ RCOONa}$$

Αριθμός σαπωνοποίησης
Αριθμός εστέρων

5. Αριθμός Ιωδίου

Ο δείκτης ή αριθμός ιωδίου είναι τα g του ιωδίου που δεσμεύονται από 100g μιας λιπαρής ύλης

$$-CH{=}CH- \quad + \quad IBr \longrightarrow \begin{array}{c} -CH-CH- \\ \;\;|\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;I\;\;\;\;\;Br \end{array}$$

$$IBr \quad + \quad KI \longrightarrow KBr \quad + \quad I_2$$

$$I_2 \quad + \quad 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI \quad + \quad Na_2S_4O_6$$

6. Αριθμός ροδανίου (SCN)

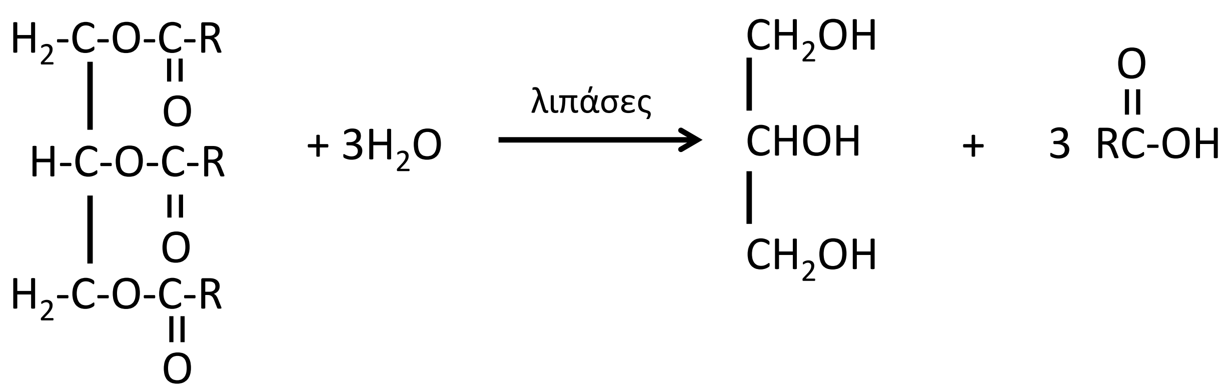
Είναι η % ποσότητα ροδανίου, υπολογισμένη σε ισοδύναμη ποσότητα I_2, που απαιτείται για κορεσμό λιπαρής ύλης ή λιπαρού οξέος.

Αλλοιώσεις των λιπών και ελαίων

1) Υδρόλυση λιπαρών οξέων
2) Οξείδωση λιπαρών οξέων

1) <u>Υδρόλυση λιπαρών οξέων</u>

   Προς γλυκερίνη και λιπαρά οξέα



2) <u>Οξείδωση λιπαρών υλών</u> $\longrightarrow$ Οσμηρά προϊόντα

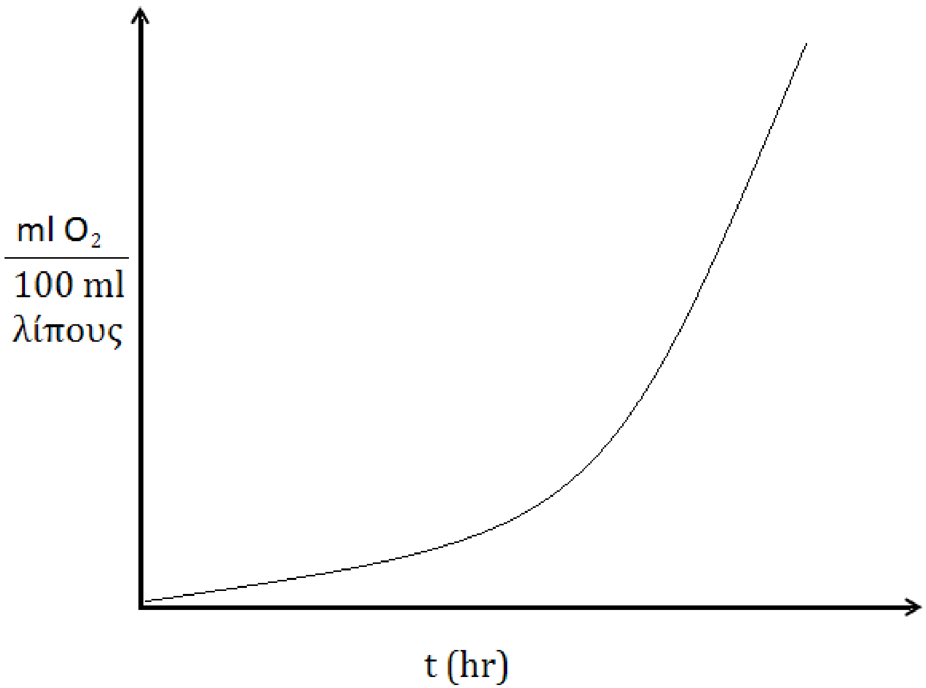
2α) Λόγω της δράσης του ενζύμου λιποξειδάση

2β) Λόγω επίδρασης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου (αυτοξείδωση) σε στάδια:

- Στάδιο ή περίοδος επώασης (βραχεία πρόσληψη O_2)
- Στάδιο ή περίοδος προαγωγής (ταχεία πρόσληψη O_2)
- Στάδιο ή περίοδος περάτωσης (ελαττούμενη πρόσληψη O_2)

Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση της λιπαρής ύλης:

i. Περιεκτικότητα της λιπαρής ύλης σε οξέα ακόρεστα λιπαρά
ii. Θερμοκρασία
iii. Υγρασία
iv. Φως
v. Παρουσία O_2
vi. Παρουσία ουσιών που ευνοούν την οξείδωση (pro-oxidants, προοξειδωτικά, Cu, Fe, κ.α.) ή παρεμποδίζουν (antioxidants, αντιοξειδωτικά) κ.α.



Ρυθμός απορρόφησης ατμοσφαιρικού οξυγόνου από λιπαρή ύλη

Ο μηχανισμός οξειδώσεως με αλυσωτές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών περιλαμβάνει τρία στάδια:

α) Εκκίνηση

β) Προαγωγή

γ) Περάτωση

Εκκίνηση $\quad R\text{-}H \xrightarrow[\text{σχάση}]{\text{Ομολυτική}} R^{\cdot} + H^{\cdot}$

Προαγωγή

$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot}$

$ROO^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + ROOH$

Πορεία αυτοξείδωσης:

- Αλυσιδωτές αντιδράσεις και σχηματισμός ελευθέρων ριζών (μονήρη ηλεκτρόνια):

$$-CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2- \xrightarrow[\theta^oC,\ Fe,\ Cu]{\text{Ακτινοβολία}} -CH_2CH{=}CH\underset{\cdot}{C}HCH{=}CHCH_2- \ + \ H^{\cdot}$$

$$\xrightarrow{+O_2} -CH_2CH{=}CH\underset{\substack{| \\ O \\ | \\ O\cdot}}{C}HCH{=}CHCH_2- \ + \ -CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2-$$

$$\xrightarrow{+O_2} -CH_2CH{=}CH\underset{\substack{| \\ O \\ | \\ O \\ | \\ H}}{C}HCH{=}CHCH_2- \ + \ -CH_2CH{=}CH\underset{\cdot}{C}HCH{=}CHCH_2-$$

Σχηματισθέντα υδροξυ-υπεροξείδια $\xrightarrow{\text{διάσπαση}}$ Οσμηρές ενώσεις (αλδεΰδες, κετόνες, οξέα, εστέρες)

- Όσο πιο ακόρεστα είναι τα γλυκερίδια της λιπαρής ύλης τόσο περισσότερο επιδεκτική είναι η λιπαρή ύλη για οξειδωτική τάγγιση

$$-CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2- \longrightarrow -CH_2CH{=}CH\underset{\cdot}{C}HCH{=}CHCH_2- \ + \ H^{\cdot}$$

$$\downarrow\uparrow$$

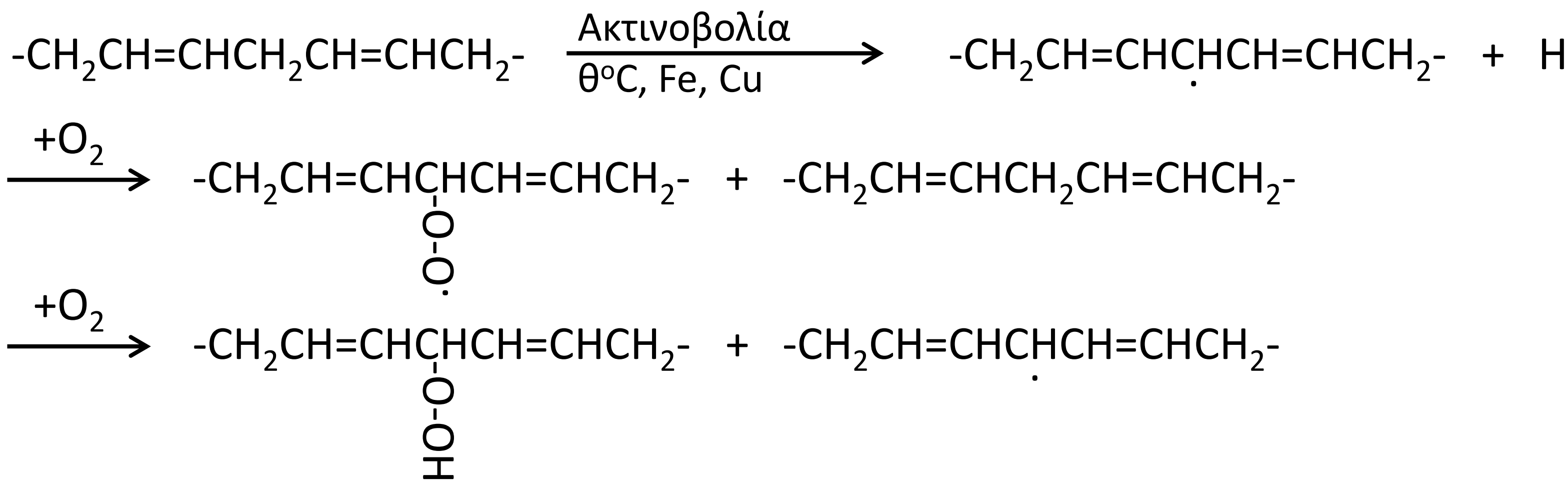
$$-CH_2CH{=}CHCH{=}CH\text{-}\underset{\cdot}{C}HCH_2-$$

$$\downarrow\uparrow$$

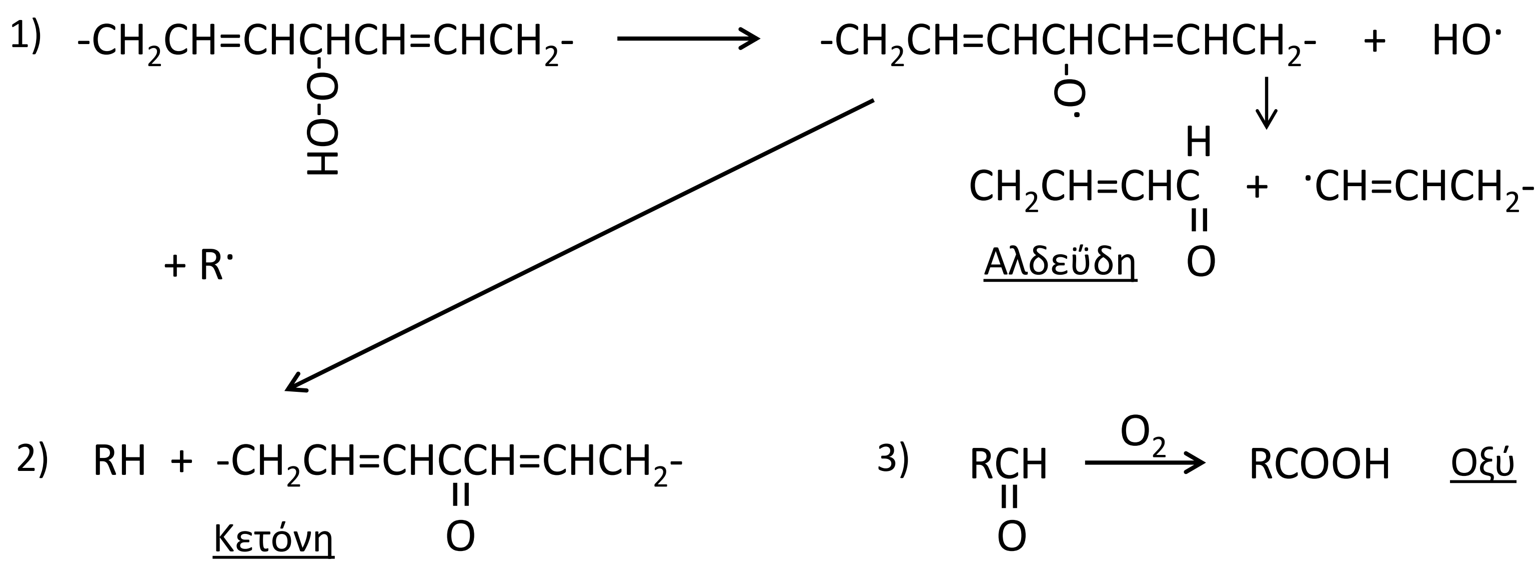
$$-CH_2\underset{\cdot}{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CHCH_2-$$

Πορεία αυτοξείδωσης:

- Σχηματισμός ελευθέρων ριζών (μονήρη ηλεκτρόνια) και αλυσιδωτές αντιδράσεις:



Σχηματισθέντα υπεροξείδια $\xrightarrow{\text{διάσπαση}}$ Οσμηρές ενώσεις (αλδεΰδες, κετόνες, οξέα, εστέρες)



Επίσης άλλες οξειδώσεις λιπαρών υλών:

Λιπαρή ύλη $\xrightarrow[\text{μύκητας}]{\text{Κετονική τάγγιση}}$ Διάφορες κετόνες

Λιπαρά οξέα $\longrightarrow$ Μεθυλοκετόνες , τυρί Roquefort, κ.α.

Διάφορα ερευνητικά συμπεράσματα:

1. Λιπαρές ύλες με περισσότερα ακόρεστα οξέα οξειδώνονται ταχύτερα.
2. Ζωικά λίπη οξειδώνονται ταχύτερα από τα φυτικά λίπη λόγω παρουσίας στα δεύτερα αντιοξειδωτικών (τοκοφερόλες).
3. Τα εξευγενισμένα έλαια οξειδώνονται γρηγορότερα από τα μη εξευγενισμένα , λόγω καταστροφής στα πρώτα των φυσικών αντιοξειδωτικών (τοκοφερόλες).
4. Τα ελεύθερα οξέα αλλοιώνονται γρηγορότερα από τα γλυκερίδια.
5. Ανάμιξη ελαίου καλής ποιότητας με οξειδωμένο λάδι προκαλεί αλλοίωση του πρώτου.

Παρεμπόδιση οξείδωσης λιπαρών υλών

- Με αντιοξειδωτικά:
- Φυσικά αντιοξειδωτικά: τοκοφερόλες, φαινολικές ενώσεις
- Σύνθετα αντιοξειδωτικά: φαινολικές ενώσεις

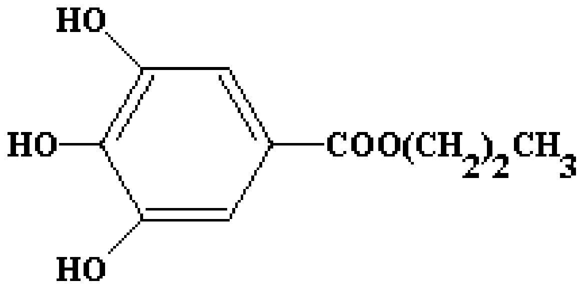
Δράση αντιοξειδωτικών (ΑΗ):

Δίνουν εύκολα ελεύθερες ρίζες $^{\cdot}A$, που δεσμεύει τις $R^{\cdot}$

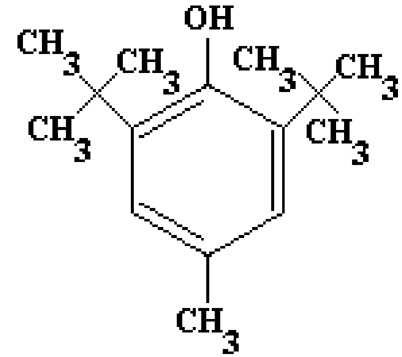
$$R^{\cdot} + AH \longrightarrow RH + A^{\cdot}$$

$$A^{\cdot} + {}^{\cdot}A \longrightarrow A\text{-}A$$

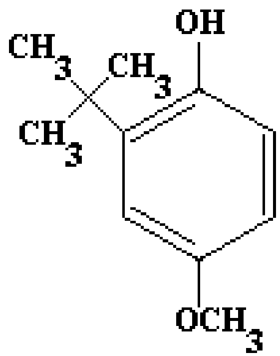
$$A^{\cdot} + {}^{\cdot}R \longrightarrow A\text{-}R$$



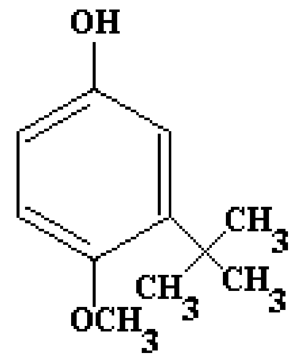
Προπυλικός εστέρας του γαλικού οξέος (PG)



3,5-δι-t-βούτυλο-4-υδρόξυ-τολουόλιο (BHT)



BHA



2-t-βουτυλοϋδροξυανισόλη 3-t-βουτυλοϋδροξυανισόλη

Μέγιστες επιτρεπόμενες δόσεις από την Ελληνική Νομοθεσία για τεχνητά αντιοξειδωτικά είναι:

PG	BHA	BHT
0,2%	0,2%	0,2%

Μέτρηση της οξείδωσης μιας λιπαρής ύλης

Αριθμός Υπεροξειδίων (Α.Υ.)

Α.Υ. (χιλιοστοϊσοδύναμα υπεροξειδίου/kg λιπαρής ύλης)= $1000\,\frac{\alpha N}{\beta}$

α= καταναλωθέντα ml $Na_2S_2O_3$
N= κανονικότητα $Na_2S_2O_3$
β= βάρος δείγματος, g

$$\underset{\text{υπεροξείδιο}}{ROOH} + 2HI \longrightarrow R\text{-}OH + H_2O + I_2$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \xrightarrow{\text{άμυλο}} Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Μέτρηση του βαθμού οξείδωσης μιας λιπαρής ύλης με φασματοφωτομετρία

Λινελαϊκό οξύ: $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

↓ οξείδωση

Υπεροξείδωση του λινελαϊκού οξέος (απορρόφηση 232nm)

↓ οξείδωση

Δευτερεύοντα προϊόντα οξείδωσης α-δικετόνες, ακόρεστοι α-κετόνες (απορρόφηση 270nm)

Εκτίμηση της σταθερότητας μιας λιπαρής ύλης

1) Μέθοδος ενεργού οξυγόνου

Λιπαρή ύλη $\xrightarrow[O_2]{100^o\ C}$ Υπεροξείδια

Μέτρηση υπεροξειδίων

2) Τρόφιμα που περιέχουν λίπη και έλαια (μπισκότα, κουλούρια, κ.α.)
Μέθοδος ενεργού οξυγόνου

Τρόφιμο σε φούρνο 63^o C $\longrightarrow$ Τάγγιση, μέτρηση χρόνου

Αναστροφή της οσμής σε εξευγενισμένες ή υδρογονωμένες ή αποσμημένες λιπαρές ύλες

Οσμηρά προϊόντα:
$CH_3(CH_2)_3CH{=}CHCHO$, 2-επτανέλη
$OHCCH{=}CHCHO$ μηλεϊνική αλδεΰδη
CH_3CHO ακεταλδεΰδη
$CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_3$ δι-προπυλοκετόνη
$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH{=}CHCHO$ 2,4 δεκαδιενάλη

Παρεμποδίζεται από κιτρικό, τρυγικό οξύ και σορβιτόλη.

Ραφινάρισμα ή εξευγενισμός

Τα ακατέργαστα λάδια εκχυλισμένα από διάφορες πρώτες ύλες συχνά περιέχουν:

1. Κυτταρική ύλη ή παράγωγα
2. Ελεύθερα λιπαρά οξέα και φωσφατίδια
3. Χρώματα
4. Οσμηρές ενώσεις π.χ. αλδεΰδες, κετόνες, κ.α.

1ο βήμα: Απομάκρυνση κυτταρικών κομματιών με διήθηση ή φυγοκέντριση

2ο βήμα: Απομάκρυνση λιπαρών ελεύθερων οξέων με απόσταξη με υδρατμούς και μετά εξουδετέρωση

Ραφινάρισμα με απόσταξη με υδρατμούς υπό κενό

Όταν η λιπαρή ύλη έχει πολλά ελεύθερα λιπαρά οξέα. Ακολουθεί εξουδετέρωση των υπολοίπων βοηθά και στην απόσμηση των λιπών

Ραφινάρισμα με εξουδετέρωση με αλκάλι

Χρησιμοποιείται: NaOH (καυστική σόδα) ή Na_2CO_3 (σόδα)
Ασυνεχής και συνεχής διαδικασία

Βιομηχανική τεχνολογία λιπαρών υλών περιλαμβάνει:

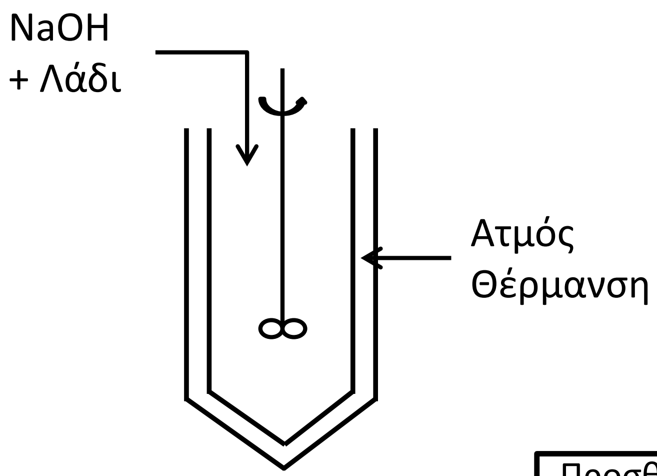
1. Διεργασίες για παραλαβή τους από ζωικές ή φυτικές πρώτες ύλες
2. Διεργασίες για βελτίωση της ποιότητάς τους
    a. Εξευγενισμός ή ραφινάρισμα
    b. Αποχρωματισμός
    c. Απόσμηση
    d. Υδρογόνωση

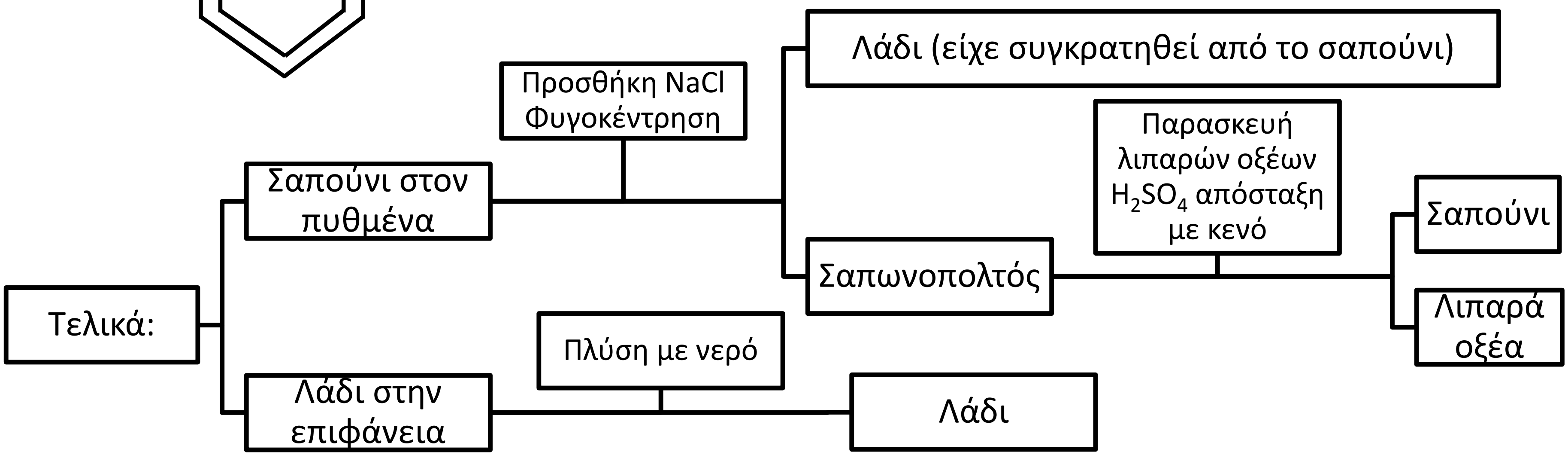
1α. Αποθήκευση λιπαρών υλών

1β. Παραλαβή λιπαρών υλών από τις πρώτες ύλες

i. Με τήξη
ii. Με έκθλιψη (πίεση, φυγοκέντριση)
iii. Με εκχύλιση (CS_2, CCl_4, $CHCl{=}CCl_2$, βενζίνες, ακετόνη)

Ασυνεχής διαδικασία





Συνεχής διαδικασία

$$\left.\begin{array}{l}\text{Λάδι}\\ \text{Αλκάλι}\end{array}\right. \xrightarrow{\text{Ανάμιξη}} \text{γαλάκτωμα} \xrightarrow[\text{φυγοκέντριση}]{\text{Θέρμανση}} \left\{\begin{array}{l}\text{λάδι}\\ \\ \text{Σαπωνοπολτός}\end{array}\right.$$

Αποχρωματισμός

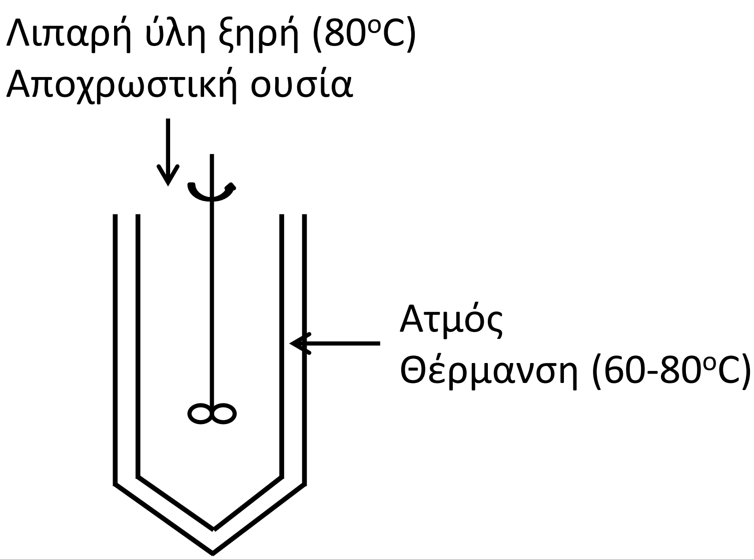
Προσροφητικά μέσα χρωστικών:

- Ενεργός άνθρακας
- Γη διατόμων

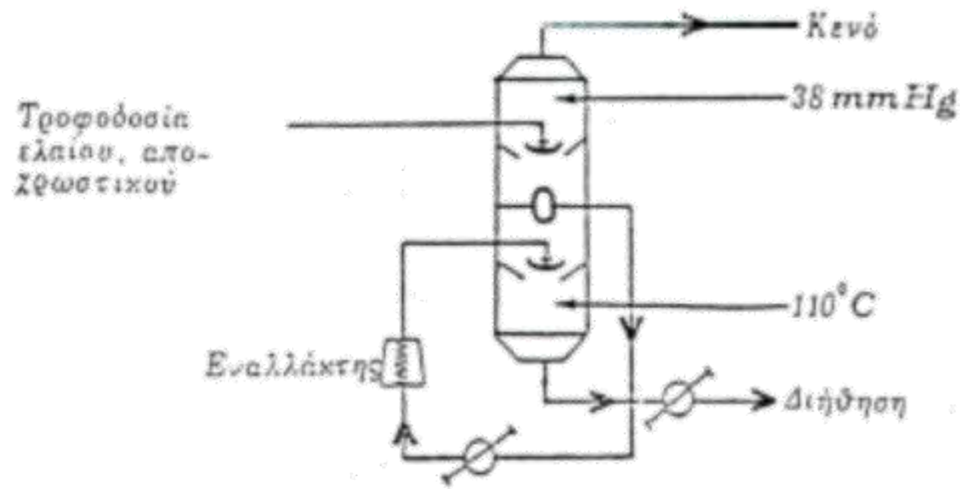
Συσκευές:

Ασυνεχούς και συνεχούς λειτουργίας

Ασυνεχής λειτουργία υπό κενό



Συνεχής λειτουργία



Υδρογόνωση

Προσθήκη υδρογόνου σε διπλούς δεσμούς ελαίων ή λιπών. Υδρογόνωση συμβαίνει όταν ζεστό λάδι ανακατεύεται με καταλύτη (σκόνη) σε ατμόσφαιρα H_2 και καταλύτης N:

π.χ.

$$CH_3(CH_2)_4\overset{13}{C}H=\overset{12}{C}HCH_2\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H(CH_2)_7COO^- \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} CH_3(CH_2)_7\overset{10}{C}H=\overset{9}{C}H(CH_2)_7COO^- \\ CH_3(CH_2)_4\overset{13}{C}H=\overset{12}{C}H(CH_2)_{10}COO^- \end{array} \right.$$

Λινελαϊκό

Ελαϊκό

Ισο-ελαϊκό

Λάδι ρευστό $\longrightarrow$ Στερεό λίπος
Πλαστικότητα

Μαργαρίνη

Λάδι ή λίπη → Εξουδετέρωση με αλκάλι → Απόσμηση → Υδρογόνωση → Ανάμιξη με γάλα αποβουτυρωμένο → Προσθήκη βακτηρίων για παραγωγή αρώματος από ζύμωση σε γάλα → Προσθήκη γαλακτωματοποιητικών ουσιών π.χ. λεκιθίνες → Προσθήκη άλατος και πιθανόν βιταμίνης A καροτίνια → Προσθήκη συντηρητικού Σορβικό Κ

Βούτυρο

Τουλάχιστον 80% λίπος βουτύρου

Κρέμα γάλακτος → Εξουδετέρωση με $NaHCO_3$ ή $CaCO_3$ ή MgO → Παστερίωση → Προσθήκη βακτηρίου*, ζύμωση παραγωγή αρωματικών ενώσεων κυρίως diacetyl → Πλύση με κρύο νερό → Προσθήκη άλατος → Βούτυρο

*κιτρικό οξύ παρόν στην κρέμα βουτύρου $\xrightarrow[\text{Streptococcus citrovorus, Streptococcus paracitrovorus}]{\text{Βακτήρια}}$ Diacetyl $CH_3COCOCH$

Βακτήρια: *Streptococcus citrovorus*, *Streptococcus paracitrovorus*

*λακτόζη παρούσα στην κρέμα βουτύρου $\xrightarrow[\text{Streptococcus lactis}]{\text{Ζύμωση}}$ Γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ, προπιονικό οξύ

Ζύμωση: *Streptococcus lactis*