



חימצון שמנים ואנטי-אוקסידנטים

ד"ר אילת פישמן

הפקולטה להנדסת ביוטכנולוגיה ומזון



נושאי ההרצאה



חיצון שמנים |

חשיבות |

מנגנון |

אנטי-אוקסידנטים |

ראשוניים |

שניוניים |



בעיות שבחימצון שמנים



▶ בגוף – היווצרות של שמנים (וכולסטרול) מחומצנים
נמצאת בקורולציה עם עליה בטרשת עורקים ומחלות לב

ו במזון –

ו אחד הקילקולים הקשים ביותר

ו ביאוש וטעמי לואי

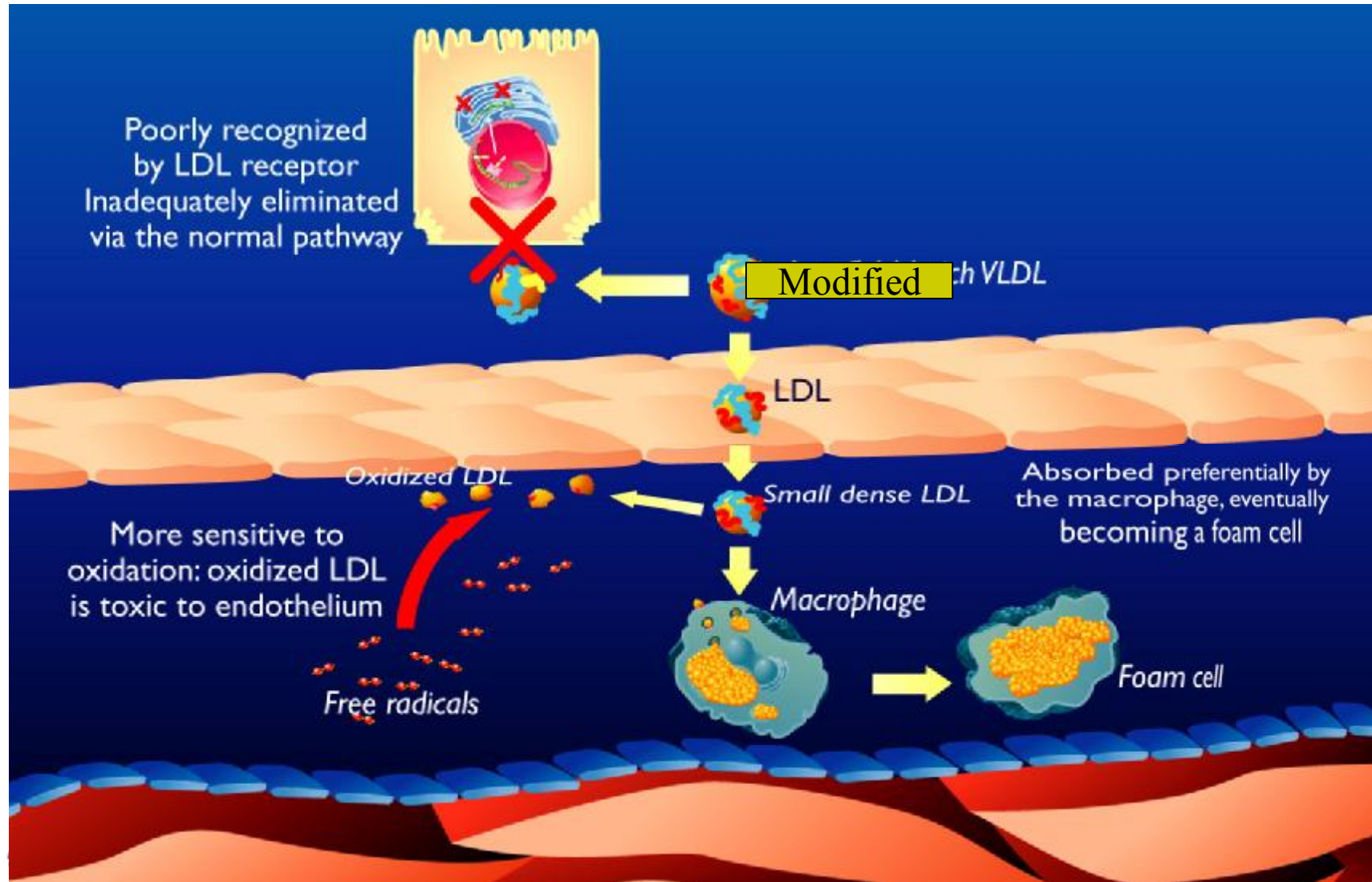
ו אובדן ערך תזונתי של ויטמינים וחומצות שומן הכרחיות

ו היווצרות חומרים טוקסיים וחומרי צבע





Oxidized LDL



מנגנון של חימצון שמנים



- | מנגנון אוטוקטליטי בנוכחות חמצן
- | מערב בעיקר חומצות שומן בלתי רוויות (קשרים כפולים)
- | כולל היווצרות של רדיקלים חופשיים ופרופגציה שלהם
- | רדיקל חופשי – מולקולה בעלת אלקטרון בלתי מזווג
- | מולקולה מאד פעילה ש"מחפשת" זיווג לאלקטרון הבודד



מנגנון של חימצון שמנים

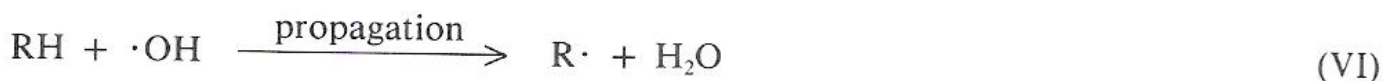
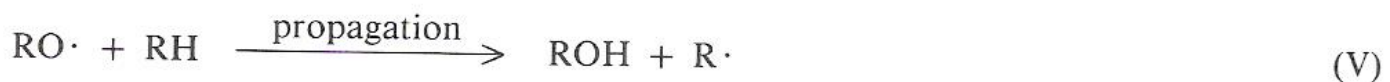
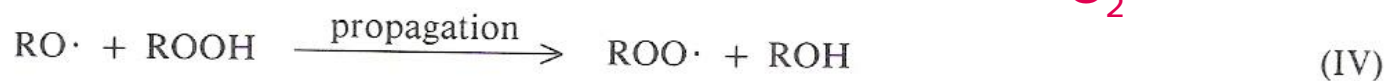
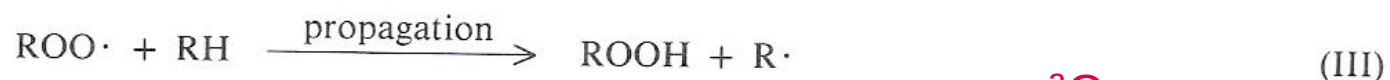
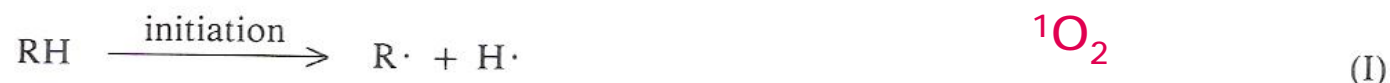


תהליך החימצון כולל את השלבים הבאים:

- (1) איתחול – היווצרות של רדיקלים חופשיים
- (2) פרופגציה – תגובות שרשרת (קצב החימצון עולה עם התקדמות התגובה)
- (3) סיום – היווצרות תוצרים לא רדיקליים



Lipid oxidation



Lipid oxidation



Table 2-22 Dissociation Energy for the Abstraction of Hydrogen from Olefinic Compounds and Peroxides

Compound	ΔE (kcal/mole)
$\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$	103
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	100
$\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	85
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	77
$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	65
$\text{H}-\text{OO}-\text{R}$	90

Source: From G. Ohloff, Fats as Precursors, in *Functional Properties of Fats in Foods*, J. Solms, ed., 1973, Forster Publishing.



Lipid oxidation



A free radical reaction with $^3\text{O}_2$

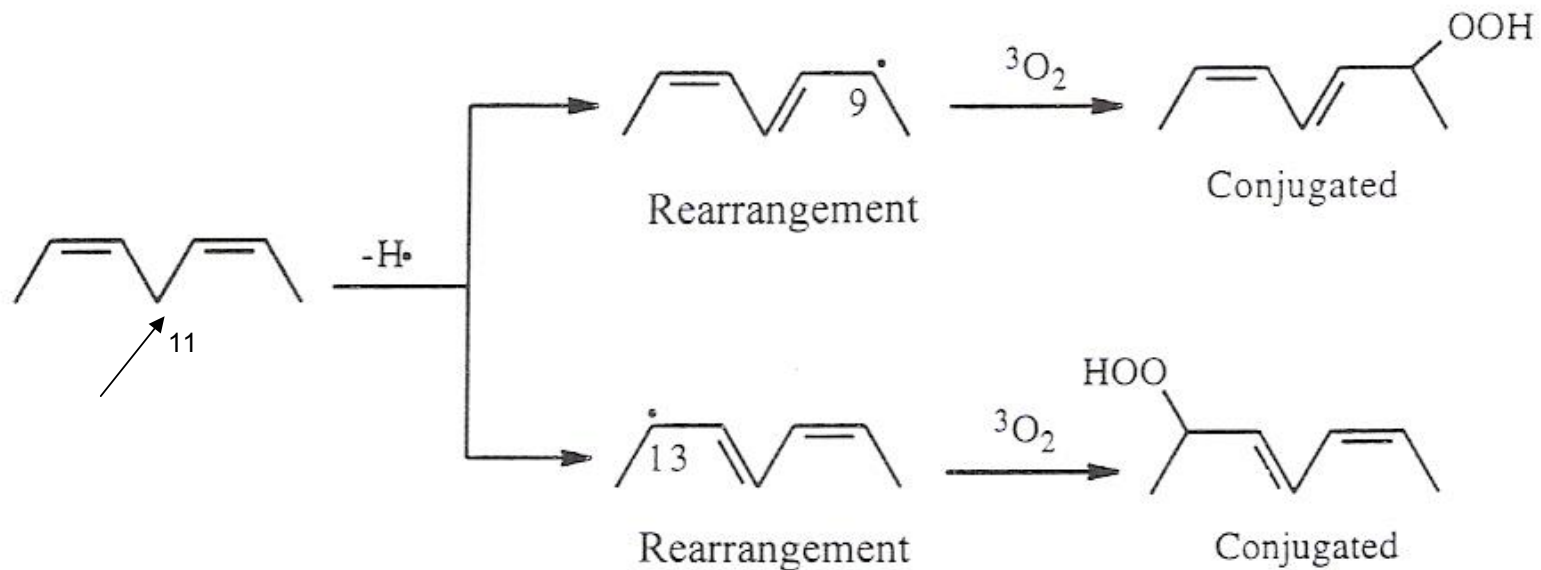
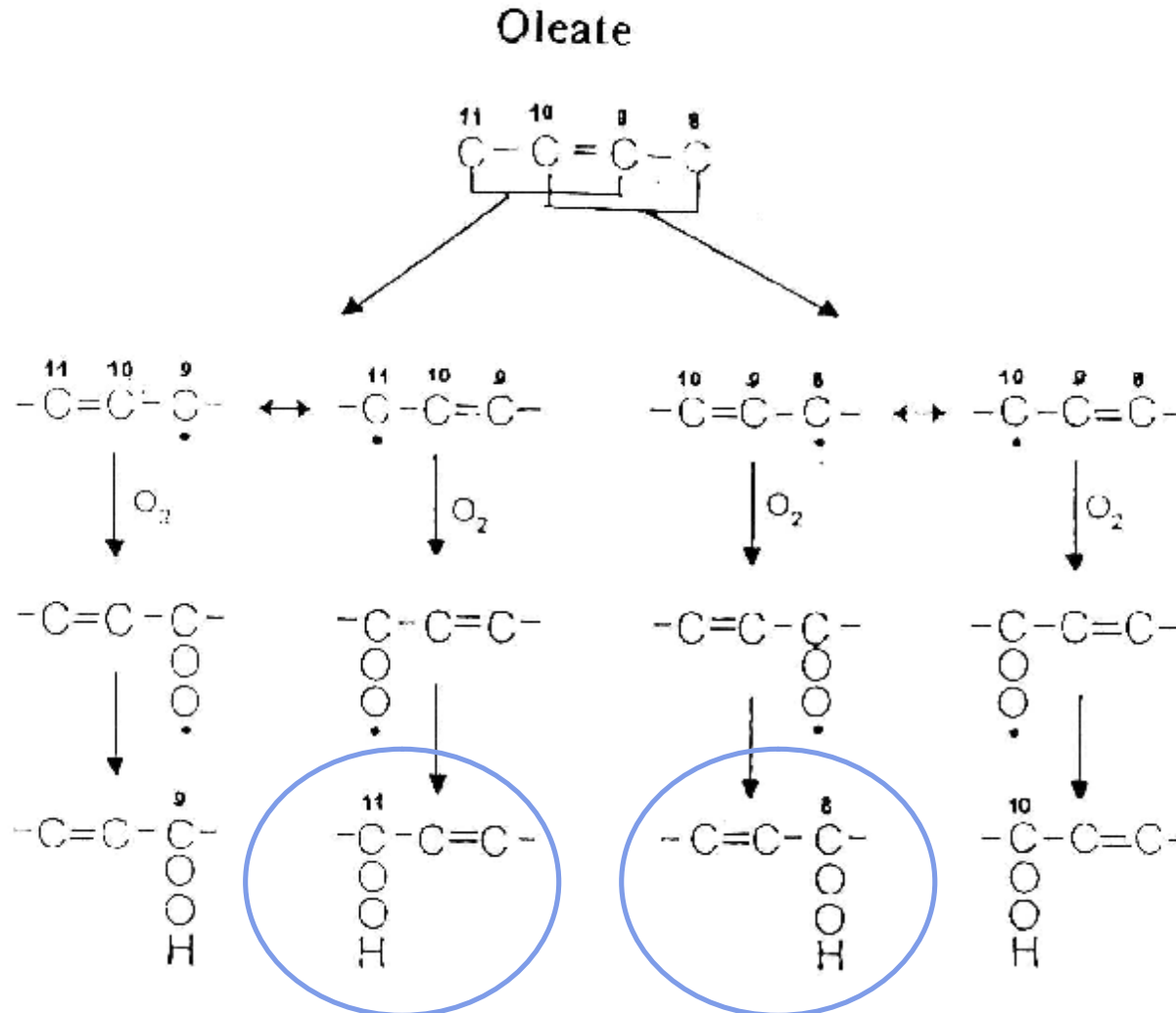


FIGURE 5 Reaction mechanism of triplet oxygen with linoleic acid.



Radical reaction with triplet oxygen

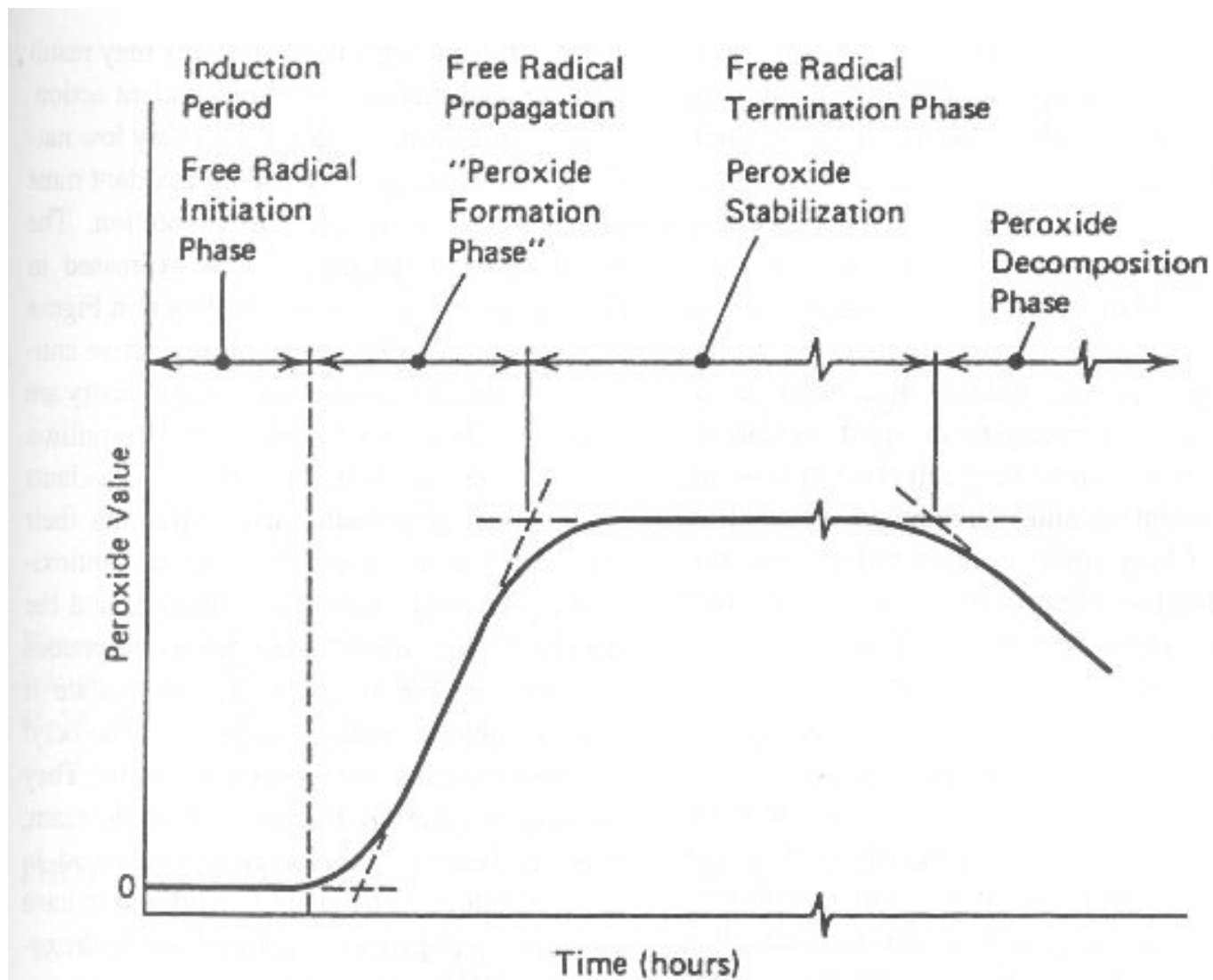




- ו ריבוי מסלולי התפתחות של חימצון מתבטאים במכלול גדול ומורכב של תגובות ותוצרי ביניים
- ו ייצוב רזונטיבי של הרדיקלים R שנוצרים מתבטא בנדידת קשרים כפולים ובהיווצרות הידרופרוקסידים שונים
- ו הידרופרוקסידים אינם יציבים ומתחילים להתפרק עם היווצרם. בהתחלה, קצב ההיווצרות עולה על קצב הפירוק אולם בשלבים מתקדמים, הפירוק מהיר יותר



חימצון שמנים



Fish Figure 2-16 Peroxide Formation and Decomposition as a Function of Time



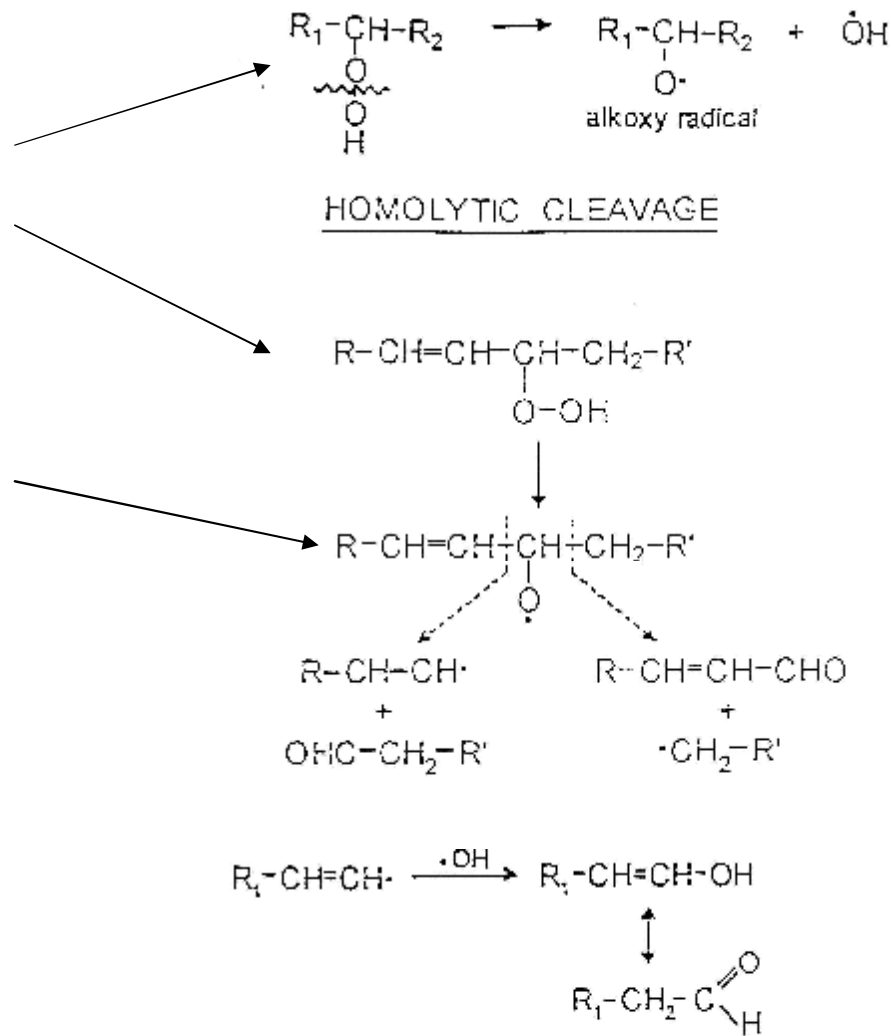
- | לפרוקסידים ולהידרופרוקסידים אין חשיבות לבעיית הטעם והריח
- | הידרופרוקסידים מתפרקים בקלות לרדיקלים נוספים ולאדהידים וכהלים
- | תוצרי הפירוק של ההידרופרוקסידים אחראיים על ריחות וטעמי הלוואי



Lipid oxidation



1. Breakdown of O-O bond to form an alkoxy and hydroxy radicals
2. Breakdown of C-C bond on either side



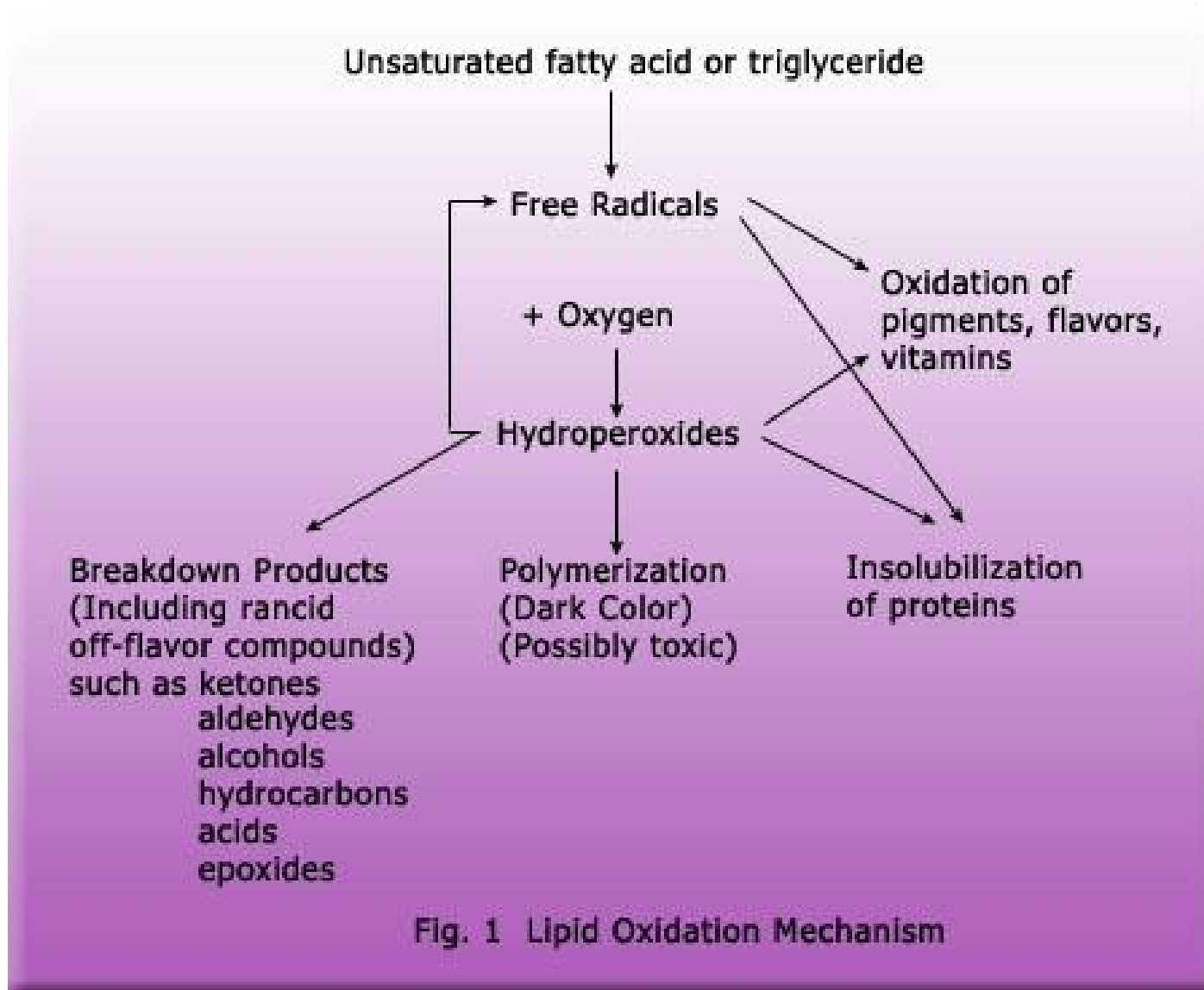
גורמים המשפיעים על חימצון



- ו טמפרטורה
- ו חמצן
- ו מתכות מעבר
- ו הרכב חומצות שומן
- ו לחות



חימצון שמנים - סיכום





חיצון שמנים |

חשיבות |

מנגנון |

אנטי-אוקסידנטים |

ראשוניים |

שניוניים |



Alternatives to AO (Inhibition of oxidation)



Technique	Methods
Elimination of oxygen	Packaging under nitrogen; packaging in vacuum; packaging with an oxygen scavenger
Elimination of the sensitive substrate	Replacement of polyunsaturated oils with less unsaturated oils, such as olive oil or palm oil, that are more stable
Decreasing the rate of oxidation	Storage at low temperatures; storage in the dark; use of fats and oils that contain low levels of oxidation promoters (eg. oxidized products and heavy metals); use of ingredients that are naturally rich in antioxidants



מהם נוגדי חימצון?



- חומרים אשר מעכבים התחלה של חימצון או מורידים את קצב החימצון
- החומרים הללו עוברים חימצון בעצמם ובכך מונעים מהשמן לעבור חימצון קודם לכן
- מוספים למזון על מנת למנוע תהליכי קלקול שפוגעים באיכות המוצר (צבע, טעם, מרקם, ערך תזונתי)



אנטיאוקסידנטים – מכניזם



- ו לוכדים חמצן
- ו לוכדים רדיקלים חופשיים
- ו אינאקטיבציה של פרוקסידים
- ו קלציה למתכות
- ו תגובה עם תוצרי חימצון משניים



Antioxidants

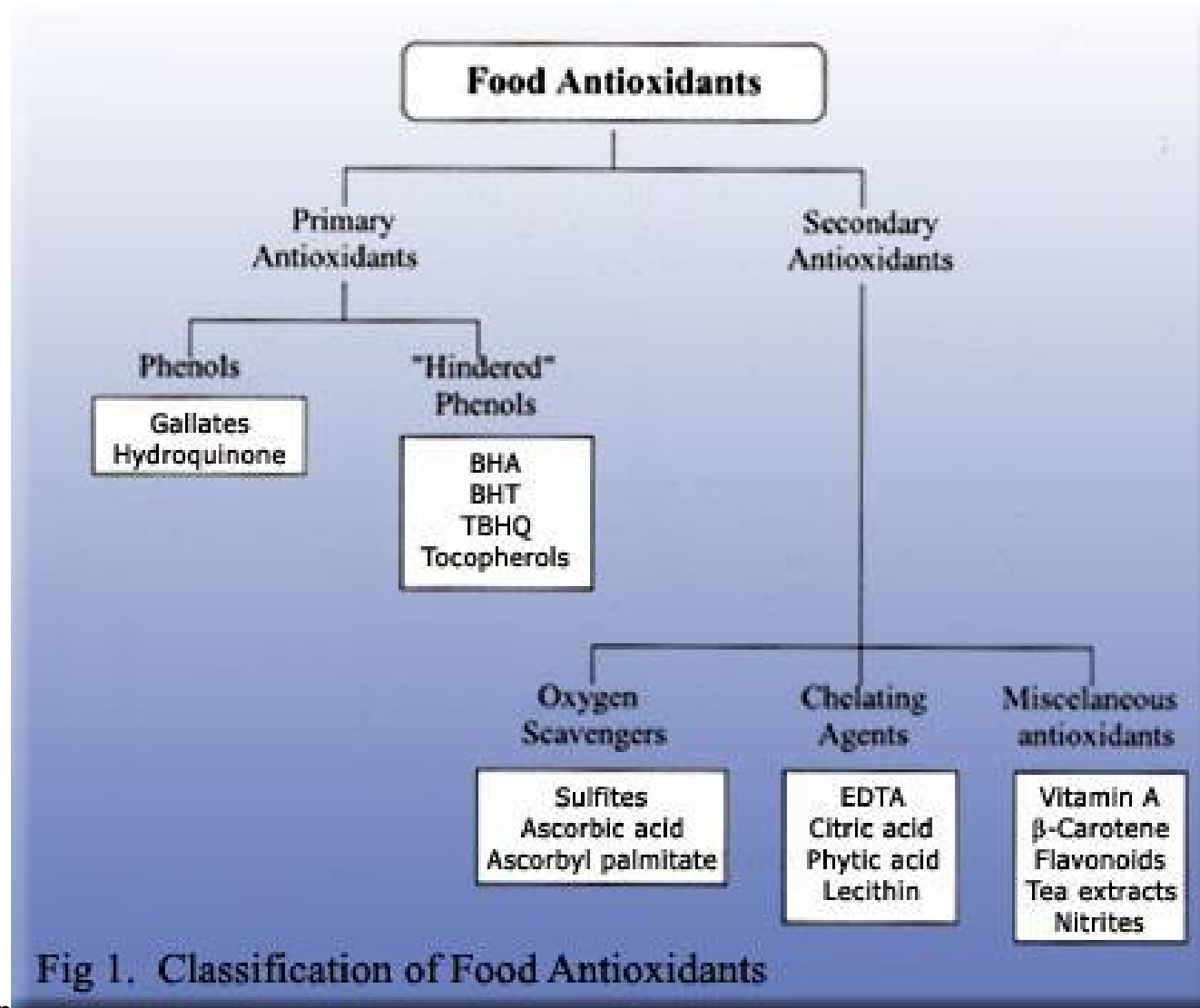


Fig 1. Classification of Food Antioxidants



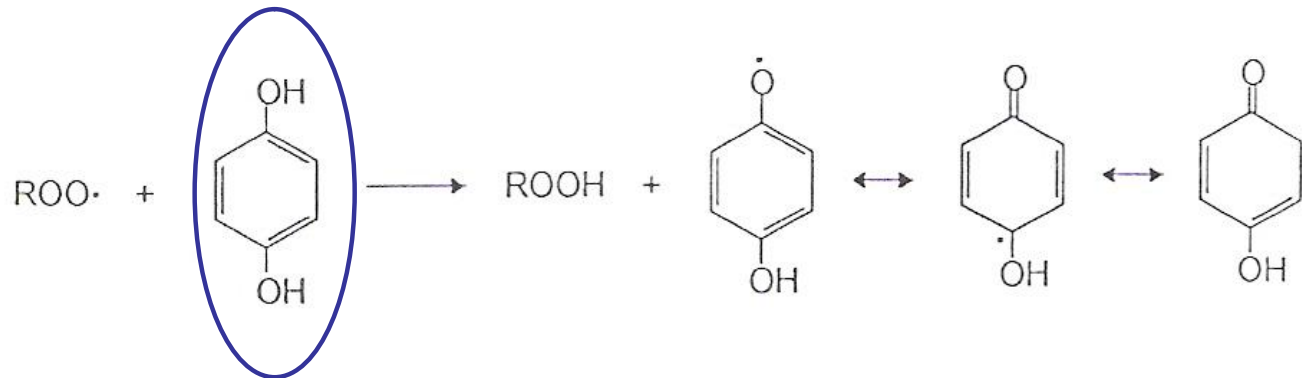
אנטיאוקסידנטים ראשוניים



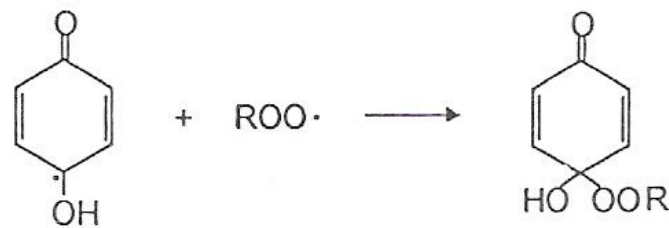
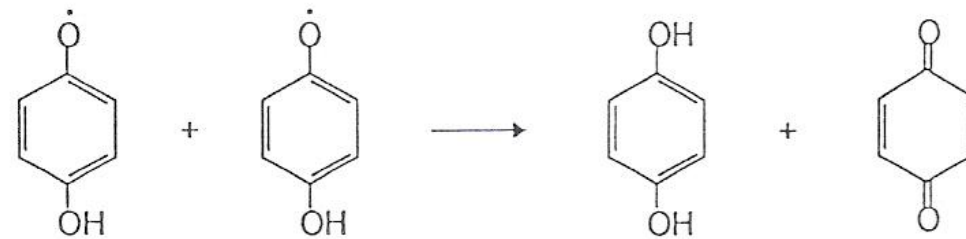
- ו חסימת הפרופגציה ע"י הפסקת תגובת השרשרת של הרדיקלים החופשיים
- ו לא מגיבים עם חמצן
- ו תורמים מימן לרדיקלים החופשיים
- ו הם עצמם הופכים לרדיקלים יציבים אשר לא מאתחלים או מגבירים את תגובת



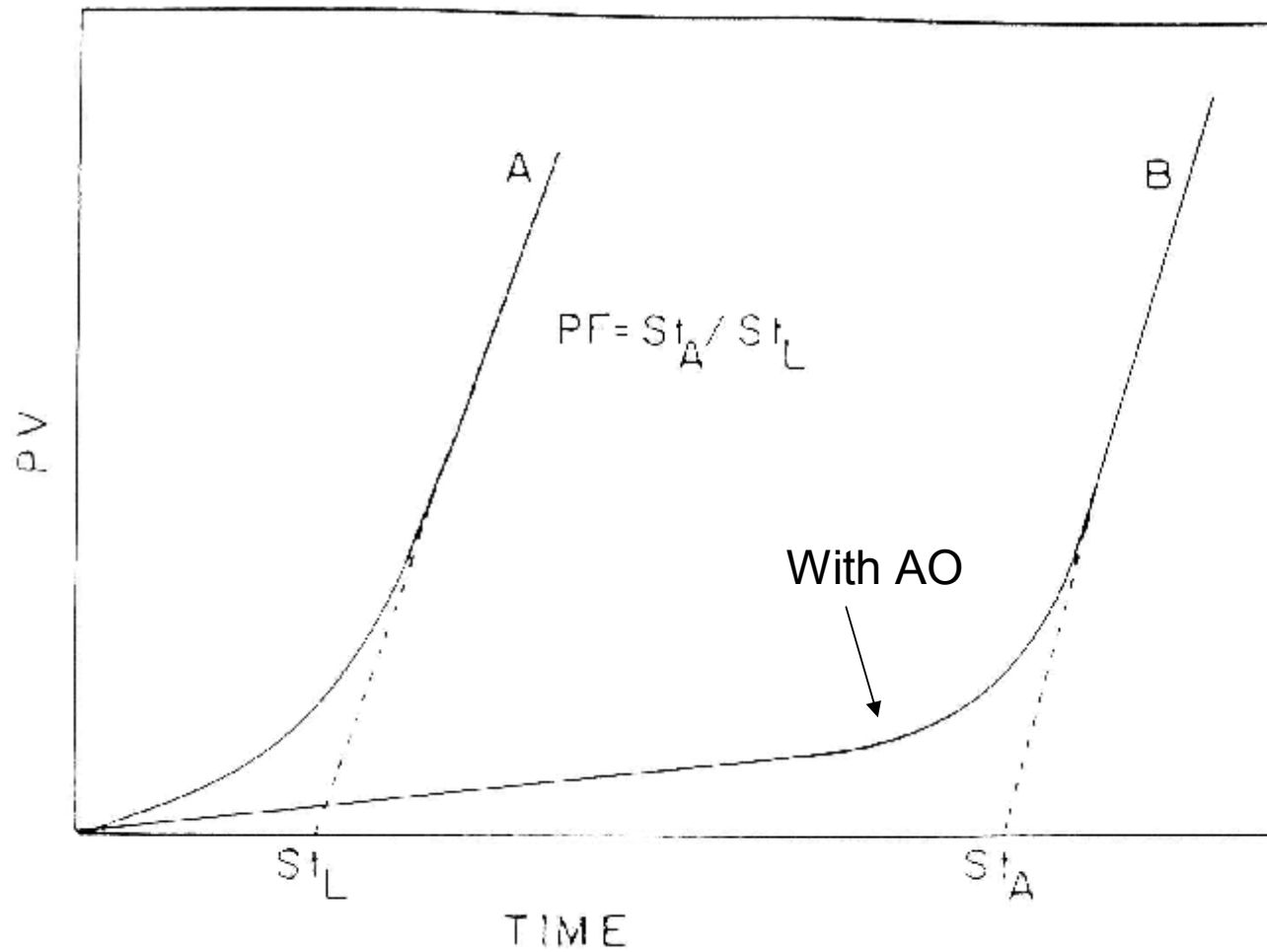
Antioxidants



Termination



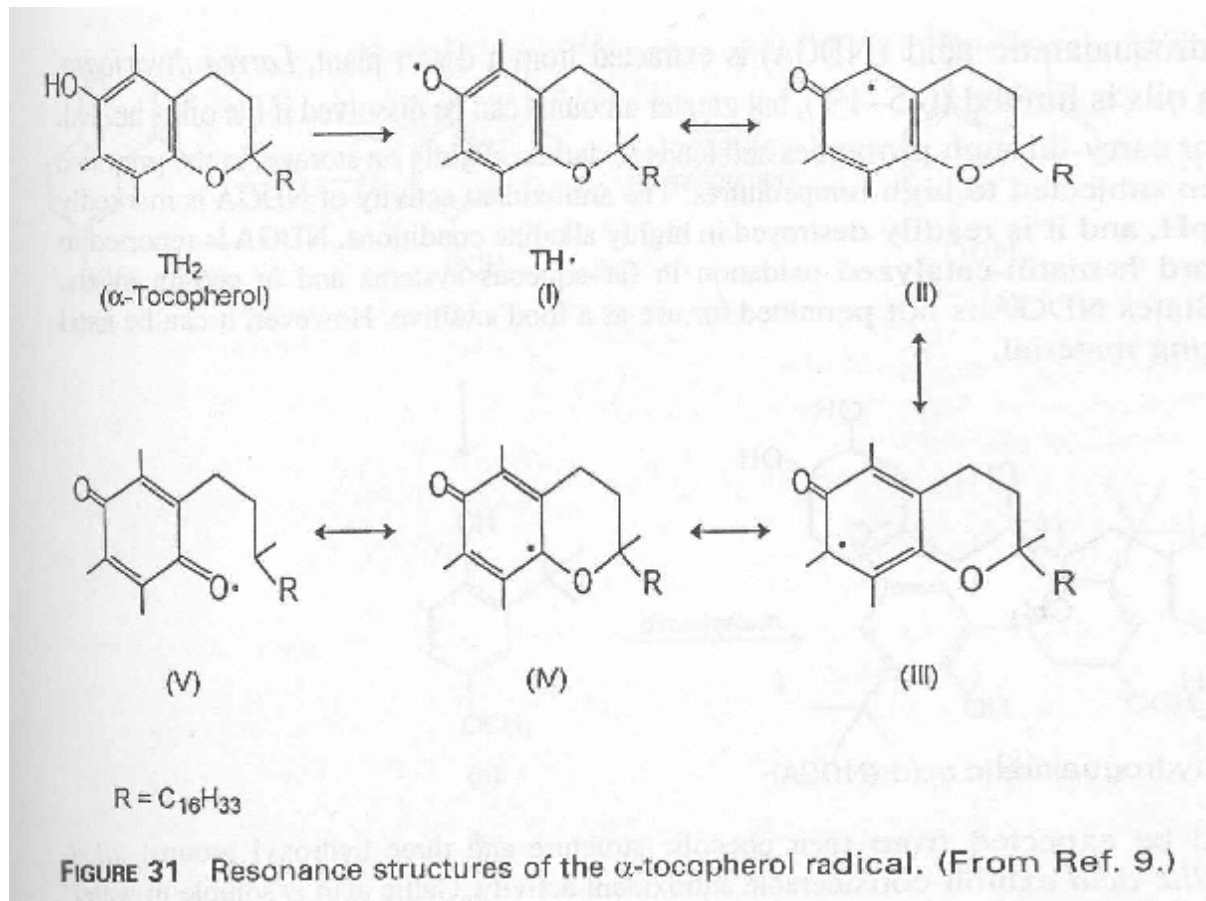
Antioxidants



Antioxidants



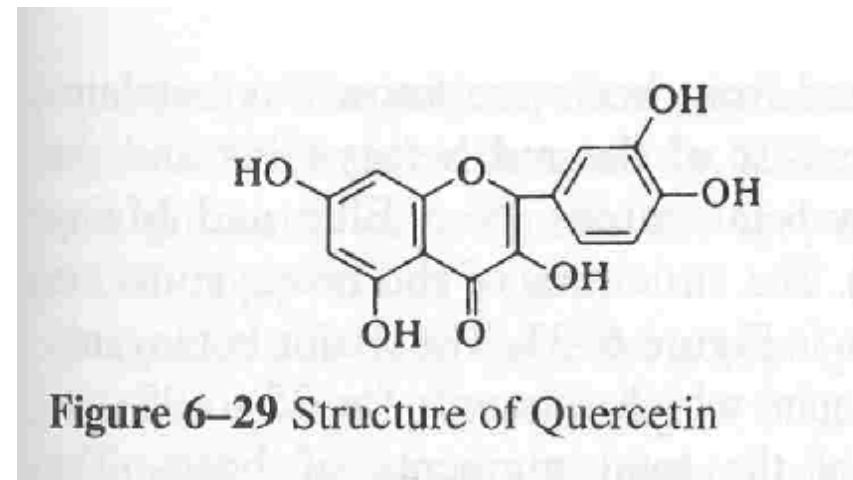
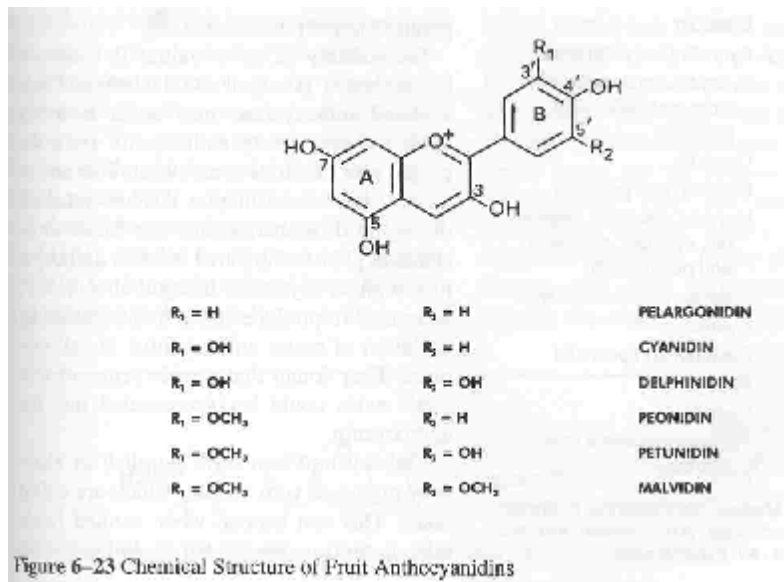
Natural AO – vitamin E



Antioxidants



Natural AO – Flavonoids



הפרדוקס הצרפתי



- ו הצרפתים אוכלים פי שלוש שומן רווי לעומת אמריקאים
אבל רק שליש מתים מהתקפי לב
- ו יין אדום שמכיל אנטיאוקסידנטים
- ו כוס יין אדום העלתה את כמות האנטיאוקסידנטים בדם
של מתנדבים בריאים



Antioxidants



Synthetic AO

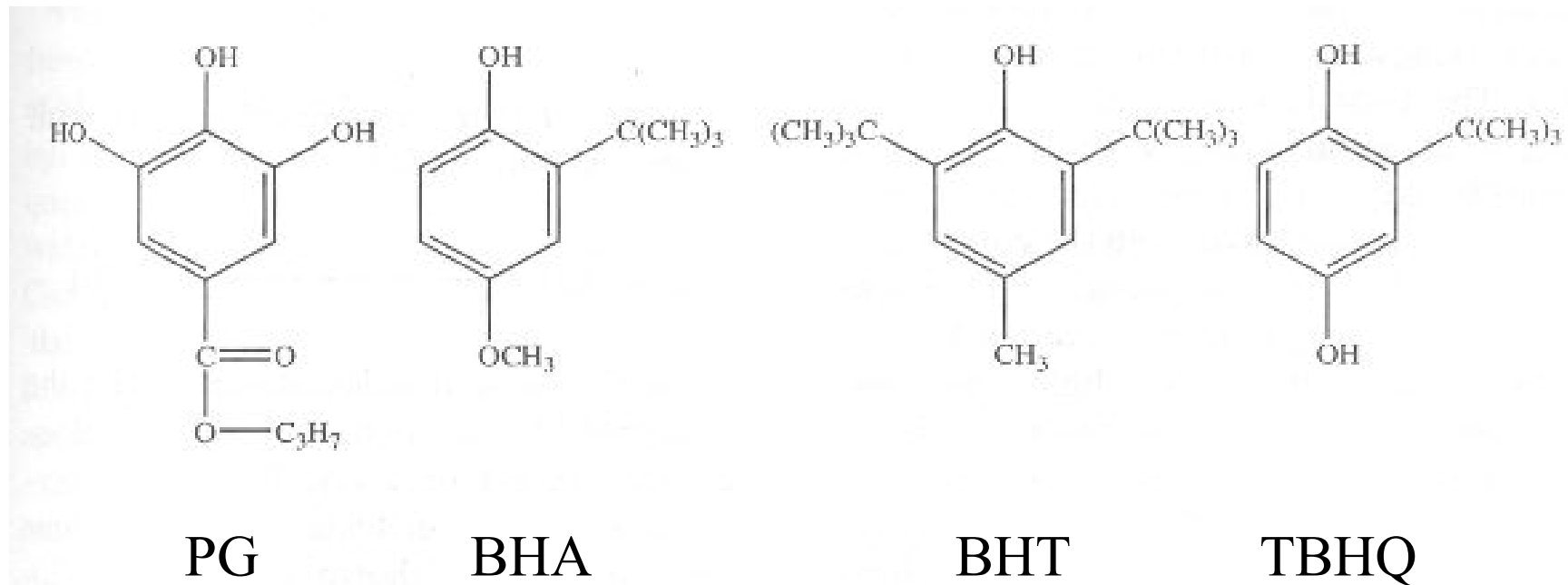


Figure 2-18 Structure of Propyl Gallate (PG), Butylated Hydroxyanisole (BHA), Butylated Hydroxy Toluene (BHT), and Tert-Butyl Hydroquinone (TBHQ)



אנטיאוקסידנטים



- אנטיאוקסידנטים טבעיים וסינטטים. לרוב מונופנולים, פוליפנולים עם מתמירים שונים.
- סינטטים - BHA, BHT, PG, TBHQ
- טבעיים - טוקופרולים, פלבנואידים.
- רדיקל חופשי של אנטיאוקסידנט מיוצב ע"י דלוקליזציה של אלקטרונים בצורות רזונטיביות שונות.
- חשיבות לתכונות השטח והמסיסות של אנטיאוקסידנט.
- פעילות בתווך - bulk.
- פעילות בשטח פנים - אמולסיות, ממברנות.

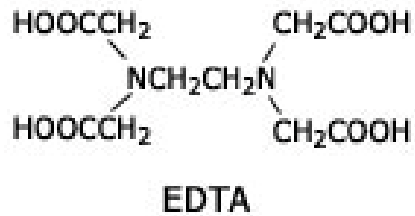


אנטיאוקסידנטים משניים



- ו מכניזמים שונים
- ו מאיטים את קצב החימצון
- ו סינרגיסטיים – מגבירים את הפעולה של אנטיאוקסידנטים ראשוניים



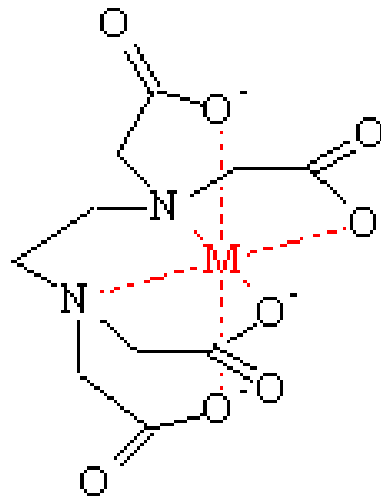


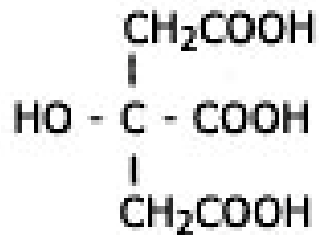
יוצרים קומלקס יציב עם מתכות

חומצה ציטרית |

חומצה פוספורית |

EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) |





Citric acid

חומצה ציטרית משמשת במזונות רבים

אפקט סינרגיסטי עם חומצה אסקורבית (ויטמין C, שקף הבא)

ריכוזים של 0.25%



”לוכדי חמצן” ומחזרים

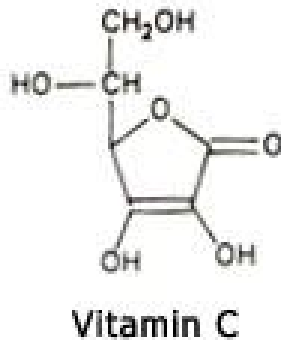


- ו פועלים ע"י מסירת מימן ועוברים חימצון עצמי
- ו בגוף, פעילים גם כנוגדי חימצון ראשוניים

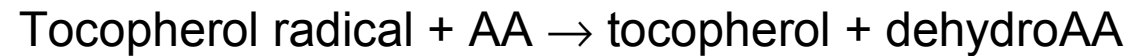




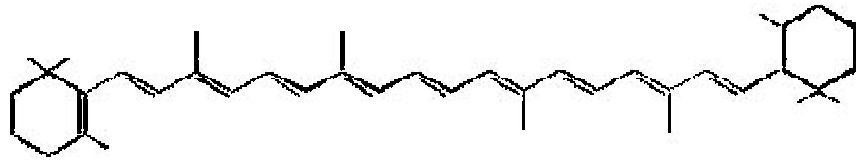
חומצה אסקורבית (ויטמין C)



- מגיבה עם חמצן או רדיקלים חופשיים ומתחמצנת לדהידרו-חומצה אסקורבית
- אפקט סינרגיסטי עם טוקופרול (ויטמין E)



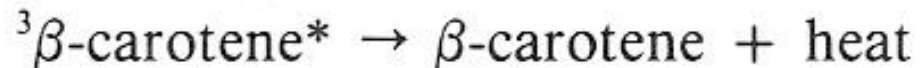
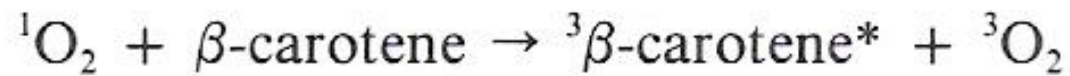
- פועלת בסינרגיסטיות עם קלטורים
- מסיסה במים
- יין, משקאות, בשר ומוצרים, פירות וירקות



Beta-carotene

קרוטנואידים

- ו פר-ויטמין A
- ו מסיסים בשמן
- ו לוכדים חמצן סינגלטי (פעיל)
- ו חמצן סינגלטי יגיב עם קרוטנואידים לפני שיגיב עם חומצות שומן



Antioxidants

AH = AO

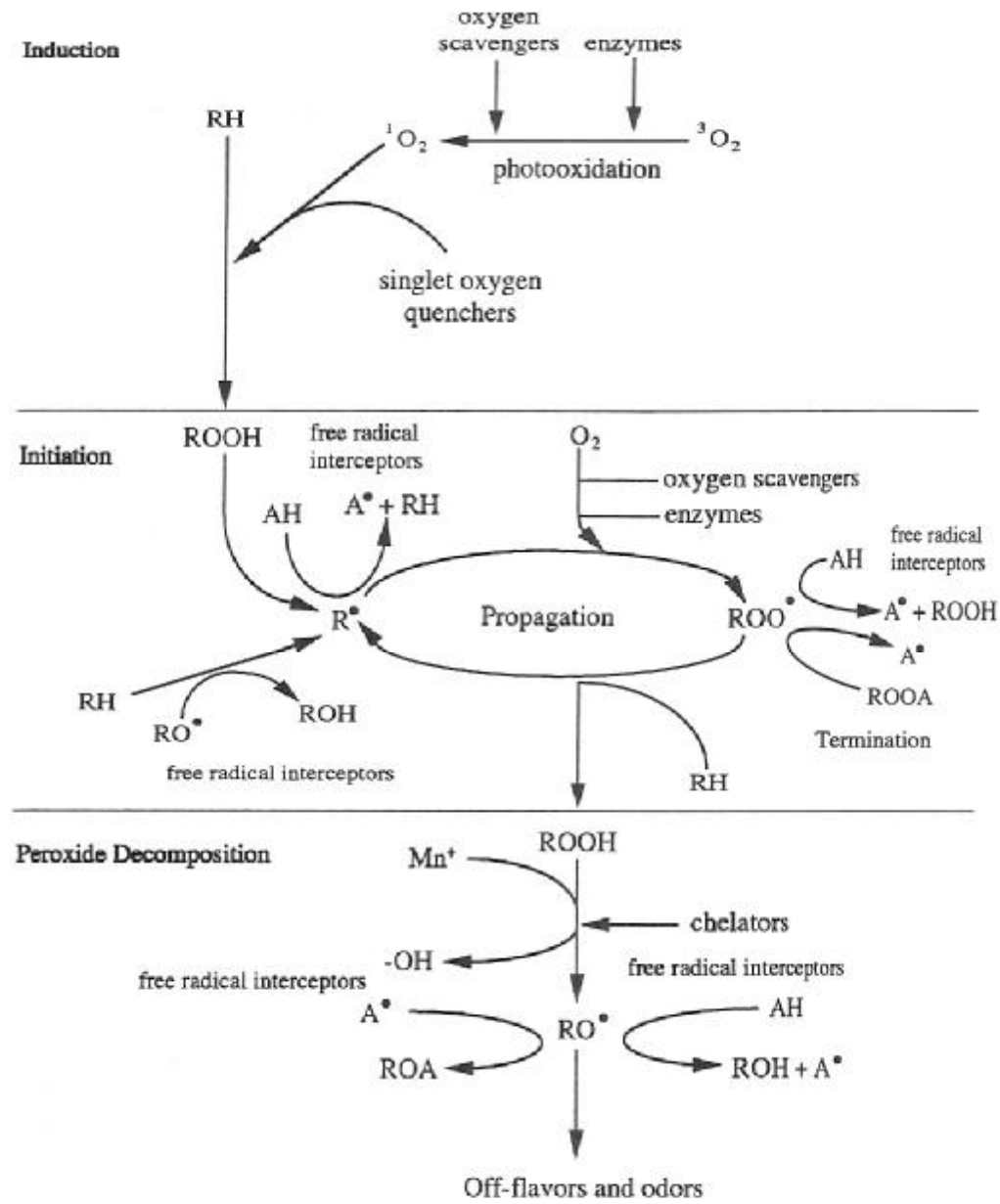


FIGURE 1 Overview of lipid oxidation and the interaction of antioxidants.



Primary antioxidants

Tocopherols
Gum guaiac
Propyl gallate

Butylated hydroxyanisole (BHA)
Butylated hydroxytoluene (BHT)
2,4,5-Trihydroxybutyrophenone
(THBP)
4-Hydroxymethyl-2,6-di-tert-butylphe
nol
Tert-Butylhydroquinone (TBHQ)

Synergists

Cirtic acid and isopropyl citrate
Phosphoric acid
Thiodipropionic acid and its
didodecyl,dilauryl and dioctadecyl
esters
Ascorbic acid and ascorbyl plamitate
Tartaric acid
Lecithin





- | AO are food additives
- | Subject to regulation
- | Tocopherols and acid synergists are unregulated (for some foods there are limitations, eg milk products and infant formula)
- | Can be added directly to the food or to the packaging material



Antioxidants

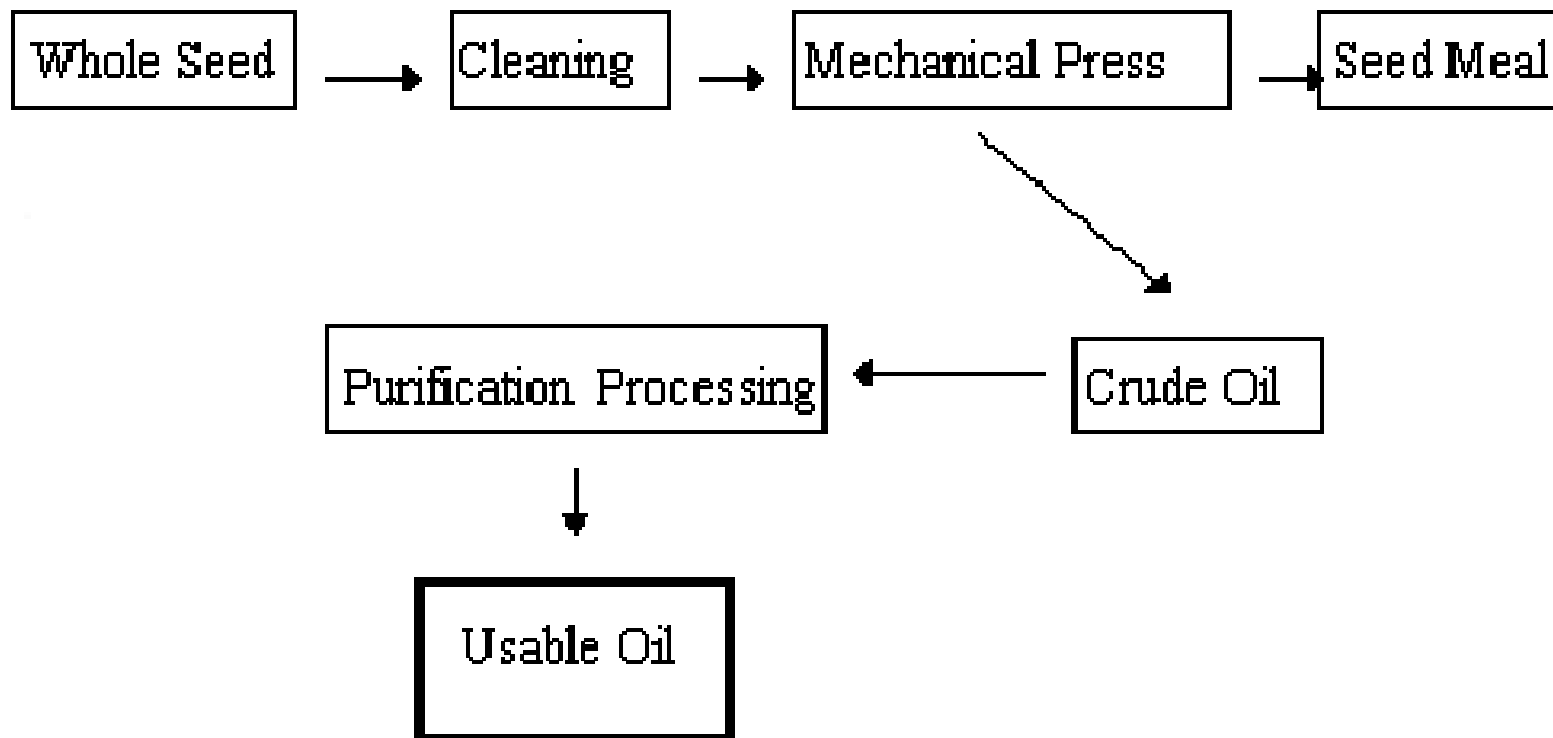


רשימת תוספי מזון על - פי תקנות בריאות הציבור (מזון) (תוספי מזון) התשס"א – 2001 ינואר 2001

<p>(6), (20), (21) 200 mg/kg</p> <p>(6), (20), (22) 100 mg/kg</p>	<p>שמן דגים, שמן בקר, שמן עוף ושמן כבש</p>	<p><u>GALLATES, BHA and BHT:</u></p> <p>Propyl gallate Octyl gallate Dodecyl gallate Butylated hydroxyanisole (BHA) Butylated hydroxytoluene (BHT)</p>	<p>E310 E311 E312 E320 E321</p>
<p>(1), (6), (21), (23) 200 mg/kg</p>	<p>תערובות להכנת עוגות חטיפים על בסיס דגנים אבקות מרק רטבים (למעט מיונז וקטשופ) בשר מיובש אגוזים מעובדים אבקות תיבול ורטבי תיבול</p>		



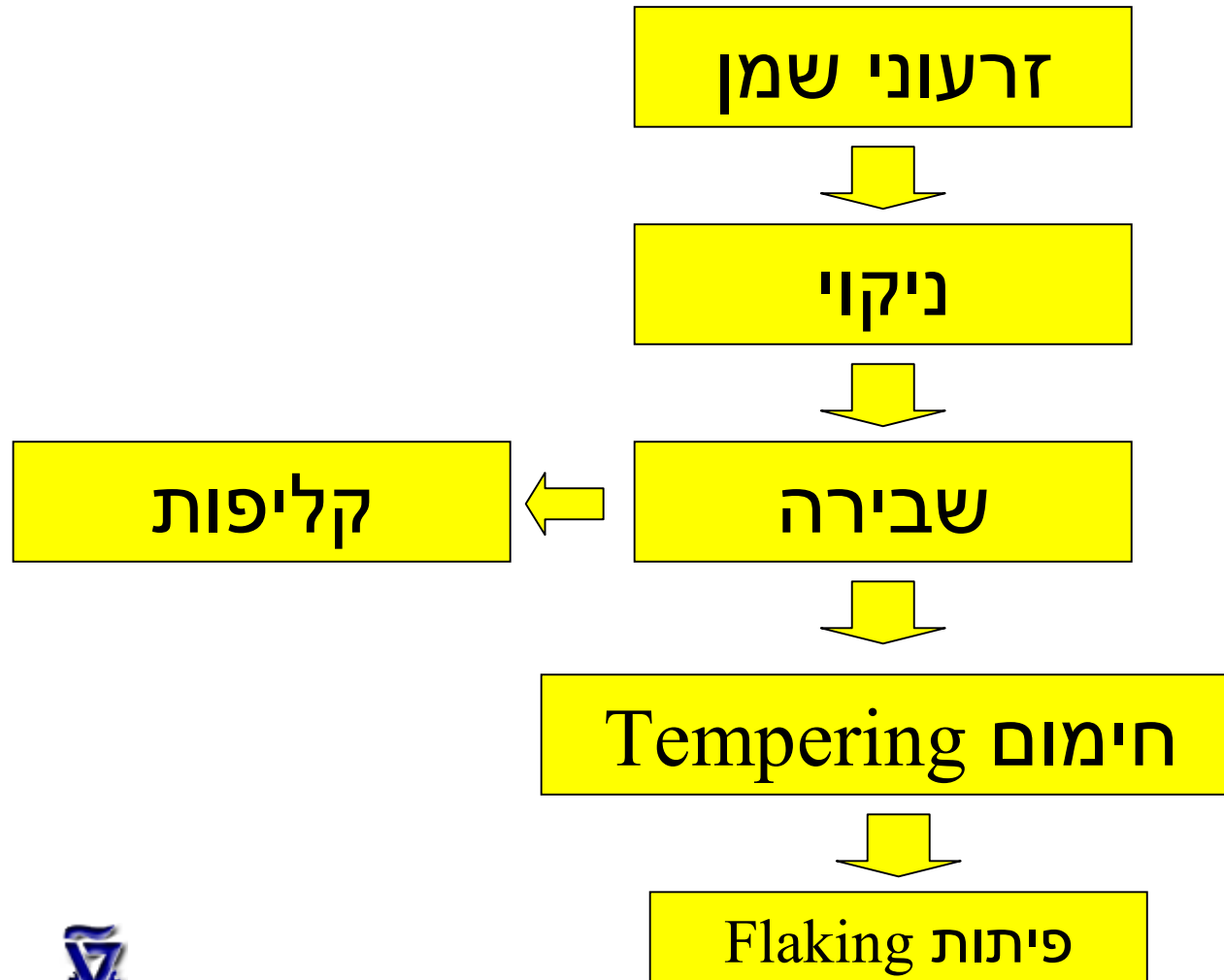
ייצור שמן מאכל



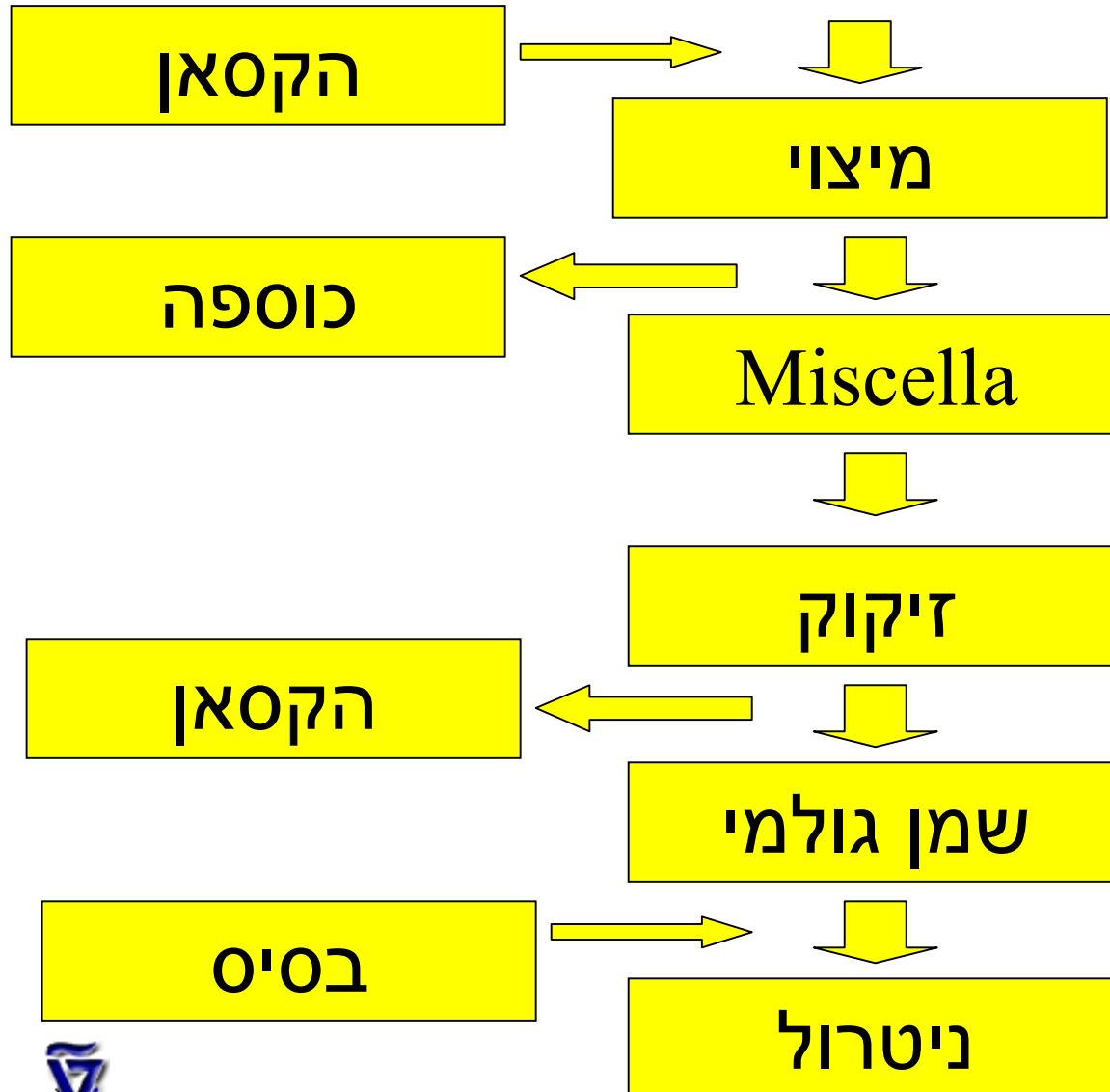
ייצור שמן מאכל



תהליכי כבישה, מיצוי, כבישה + מיצוי.



ייצור שמן מאכל





Edible oil processing

