

لیپیدهای بازساخته در صنعت غذا و تأثیرهای فراسودمندی آنها^۱

نگین سیف زاده و محمدعلی سحری^{۲،۳}

چکیده

لیپیدهای بازساخته، روغن‌ها و چربی‌های تغییر یافته برای هدف‌هایی ویژه کاربرد دارند و ویژگی‌های فیزیکی و تغذیه‌ای آن‌ها به علت تغییر در موقعیت یا نوع اسیدهای چرب تشکیل دهنده تری‌آسیل‌گلیسرول بهبود یافته است. ساختار این دسته از لیپیدها با ترکیب شدن با اسیدهای چرب جدید، بازسازی می‌شود. در لیپیدهای بازساخته، ویژگی‌های یگانه اسیدهای چرب تشکیل دهنده در کنار هم گردآوری شده‌اند تا کاربرد تغذیه‌ای، فناورانه یا دارویی محصول پایانی را در جهتی ویژه ارتقا بخشند. مهم‌ترین سازوکار به کار رفته در تهیه لیپیدهای بازساخته، فرایند استریفیه کردن داخلی است که می‌تواند شیمیایی یا آنزیمی باشد. چربی‌های بازساخته به سه روش شیمیایی، آنزیمی و ژنتیکی تهیه می‌شوند. در ساخت شیمیایی، کنترل توزیع اسیدهای چرب در موقعیت‌های ویژه بسیار کم است و واکنش به صورت تخصصی انجام نمی‌شود. ساخت آنزیمی در شرایط دمایی کمتری پیش می‌رود، واکنش‌های فرعی کمتری در آن اتفاق می‌افتد و فرآورده‌های جانبی کمتری تولید می‌شود. چربی‌های بازساخته کاربردهای گوناگون دارند مانند تولید چربی‌های کم‌کالری، بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی چربی‌ها از جمله پایداری اکسیداتیو، ساخت روغن‌های ویژه برای شاخه‌های مختلف صنعت مانند نانوائی، روغن سرخ کردنی و تولید جایگزین‌های چربی با ویژگی‌های تعریف شده مانند جایگزین کره کاکائو.

واژه‌های کلیدی: استریفیه کردن داخلی، ساخت آنزیمی، ساخت شیمیایی، لیپاز.

مقدمه

مهم‌ترین جزء در روغن‌ها و چربی‌ها، تری‌آسیل‌گلیسرول است که استر سه مولکول اسید چرب با گلیسرول است. ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و تغذیه‌ای روغن‌ها و چربی‌ها تا حد زیادی زیر تأثیر نوع اسیدهای چرب، نحوه توزیع آن‌ها و فضاشیمی^۴ تری‌آسیل‌گلیسرول‌ها قرار دارند (۸، ۱۶). به‌منظور بهتر کردن کاربردهای فناورانه و حفظ ویژگی‌های حسی چربی‌ها، دانشمندان دست به اصلاح چربی‌ها زدند. برای نمونه، تغییر دمای ذوب، مقدار چربی جامد یا فرم بلوری در تهیه مارگارین‌ها و شورتنینگ‌ها^۵ یا کاهش مقدار اسیدهای چرب چند غیراشباعی^۶ برای افزایش پایداری اکسیداتیو در روغن‌های سرخ کردنی موثرند. با اصلاح کردن لیپیدها، ویژگی‌های مطلوب چندین اسید چرب در یک مولکول تری‌گلیسرول جمع‌آوری

۱- تاریخ دریافت: ۹۷/۷/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۸/۲/۱۲

۲- نویسنده مسئول، پست الکترونیک: sahari@modares.ac.ir

۳- به ترتیب، دانش آموخته دکتری و استاد دانشگاه تربیت مدرس.

4. Stereochemistry

5. Margarine and shortening

6. Polyunsaturated fatty acids (PUFA)

می‌شوند و در نتیجه نقش چربی‌ها و روغن‌ها در سیستم غذایی و کاربردهای تغذیه‌ای و سلامتی‌بخش آن‌ها بهبود می‌یابد. مهم‌ترین روش‌ها در اصلاح چربی‌ها عبارت‌اند از: ۱- مخلوط کردن^۱ - ۲- جزء به جزء کردن^۲ - ۳- هیدروژنه کردن^۴ - استریفیه کردن داخلی (شیمیایی و آنزیمی) ۵- زمستانه کردن.

لیپیدهای بازساخته^۲، چربی‌ها و روغن‌های تهیه شده به صورت سفارشی^۴ هستند که ویژگی‌های فیزیکی و تغذیه‌ای آن‌ها به علت تغییر در موقعیت اسیدهای چرب یا نوع اسیدهای چرب تشکیل دهنده تری‌آسیل‌گلیسرول، بهبود یافته است (۱۰). در ساختار لیپیدهای بازساخته، ویژگی‌های یگانه اسیدهای چرب تشکیل دهنده مانند رفتار ذوب شدن، هضم و جذب و متابولیسم در کنار هم گردآوری شده‌اند تا کاربرد تغذیه‌ای، فناورانه یا دارویی محصول نهایی را در جهت ویژه ارتقا بخشند (۱۷). لیپیدهای بازساخته افزون بر نقش‌های موثر تغذیه‌ای و پزشکی، به عنوان غذایی فراسودمند^۵ عمل می‌کنند. در ساخت لیپیدهای بازساخته، برای تامین همزمان سودمندی‌های اسیدهای چرب بلندزنجیر در سرعتی آهسته‌تر و اسیدهای چرب متوسط‌زنجیر در سرعتی بالاتر، تغییرهایی در ساختار تری‌آسیل‌گلیسرول^۶ (TAG) اعمال می‌شود. در این نوع چربی‌ها، در واقع یک مولکول تری‌آسیل‌گلیسرول جدید تولید می‌شود (۱۸). برای تهیه لیپیدهای بازساخته، از واکنش‌های آنزیمی یا شیمیایی با سازوکارهایی مانند استریفیکاسیون مستقیم (تبادل استری)، اسیدولیز، الکلیز یا استریفیه کردن داخلی (ترانس استریفیکاسیون)، بسته به نوع پیش‌ماده^۷ در دسترس، می‌توان بهره‌گرفت (۳).

مهم‌ترین سازوکاری که در تهیه چربی‌های بازساخته به کار می‌رود استریفیه کردن داخلی است که می‌تواند شیمیایی (در حضور کاتالیست‌های شیمیایی) یا آنزیمی (در حضور آنزیم لیپاز) باشد (۴، ۵). در تولید اسیدهای چرب بازساخته، ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی، تغذیه‌ای و عملکرد مطلوب و مورد نظر، با تغییر ماهیت شیمیایی اسیدهای چرب و تشکیل ایزومر ترانس و غیرطبیعی همراه نیست. این موضوع با توجه به اثرهای نامطلوب مصرف اسیدهای چرب اشباع و ایزومرهای ترانس در تغییر وضعیت لیپوپروتئین‌های سرم و کاهش HDL^۸ و افزایش LDL^۹ که از مهم‌ترین علت‌های بروز بیماری‌های قلبی-عروقی و وقوع سکت‌های زودرس هستند، بسیار با اهمیت است. در حال حاضر، مهم‌ترین مشکل فنی در تولید صنعتی چربی‌های بازساخته، پایداری اکسیداتیو کمتر آن‌هاست. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که پایداری اکسیداتیو محصول بازساخته نهایی، در مقایسه با مواد اولیه و فراورده‌های مشابه حاصل از فرایندهای هیدروژنه کردن، کمتر است. این موضوع را می‌توان به حضور ترکیب‌های قطبی نسبت داد. محافظت از فرآورده را گاهی می‌شود با کاربرد بسته‌بندی‌های مناسب یا افزودن ضداکساینده‌ها افزایش داد (۱۴).

اسیدهای چرب موجود در ترکیب لیپیدهای بازساخته

در ساخت لیپیدهای بازساخته، اسیدهای چرب گوناگونی برای به بیشینه رساندن ویژگی‌های مطلوب محصول نهایی به کار می‌روند: ۱- اسیدهای چرب کوتاه‌زنجیر^{۱۰} که به دلیل طبیعت انحلال‌پذیری آن‌ها در آب و کوتاه‌بودن زنجیرهایشان، با سرعت زیادتری در معده یا بدن جذب می‌شوند. اسیدهای چرب کوتاه‌زنجیر، در مقایسه با سایر اسیدهای چرب، کالری کمتری آزاد می‌کنند (۱۸).

1. Blending	2. Fractionation	3. Structured lipids (SL)	4. Tailor-made
5. Functional food	6. Three acylglycerol	7. Substrate	8. High-density lipoprotein
9. Low-density lipoprotein		10. Short chain fatty acids (SCFA)	

۲- اسیدهای چرب متوسط زنجیر^۱ که در بدن به سرعت به گلوکز متابولیزه می‌شوند و تمایل کمی به ذخیره شدن دارند، زیرا به آسانی به عنوان تری آسیل گلیسرول استریفیه نمی‌شوند. اسیدهای چرب متوسط زنجیر ممکن است بتوانند در کنترل چاقی موثر باشند، اما می‌توانند کلسترول بد^۲ سرم خون را افزایش دهند. از این رو به نظر می‌رسد اسیدهای چرب متوسط زنجیر کاربردی‌ترین ماده‌ها در تهیه لیپیدهای بازساخته باشند (۲۲).

۳- اسیدهای چرب بلند زنجیر^۳ که با سرعت کمتری نسبت به کوتاه زنجیرها و متوسط زنجیرها متابولیزه و جذب می‌شوند (۱۹).

ساختار تری آسیل گلیسرول‌ها در چربی‌های بازساخته

بسته به نوع اسیدهای چرب شرکت کننده در ساختار تری آسیل گلیسرول و موقعیت آن‌ها روی گلیسرول، تری آسیل گلیسرول‌های بازساخته به سه دسته مونواسید، دی اسید و تری اسید تری گلیسرید دسته‌بندی می‌شوند.

- ❖ مونو اسید تری آسیل گلیسرول‌ها^۴ یا نوع AAA، ساده‌ترین دسته هستند که تنها از یک گونه اسید چرب ساخته شده‌اند.
- ❖ دی اسید تری آسیل گلیسرول‌ها^۵ که شامل دو دسته ABA و AAB هستند که نسبت به هم ایزومر مکانی‌اند. چربی بازساخته نوع متوسط، بلند، متوسط یا MLM که بیشترین کاربرد را دارد از دسته ABA دی اسید تری آسیل گلیسرول‌ها هستند. دسته AAB دارای کربن نامتقارن (کایرال) در موقعیت sn-2 است و بنابراین ایزومر نوری خواهد داشت.
- ❖ تری اسید تری آسیل گلیسرول‌ها^۶ یا دسته ABC که پیچیده‌ترین دسته است و سه گونه متفاوت اسید چرب در ساختار آن به کار رفته است. بسته به موقعیت، ۶ ایزومر مختلف برای این دسته از تری گلیسریدها وجود دارد (۱۲، ۱۹).

در بین تری آسیل گلیسرول‌های گوناگون، نوع MLM در بین چربی‌های بازساخته بیشترین نوع را دارد که در آن اسیدهای چرب متوسط زنجیر (MCFA) به موقعیت‌های sn-1,3 متصل‌اند و در موقعیت sn-2 یک اسید چرب بلند زنجیر (LCFA) قرار می‌گیرد. علاقه به تولید این نوع تری آسیل گلیسرول‌ها، به توانایی اسیدهای چرب متوسط زنجیر در آزادسازی سریع انرژی بر می‌گردد که می‌تواند برای هدف‌های ویژه پزشکی و تغذیه‌ای، برای بیماران استفاده شود که دچار بدی جذب چربی‌ها و جذب نشدن آن‌ها هستند (۲).

تولید چربی‌های بازساخته

همان گونه که پیشتر گفته شد، چربی‌های بازساخته بیشتر به سه روش اصلی تهیه می‌شوند: شیمیایی، آنزیمی، و ژنتیکی.

۱- ساخت شیمیایی

در ساخت شیمیایی چربی‌های بازساخته، کنترل توزیع اسیدهای چرب در موقعیت‌های ویژه بسیار کم است یا وجود ندارد و واکنش تخصصی نیست و تصادفی پیش می‌رود. این فرآیند به‌طور معمول شامل هیدرولیز مخلوطی از تری آسیل گلیسرول‌های متوسط زنجیر و تری آسیل گلیسرول‌های بلند زنجیر است که پس از مخلوط کردن تصادفی آن‌ها، با واکنش‌های تبادل استری^۷، بار دیگر در آن‌ها استریفیکاسیون روی می‌دهد. در نتیجه نبود فضاویژگی^۸، چیدمان مجدد تری آسیل گلیسرول‌ها تصادفی خواهد بود و در نتیجه در این روش تری آسیل گلیسرول‌های جامد نمی‌توانند در واکنش شرکت کرده و اسید چرب تبادل کنند. بنابراین، واکنش نیازمند دماهای بالاست. در این واکنش‌ها، فلزهای قلیایی به‌عنوان واکنش‌یار

1. Medium chain fatty acids (MCFA)
4. Mono-acid triglyceride
7. Ester interchange

2. LDL Cholesterol
5. Di-acid triglyceride
8. Stereo specificity

3. Long chain fatty acids (LCFA)
6. Tri-acid triglyceride

(کاتالیزر) عمل می‌کنند. استریفیه کردن داخلی شیمیایی ارزان است، در مقایسه با روش آنزیمی، به مدت زمان کمتری نیاز دارد و افزایش مقیاس آن آسان است. واکنش نیازمند دمای بالا و شرایط بدون آب است. افزون بر این، در تولید تری گلیسریدهای تصادفی مورد نظر، مجموعه‌ای از فراورده‌های جانبی و نامطلوب تولید می‌شود که ممکن است خارج کردن آن‌ها مشکل باشد (۷، ۲۱).

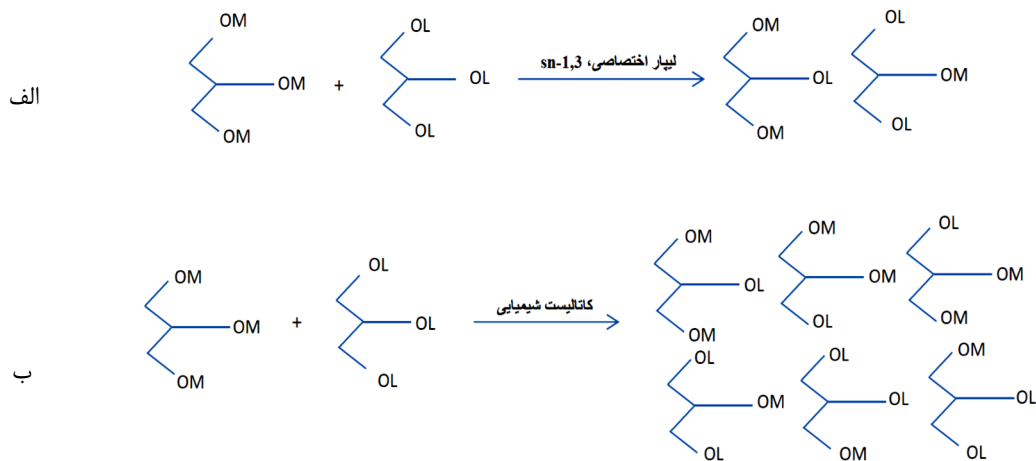
۲- ساخت آنزیمی

در روش آنزیمی، از لیپازهای تجاری با منشأ گیاهی، حیوانی یا میکروبی استفاده می‌شود. ساخت آنزیمی در دمای پایین‌تر روی می‌دهد و در آن واکنش‌های فرعی کمتری اتفاق می‌افتد و محصول جانبی کمتری تولید می‌شود (۶، ۱۰). مهم‌ترین ویژگی این نوع واکنش، مکان‌ویژگی^۱ آن است. برای نمونه، لیپاز ممکن است اسیدهای چرب موجود در موقعیت‌های sn-1 و sn-3 را هیدرولیز کند، اما اسید چرب موجود در موقعیت sn-2 را دست نخورده باقی گذارد. بنابراین، ساخت آنزیمی برای استریفیه کردن چربی‌ها و روغن‌هایی مناسب‌تر است که به دمای بالا حساس‌اند یا برای فراهم کردن ویژگی‌های فناورانه یا تغذیه‌ای ویژه به کار می‌روند (۱۹). لیپیدهای بازساخته می‌توانند به کمک لیپاز و در حلال آلی تولید شوند. در این حالت، پیش‌ماده محلول است و هیدرولیز به کمینه می‌رسد. نوع حلال آلی به طور چشم‌گیر بر جنبش^۲ واکنش و کارایی آنزیم موثر است (۵، ۸). به کمک لیپازها می‌توان چربی‌های بازساخته خالص تهیه کرد (شکل ۱-الف). درحالی که با بهره‌گیری از واکنش و کاتالیست شیمیایی مخلوطی از تری آسیل گلیسرول‌ها به دست خواهد آمد (شکل ۱-ب).

ساخت آنزیمی چربی‌های بازساخته به طور کلی با دو روش تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای انجام می‌شود.

۱- واکنش تک‌مرحله‌ای، شامل استریفیه کردن داخلی دو تری آسیل گلیسرول با استفاده از لیپاز اختصاصی sn1,3 یا اسیدولیز تری گلیسرید با دو نوع اسیدچرب یا استر آن‌ها با مقدار مساوی است (شکل ۲). واکنش بین یک استر (استر اسید چرب مانند تری آسیل گلیسرول) با یک اسید چرب را اسیدولیز می‌گویند. بازده ساخت چربی‌های بازساخته در واکنش استریفیه کردن داخلی مشابه استریفیه کردن داخلی شیمیایی است و مشکل اصلی عبارت است از جداسازی چربی‌های بازساخته به دست آمده از مخلوط تری آسیل گلیسرول‌های باقی‌مانده، اما در واکنش اسیدولیز تری آسیل گلیسرول با اسیدهای چرب، بازده تولید چربی‌های بازساخته بالاتر است و فراورده جانبی کمتری تولید می‌شود.

۲- در واکنش دومرحله‌ای، ابتدا تری گلیسرید خالص یا چربی طبیعی در روش الکلیز در برابر لیپاز اختصاصی sn1,3 قرار می‌گیرد. در هیدرولیز، ۲- مونوگلیسرید (2-MG) به دست می‌آید. ۲-مونوگلیسرید خالص باید به سرعت، برای نمونه به کمک کریستالیزاسیون، از محصول جدا شود. در مرحله دوم، 2-MG حاصل با اسیدهای چرب و به روش استریفیکاسیون واکنش می‌دهد و چربی‌های بازساخته مورد نظر ساخته می‌شود (شکل ۳). برای ساخت تری آسیل گلیسرول بازساخته با بازده زیاد، باید الکترولیز به مقدار کافی پیش رود و از انتقال گروه آسیل از موقعیت sn2 به موقعیت sn1,3 جلوگیری شود. بهره‌گیری از حامل تثبیت آنزیم، حلال آلی و شرایط واکنش می‌تواند بر مهاجرت گروه آسیل اثر بگذارد (۱، ۳). استفاده از حامل تثبیت آنزیم، حلال آلی و شرایط واکنش می‌تواند بر مهاجرت گروه آسیل اثر بگذارد (۱، ۳).

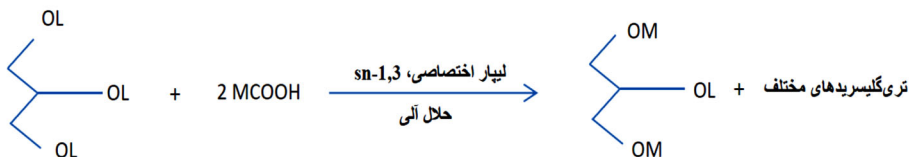


شکل ۱- مقایسه ساخت تری‌گلیسیریدهای بازساخته با: الف) لیپاز و ب) کاتالیست شیمیایی (۱).

L: اسیدچرب بلندزنجیر، M: اسیدچرب متوسطزنجیر.

۳- مهندسی ژنتیک چربی‌های گیاهی

در گذشته و به کمک روش‌های سنتی تولید، اصلاحاتی محدود در ترکیب اسیدهای چرب دانه‌های روغنی اجرا شده است. پژوهشگران از ویژگی‌ها و گوناگونی‌های طبیعی موجود در وارته‌های مختلف گیاه استفاده می‌کردند و ویژگی‌های مطلوب را انتقال می‌دادند. امروزه بسیاری از ژن‌های مرتبط با ساخت چربی گیاهان ذخیره‌ای جداسازی شده‌اند. کدهای ژنتیکی مربوط به ساخت پیوندهای دوگانه (غیراشباعیت)، طولانی‌تر کردن زنجیره کربنی، ساخت ایکوزاپنتائئات^۱ و ساخت ایزومرهای اسیدهای چرب که به طور معمول در منابع رایج روغن‌های خوراکی یافت نمی‌شوند، در دسترس هستند. مهندسان ژنتیک گیاهی امروزه تلاش می‌کنند تا اصول مورد استفاده در ساخت آنزیمی و شیمیایی لیپیدهای بازساخته سفارشی را در روش‌های مهندسی ژنتیک وارد کنند (۱۳).

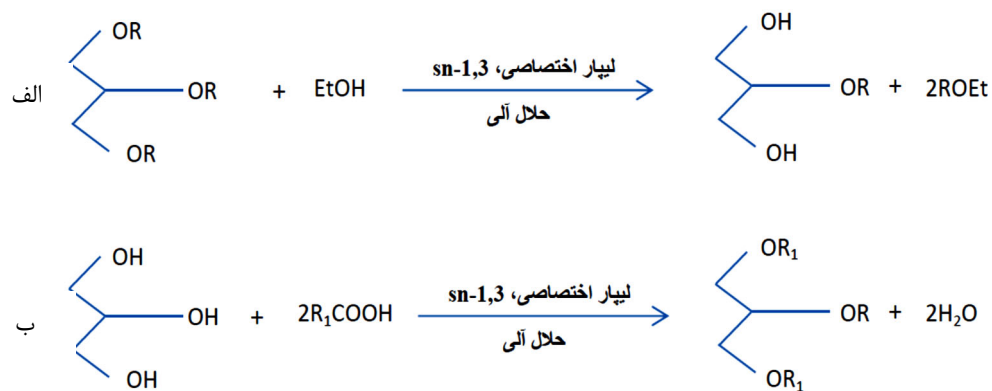


شکل ۲- روش تک‌مرحله در تولید چربی‌های بازساخته (اسیدولیز)، L: اسیدچرب بلندزنجیر، M: اسیدچرب

متوسطزنجیر (۱۱).

هدف پژوهشگران به وجود آوردن ویژگی‌های خاص در دانه‌های روغنی است. برای مثال، دانه‌های روغنی نواحی استوایی بیشتر تمایل به ذخیره‌سازی اسیدهای چرب غیر اشباع دارند و بنابراین روغن‌های مایع آن‌ها برای تهیه فرآورده‌هایی مانند شورتینگ‌ها و مارگارین مناسب نیستند. پالمیتیک اسید و استئاریک اسید، پیش‌ساز اسیدهای چرب غیراشباع هستند و بخش بیشتر از روغن دانه‌های نواحی استوایی را تشکیل می‌دهند. امروزه این گیاهان به صورتی مهندسی می‌شوند که اسیدهای چرب غیر اشباع کمتری داشته باشند و در آن‌ها پالمیتیک اسید و استئاریک اسید تجمع یابند (۱۸).

اسیدهای چرب چند غیر اشباعی اگر چه اثرهای بسیار مثبتی بر کلسترول سرم خون می‌گذارند، اما اگر حمایت آنتی‌اکسیدان‌ها را نداشته باشند، در مقابل اکسیداسیون به شدت حساس خواهند بود. به کمک مهندسی ژنتیک می‌توان ژن مقاومت را از گیاهی به گیاهان دارای روغن با اسیدهای چرب چند غیر اشباعی، مانند روغن بزرک، انتقال داد. حضور اسیدهای چرب ترانس در رژیم‌های غذایی، امروزه از نظر زیان‌هایی که برای سلامت انسان دارد بسیار مورد توجه مصرف‌کنندگان است. برخی پژوهش‌ها نشان داده‌اند که اسیدهای چرب ترانس به دلیل تاثیر بر افزایش LDL و کاهش HDL، در بروز بیماری‌های کرونری قلبی موثرند. اسیدهای چرب ترانس در فرایند هیدروژناسیون (به منظور ساخت چربی جامد از روغن‌های گیاهی برای تولید شورتینگ‌ها و مارگارین‌ها) تولید می‌شوند. بسیاری از شرکت‌ها علاقه‌مندند از دانه‌های روغنی دارای مقدار کافی اسیدهای چرب اشباع استفاده کنند، زیرا در این حالت نیاز به طی کردن فرایند هیدروژناسیون و در نتیجه تولید اسیدهای چرب ترانس از بین می‌رود (۱۳).



شکل ۳- روش دومرحله‌ای در تولید چربی‌های بازساخته (الف: اسیدولیز ب) استریفیکاسیون (۱).

با شناسایی و خالص‌سازی بسیاری از ژن‌های مرتبط با ساخت چربی در دانه‌های گیاهی، امکان تولید چربی‌های بازساخته به کمک مهندسی ژنتیک، آسان به نظر می‌رسد، اگر چه در عمل محدودیت‌هایی وجود دارد و اجرایی کردن راه‌های ویژه برای اصلاح چربی گیاهان ذخیره‌ای، هنوز مورد بررسی است. برای تولید دانه‌های اصلاح‌شده ژنتیکی، به تخصص در زمینه‌های گوناگون نیاز خواهد بود، تخصص‌هایی مانند فیزیولوژی گیاهی، آنزیمولوژی، زیست‌شناسی مولکولی، زیست‌شناسی یاخته‌ای انتقال ژن، اصل‌شناسی ماده و مهندسی گیاهی. مسائل اقتصادی و واکاوی ارزش مشروط و با میزان بازگشت سرمایه در کنار هزینه‌های توسعه، ریسک‌ها و خطرهای ممکن است حتی شروع این پروژه را با تردید مواجه کند. افزون بر این، دیدگاه جامعه نسبت به محصول مهندسی‌شده ژنتیکی و مسائل سیاسی و اجتماعی، از مهم‌ترین مانع‌های پیش روی مهندسی ژنتیک است. هزینه مواد اولیه و ظرفیت تولید از عامل‌هایی محسوب می‌شوند که تولید ژنتیکی چربی‌های بازساخته را در مقایسه با تولید شیمیایی یا آنزیمی محدود می‌کند (۱۸).

کاربردهای غذایی و دارویی لیپیدهای بازساخته

در تولید چربی‌های بازساخته هدف‌های گوناگون دنبال می‌شود که از آن میان می‌توان موردهای زیر را نام برد:

- ۱- کاهش مصرف اسیدهای چرب اشباع و کاهش ایزومرهای ترانس آن.
- ۲- افزایش مقدار اسیدهای چرب پلی‌انویک (چندغیر اشباعی) در رژیم غذایی شامل اسیدهای چرب ۳-n و ۶-n.

۳- کاهش کالری چربی‌ها و روغن‌ها.

۴- بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی چربی‌ها و روغن‌ها مانند پایداری اکسیداتیو، نقطه ذوب و نقطه انجماد مناسب.

۵- ساخت روغن‌ها و چربی‌های ویژه برای شاخه‌های مختلف صنعت (مانند نانوائی)، روغن قنادی و روغن سرخ کردنی، با پایداری بیشتر.

۶- تولید روغن و چربی‌هایی با ویژگی‌های سلامتی‌بخش و ارتقا یافته مانند تولید تری گلیسیریدها با غلظت بالای لینولئیک اسید جفت شده^۱.

۷- تولید جایگزین‌های چربی و روغن با ویژگی‌های تعریف شده فیزیکوشیمیایی (مانند جایگزین‌های کره کاکائو) و تغذیه‌ای (مانند جایگزین‌های شیر مادر) (۲۰، ۲۳).

در اینجا برخی از مهمترین کاربردهای چربی‌های بازساخته به عنوان ترکیب‌های فراسودمند توضیح داده شده است:

۱- غذای کودکان

در غذاهای ویژه مانند غذای کودک یا مکمل‌های تغذیه، چربی‌ها باید به گونه‌ای طراحی شوند که اسیدهای چرب اشباع شده در موقعیت sn-2 قرار گیرند، در نتیجه، مصرف کننده از خوردن این غذاها کالری بیشتری دریافت می‌کند. در شرایط ایده‌آل، جزء چربی در ترکیب غذاهای کودک باید حاوی اسیدهای چرب به همان مقدار و در همان جایگاهی باشد که در شیر انسان دیده می‌شود. شیر انسان حاوی ۲۰ تا ۳۰٪ پالمیتیک اسید است که ۳۳٪ آن در موقعیت sn-2 واقع شده است (۲۲). چربی موجود در اغلب فرمولاسیون‌های غذای کودک، ماهیت گیاهی دارد و تمایل به حفظ اسیدهای چرب غیراشباع در موقعیت sn-2 دارد. در صورت قرارگیری پالمیتیک اسید در موقعیت sn1,3 در شیر، لیپاز پانکراس در حین فرایند هضم اسیدهای چرب، موقعیت ۱ و ۳ را هیدرولیز می‌کند و پالمیتیک آزاد شده صابون کلسیم تولید خواهد کرد که به سختی حل پذیر است و باعث دفع کلسیم از بدن می‌شود (۱۷، ۲۴).

در واقع، چربی مشابه یا به اصطلاح چربی تقلیدی شیر مادر، چربی بازساخته‌ای است دارای پالمیتیک اسید در موقعیت sn-2 تری آسیل گلیسرول. در بسیاری از این چربی‌های بازساخته، از اسیدهای چرب غیراشباع بلندزنجیر^۲ به دلیل نقش پراهمیت آن‌ها در رشد کودک، استفاده می‌شود (۱۷).

۲- چربی‌های کم کالری^۳

با افزایش آگاهی مصرف کننده از خطرهای مصرف زیاد چربی، تلاش برای تولید چربی‌های کم کالری، یا جایگزین‌های چربی، افزایش یافت. در حال حاضر جایگزین‌های چربی بر پایه پروتئین و کربوهیدرات قابل جذب است، اما نمی‌توان آن‌ها را در برابر دمای بالا قرار داد. بنابراین جایگزین‌ها بر پایه چربی تنها گزینه برای کاربرد در پخت و پز و سرخ کردن‌های زیاد است که می‌تواند همه ویژگی‌های چربی طبیعی را تقلید کند. چربی‌های بازساخته کم کالری، به گونه‌ای طراحی می‌شوند که از سودمندی‌های جذب محدود اسیدهای چرب اشباع بلندزنجیر و کم کالری بودن اسیدهای چرب کوتاه‌زنجیر، در کنار هم بهره برند. بیشتر چربی‌های کم کالری یا جایگزین‌های چربی موجود در بازار، امروزه حاوی اسیدهای چربی هستند که به‌طور معمول در چربی‌ها و روغن‌های خوراکی وجود ندارند، اما ممکن است از نظر شیمیایی و عملکرد با چربی‌های طبیعی مشابه باشند. در نتیجه، چنین محصول‌هایی بدون اسیدهای چرب ضروری (EFA) خواهند بود (۳، ۱۰).

1. Conjugated linoleic acid (CLA) 2. Long-chain polyunsaturated fatty acids (LCPUFAs) 3. Reduced calorie fats

۳- چربی‌های پلاستیک برای کاربردهای غذایی

مارگارین، کره‌های اصلاح شده و شورتنینگ‌ها، پلاستیک هستند. به این معنا که در ظاهر جامدند و در برابر تنش‌های کوچک مقاومت می‌کنند، اما در برابر تنش‌های شدیدتر از حد آستانه (نقطه شکست) تسلیم می‌شوند و مانند مایع جریان می‌یابند.

اندازه بلورهای جامد و مایع از عامل‌های بسیار مهم در میزان سفتی پلاستیک‌هاست. اندازه بلورها و چندشکلی آن‌ها (پلی‌مورفی) نیز از عامل‌های دیگر است (۱۳). تولید کنندگان برای تولید مارگارین به نوعی چربی نیاز دارند که در یخچال جامد باشد، اما پس از خروج از آن به راحتی پخش و در دهان آب شود. گسترش پذیری^۱ مارگارین‌ها در دمای یخچال بسته به میزان چربی جامد آن‌ها در دماهای ۲ و ۱۰ درجه سلسیوس دارد.

استریفیه کردن داخلی در تولید چربی‌های پلاستیک و جایگزین‌های روغن برای استفاده در مارگارین‌ها و شورتنینگ‌ها مؤثر خواهد بود زیرا ویژگی‌های شیمیایی چربی اولیه و ویژگی‌های ذاتی اسید چرب بدون تغییر می‌ماند. افزون بر آن، سطح غیر اشباعیت اسیدهای چرب ثابت می‌ماند و ایزومریزاسیون سیس به ایجاد ترانس نیز رخ نمی‌دهد. زمانی که اسیدهای چرب متوسط‌زنجیر و کوتاه‌زنجیر با اسیدهای چرب بلندزنجیر ترکیب می‌شوند، تری‌آسیل‌گلیسرول‌هایی با گسترش‌پذیری مطلوب و پایداری دمایی خوب تولید می‌شوند (۹) (جدول ۱).

جدول ۱- چربی‌های بازساخته پلاستیک با روش‌های شیمیایی، آنزیمی یا مهندسی ژنتیک (۹)

لیپید بازساخته	روش تولید	کاربرد غذایی
استئاریک اسید و روغن کانولا	مهندسی ژنتیک/ اسیدولیز/ آنزیمی با یک لیپاز غیر تخصصی	تولید مارگارین بدون ترانس
روغن سویا با پالمیتیک اسید بالا	مهندسی ژنتیک	تولید مارگارین بدون ترانس
پالم استئارین و روغن آفتابگردان	ترانس استریفیکاسیون آنزیمی	بهبود ویژگی‌های ذوب در شورتنینگ‌ها، مارگارین‌ها و دیگر چربی‌های خوراکی
استئاریک اسید و تری‌اولئین	اسیدولیز و استریفیه کردن داخلی	تولید مارگارین بدون ترانس
کره و روغن کانولا	استریفیه کردن داخلی شیمیایی	بهبود ویژگی پخش‌شدن کره در دمای پایین
تری‌اولئین و تری‌پالمیتین	استریفیه کردن داخلی آنزیمی	بهبود عملکرد چربی‌ها در صنایع لبنی

۴- جایگزین‌های کره کائو

بی‌شکلی بلورهای کره کائو تا حد زیادی بر ویژگی‌های فیزیکی شکلات تاثیر دارد، از جمله بر ویژگی‌های شیشه‌ای^۲، مقاومت دمایی، سرعت ذوب شدگی در دهان و مقاومت به شکوفه‌زدن^۳ (۱۵). دسترسی مشکل به کره کائو که بر هزینه آن نیز تاثیر می‌گذارد، انگیزه پژوهش‌های فراوان برای تولید جایگزین‌های آن در شکلات و پوشش دهنده‌های قنادی است. به صورت طبیعی، چربی‌ای که از نظر ویژگی‌های فیزیکی مشابه کره کائو باشد، وجود ندارد و همه جایگزین‌ها با مخلوط کردن یا اصلاح چربی‌ها به دست می‌آیند. وقتی از فرآیندهای آنزیمی به منظور تولید جایگزین‌های کره کائو استفاده می‌شود، عامل‌های گوناگون را باید در نظر گرفت. برای به‌دست‌آوردن رفتار مشابه کره کائو در دهان، جایگزین‌ها باید رفتار ذوبی مشابه از خود نشان دهند. چربی جایگزین در ترکیب با کره کائو، نباید در کریستالیزاسیون کره کائو به هنگام آمایش

حرارتی^۱ اختلال ایجاد کند. بلورهای β ، از نوع بی‌شکل، در صنعت قنادی مطلوب محسوب می‌شوند. رایج‌ترین معادل‌های کره کاکائو تا امروز عبارت‌اند از: روغن پالم، جزه‌های جدا شده از پالم، کره درخت شی و کره کوکوم (۱۸). مخلوط‌های تجاری نیز وجود دارند. وقتی این منابع چربی طبیعی به کمک لیپازهای اختصاصی sn-1 و sn-2 و با پالمیتیک اسید و استئاریک اسید ترکیب می‌شوند، امکان تولید چربی مشابه کره کاکائو، که در آن موقعیت اسیدهای چرب مشابه کره کاکائو باشد، وجود دارد.

۵- روغن‌های پخت و پز

از چربی‌های گوناگون برای محصول‌های نانوائی مانند نان، بیسکویت، شیرینی و کیک، استفاده می‌شود. صرف‌نظر از نوع محصول، شورتنینگ‌ها و کره (یا مارگارین) دو دسته اصلی و معمول در پخت و پز هستند. نقش‌های عملکردی چربی‌های پخت و پز، چند منظوره و بسیار پیچیده‌اند. به طور ویژه، چربی بازساخته استحکام شبکه پروتئین (گلوتن) و نشاسته را در خمیر افزایش می‌دهد و بافتی منسجم و یکنواخت در محصول تولید می‌کند. چربی بازساخته لایه‌ای نازک و روان روی ذره‌های جامد کوچک در توده نانوائی فراهم می‌کند که نتیجه آن ایجاد نرمی و طراوت طولانی‌مدت در محصول نهایی است. افزون بر این، بهره‌گیری از چربی بازساخته در خمیر موجب یکپارچگی و تثبیت حباب‌های هوا می‌شود که به تولید محصولی با حجم مورد نظر، تردی خوب و ساختار یکنواخت کمک می‌کند. از مهم‌ترین اثرهای لیپیدهای بازساخته در پخت و پز می‌توان به این موارد اشاره کرد: الف- روانکاری (ایجاد بافت نرم)، ب- هوادهی (ایجاد حجم مطلوب و ساختار یکنواخت)، پ- حفظ نرمی و افزایش عمر نگهداری و ت- امولسیون‌کنندگی و حفظ رطوبت (جلوگیری از خشک و بیات شدن محصول) (۴، ۲۲).

تولید تجاری چربی‌های بازساخته

امروزه استفاده از چربی‌های بازساخته در تولید محصول‌های تجاری در حال گسترش است. بیشترین تولید تجاری چربی‌های بازساخته در نمونه‌های جایگزین چربی با کالری کمتر دیده می‌شود. از این دسته می‌توان کاپرین، سالاتریم و اولسترا را مثال زد که دارای بالاترین میزان تولید سالیانه در بین چربی‌های بازساخته هستند. کاپرین و سالاتریم ساختاری مانند چربی‌های حقیقی دارند، اما کالری کمتری تولید می‌کنند (۱۸).

کاپرین حاوی اسیدهای چرب بسیار بلندزنجیر (بهنیک اسید) و قسمتی اسیدهای چرب متوسط زنجیر (کاپریک اسید و کاپریک اسید) است. این نوع اسیدهای چرب اشباع به‌ندرت در بدن جذب می‌شوند. کاپرین تنها حاوی ۵ کیلوکالری انرژی در هر گرم است. تولید انحصاری کاپرین متعلق به یک شرکت آمریکایی^۲ است و بیشتر به عنوان جایگزین کره کاکائو در شیرینی‌ها استفاده می‌شود (۲۲).

سالاتریم، که متشکل از تری‌آسیل گلیسیریدهای کوتاه‌زنجیر و بلندزنجیر است، از اسیدهای چربی مانند استئاریک اسید، پالمیتیک اسید و استیک اسید تشکیل شده است. برای تولید سالاتریم، به طور معمول از روغن‌های سویا و کانولا استفاده می‌شود. از سالاتریم برای کاهش چربی در فرآورده‌های نانوائی، قنادی و لبنی استفاده می‌شود (۹، ۲۲).

اولسترا دارای ویژگی‌های ارگانولپتیک و حرارتی مشابه با همین ویژگی‌های چربی است، اما بر اثر لیپاز معده و پانکراس تجزیه نمی‌شود و از آنجا که مولکولی است بسیار بلند، در لوله گوارشی جذب نمی‌شود و بنابراین ایجاد کالری نمی‌کند. در ساختار اولسترا، به جای گلیسرول یک مولکول قندی بزرگ تر و به جای سه مولکول اسید چرب، شش تا هشت مولکول اسید

چرب وجود دارند. شرکت‌های تجاری از اولسترا، به‌جای چربی، در طیف وسیعی از مواد غذایی و از جمله در روغن‌ها، بستنی، سس سالاد و پنیر استفاده می‌کنند. اولسترا بر جذب ویتامین‌های حل‌پذیر در چربی تأثیر منفی می‌گذارند؛ غذاهایی که با اولسترا تهیه می‌شوند، باید با این ویتامین‌ها غنی‌سازی شوند (۱۸، ۱۱). در جدول ۲، نمونه‌هایی از انواع تجاری لیپیدهای بازساخته آورده شده اند که امروزه در صنعت از آن‌ها استفاده می‌شود.

جدول ۲- چند نمونه چربی بازساخته تجاری و کاربرد آن‌ها (۲).

نام تجاری	اسیدهای چرب	کاربرد	کمپانی تولید کننده
Caprenin	22:0 (40- و 10:0 (43-45%) ، 8:0 ، 54%)	پوشش‌های قنادی و اجزای شیرینی‌ها و بارها	Procter & Gamble
Salatrim/Benefa	4:0 (بسته به کاربرد، مقدار می تواند متغیر باشد)	پوشش شکلات‌های طعم‌دار، فراورده‌های لبنی، دسرها	Danisco
Captex	8:0، 10:0، 18:2n-6 حاوی یا 18:2n-6 و 12:0، 8:0، 10:0	الف- کاربردهای پزشکی و درمانی ب- استفاده در صنعت لوازم آرایشی	Abitec Corp.
Neobee	LCFA (n-6 and n-3) و 10:0، 8:0 (بسته به نوع محصول، مقدار می تواند متفاوت باشد)	داروسازی، تهیه نوشیدنی‌ها با ویژگی‌های تغذیه‌ای یا دارویی، اسنک بارها	Stepan Company
Impact	روغن با لوریک اسید بالا (تصادفی) و روغن با لینولئیک اسید بالا	کاربرد دارویی برای بیماران دارای تروما، سرطان، خونریزی و جراحی	Novartis Nutrition
Laurical*	۴۰٪ اسیدچرب 12:0 و بقیه 18:1n-9، 18:3n-3 و 18:2n-6	پوشش‌های قنادی، سفیدکننده‌های قهوه، تاپینگ‌های زده شده و چربی‌های پرکننده	Calgene Inc.
Structolipid	پروفایل اسید چرب و درصد آن‌ها: 8:0، 27؛ 10:0، 10؛ 16:0، 7؛ 18:0، 3؛ 18:1n-9، 13؛ 18:2n-6، 33؛ 18:3n-3، 5	امولسیون چربی برای تغذیه داخل وریدی، منبع سریع انرژی برای بیماران	Fresenius Kabi, Parenteral Nutrition
Healthy oil	۱۵ تا ۲۰٪ اسیدهای چرب متوسط زنجیر و بقیه از اسیدهای چرب روغن دانه کتان	روغن سالاد، روغن پخت و پز و کاربردهای عملگرای دیگر	Nisshin Oillio

منابع

- Adamczak, M. 2004. The application of lipases in modifying the composition, structure and properties of lipids-a review. Polish J. Food Nutr. Sci. 13:3-10.
- Akoh, C.C. and L.N. Yee. 1997. Enzymatic synthesis of position-specific low-calorie structured lipids. J. Amer. Oil Chem. Soc. 74:1409-1413. doi: 10.1007/s11746-997-0245-3
- da Silva, R.C., D.F. Soares, M.B. Lourenço, F.A.S.M. Soares, K.G. da Silva, M. Inês, A. Gonçalves and L.A. Gioielli. 2010. Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. LWT - Food Sci. Technol. 43:752-758.
- Debnath, S., R. Ravi and B.R. Lokesh. 2011. Optimisation of lipase-catalysed interesterification reaction for modulating rheological and heat transfer properties of frying oil. Food Chem. 129:1444-1452.
- Dobarganes, M.C., G. Marquez-Ruiz and M.C. Perez-Camino. 1993. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus* L.) oils. J. Agr. Food Chem.

41:678-681.

6. Farfán, M., M.J. Villalón, M.E. Ortiz, S. Nieto and P. Bouchon. 2013. The effect of interesterification on the bioavailability of fatty acids in structured lipids. *Food Chem.* 139:571-577. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.01.024>
7. Foglia, T.A., K. Petruso and S.H. Fearheller. 1993. Enzymatic interesterification of tallow-sunflower oil mixtures. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 70: 281-285. doi: 10.1007/BF02545309
8. Guillén, M.D., M.L. Ibargoitia and P. Sopelana. 2016. Margarine: composition and analysis. In *Encyclopedia of Food and Health*, 646-653. Oxford: Academic Press.
9. Han, L., Z. Xu, J. Huang, Z. Meng, Y. Liu and X. Wang. 2011. Enzymatically catalyzed synthesis of low-calorie structured lipid in a solvent-free system: optimization by response surface methodology. *J. Agr. Food Chem.* 59:12635-12642. doi: 10.1021/jf2029658
10. Huang, K.H. and C.C. Akoh. 1996. Enzymatic synthesis of structured lipids: Transesterification of triolein and caprylic acid ethyl ester. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 73:245-250. doi: 10.1007/BF02523903
11. Iwasaki, Y. and T. Yamane. 2004. Enzymatic synthesis of structured lipids. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 90:151-171.
12. Johnson, L.A. 1998. Recovery, refining, converting, and stabilizing edible fats and oils. In: Akoh C.C. and Min D.B., (Eds.). *Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. New York, Marcel Dekker, USA, pp. 181-228.
13. Lee, Ki-Teak and Casimir Akoh 2009. Structured lipids: Synthesis and applications. *Food Reviews International.* 14(1): 17-34. doi: 10.1080/87559129809541148
14. Li, Y., J. Zhao, X. Xie, Z. Zhang, N. Zhang and Y. Wang. 2018. A low trans margarine fat analog to beef tallow for healthier formulations: Optimization of enzymatic interesterification using soybean oil and fully hydrogenated palm oil. *Food Chem.* 255:405-413.
15. Loisel, C., G. Lecq, G. Keller and M. Ollivon. 1998. Dynamic Crystallization of Dark Chocolate as Affected by Temperature and Lipid Additives. *J. Food Sci.* 63:73-79. doi: doi:10.1111/j.1365-2621.1998.tb15679.x
16. Macrae, A.R. 1985. Enzyme-catalysed modification of oils and fats. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biol. Sci.* 310:227-233.
17. Nagachinta, S. and C.C. Akoh. 2013. Synthesis of structured lipid enriched with omega fatty acids and sn-2 Palmitic Acid by Enzymatic Esterification and Its Incorporation in Powdered Infant formula. *J. Agr. Food Chem.* 61:4455-4463. doi: 10.1021/jf400634w
18. Osborn, H.T. and C.C. Akoh. 2002. Structured lipids-Novel fats with medical, nutraceutical, and food applications. *Comprehen. Rev. Food Sci. Food Safety* 1:110-120. doi: doi:10.1111/j.1541-4337.2002.tb00010.x
19. Timms, R.E. 1985. Physical properties of oils and mixtures of oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 62:241-249. doi: 10.1007/BF02541385
20. Willis, W.M., R.W. Lencki and A.G. Marangoni. 1998. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 38: 639-674.
21. Xu, X., L.B. Fomuso and C.C. Akoh. 2000. Synthesis of structured triacylglycerols by lipase-catalyzed acidolysis in a packed bed bioreactor. *J. Agr. Food Chem.* 48:3-10.
22. Zam, W. 2015. Structured lipids: methods of production, commercial products and nutraceutical characteristics. *Prog. Nut.* 17:198-213.
23. Zou, L. and C.C. Akoh. 2013. Characterisation and optimisation of physical and oxidative stability of structured lipid-based infant formula emulsion: Effects of emulsifiers and biopolymer thickeners. *Food Chem.* 141:2486-2494. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.029>
24. Zou, L. and C.C. Akoh. 2015. Oxidative stability of structured lipid-based infant formula emulsion: Effect of antioxidants. *Food Chem.* 178:1-9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.073>

Structured Lipids in Food Industry and their Functional Effects

N. Seifzadeh and M.A. Sahari^{1,2}

Structured lipids are oils and fats whose physical and nutritional properties are modified by changes in the position or type of triglyceride-containing fatty acids. In structured lipids the unique characteristics of the fatty acids combine to enhance the nutritional, technological or medicinal value of the final product. The most important mechanism used in the synthesis of structured lipids is inter-esterification, which can be applied chemically or enzymatically. Structured lipids are produced by chemical, enzymatic or genetic method. In chemical synthesis, the control of the distribution of fatty acids in specific positions is very difficult and the reaction is not specific. The enzyme syntheses are carried out under lower temperature conditions and fewer sub-reactions and byproducts are produced. Structured lipids have a variety of applications such as producing low-calorie fats, modifying the physicochemical properties of fats such as oxidative stability, producing specific oils for different industrial applications such as bakery, frying oil and producing fat substitutes with defined characteristics such as cocoa butter alternatives.

Key words: Chemical and enzymatic syntheses, Inter-esterification, Lipase, Structured lipids.

1. Corresponding author, Email: sahari@madares.ac.ir

2. Graduated Ph.D. Student and Professor of Tarbiat Modares University, respectively.