

## الطرق الطبيعية لتعيين التركيب الكيماوى للبييدات

Non - Chromatographic Methods for chemical structure of lipids

### أ - الطرق الضوئية (المرئية - فوق البنفسجية - والفلورة)

Ultraviolet, visible and fluorescence spectroscopy of lipids

تشمل الطرق الاسبكتروفوتومترية spectrophotometer على نوعين : امتصاص وقلوره . وقياس المادة المختبره يجب إذابتها فى مذيب لا يمتص فى مدى الطول الموجى المطلوب القياس عليه . ويدل الاصطلاح لطيف الامتصاص absorption spectrum على نسب من الضوء الساقط والمنتص عند كل طول موجى معين وعند تركيز معين . أما طيف الفلوره فهو ينتج من الجزينات التى تمتص طاقة تبعث جزء منها بشعاع أطول من الطول الموجى الممتص ، وتعتمد خصائص طيف الامتصاص على الطول الموجى وكثافة الامتصاص ، تستخدم هذه المقاييس فى التحليل الطيفى الكمى والوصفى لتحديد نوع وتركيز الجزينات الموجودة .

#### تعريفات Definitions

طول الموجة Wavelength

هى المسافة بين إرتفاعين أو إنخفاضين متتاليين لموجة الاشعاع وتحدد بالنانومتر (nm,  $10^{-9}$  m) وتميز العين البشرية فقط نطاق ضيق من الطيف يقع ما بين ٤٠٠ - ٨٠٠ نانومتر .

#### النفاذية (T) Transmittance .

هى النسبة ما بين الضوء النافذ (I) من محلول ما الى الضوء الساقط (I<sub>0</sub>) على المحلول

$$T = I / I_0$$

#### النسبة المئوية للنفاذية (%T)

هى حاصل ضرب النفاذية فى ١٠٠ .

## الامتصاص (Absorbance (A)

$$A = \log_{10} I_0/I$$

$$A = \log I_0/I$$

## قانون Beer - Lambert

يبين العلاقة ما بين الامتصاص والتركيز وطول الخلية Path length الذي يوضع فيه

$$A = a b c$$

حيث أن Absorptivity = a وهي ثابت وخاص للمركبات (معامل الامتصاص) ولا يعتمد

على التغير في التركيز .

$$b = \text{طول الخلية ( سم )}$$

$$c = \text{التركيز ( جرامات / لتر )}$$

## معامل الامتصاص الجزئي Molar absorptivity

$$E = A / bc$$

$$K = A / bc$$

ويكون التركيز = مولات / لتر

## الكروموفور Chromophore

هي ذرة أو مجموعة من الذرات في جزيء ما مسئولة عن الامتصاص الضوئي في منطقة

أو تحدث لون .

## الإكسوكروم Auxochrome

هي ذرة أو مجموعة من الذرات تزيد كلا من طول الموجه وكثافة الامتصاص للكروموفور

عندما تتصل مباشرة مع الكروموفور وهي لا تمتص الضوء .

Bathochromic effect

هي انتقال الامتصاص من طول موجه قصيرة الى طويلة .

Hypsochromic effect

هي إنتقال الامتصاص من طول موجه طويله الى قصيره .

Hyperchromic effect

يعتدل زيادة في الامتصاص عند طول موجي معين .

## الانتقالات الإلكترونية ومصدر الامتصاص الضوئى :

تؤثر أشعة U.V. والمرئية على المدارات الخارجية لالكترونات المشتركة فى الروابط الجزيئية، ويعتمد الطول الموجى وكثافة الامتصاص على الانتقالات الالكترونية المختلفة فى أنواع الروابط الكيميائية للجزء - والاشعة ذات طاقة عالية لها طول موجى من ١٢٠ - ١٤٠ nm وهى مطلوبة لتتهيح الكترونات فى الروابط الفردية C - C للهيدروكربونات المشبعة وتعتمد شدة الامتصاص على الانتقال من  $\delta \leftarrow \delta^*$  تنتقل الكترونات  $\pi$  فى ذرة الكربون المرتبط بروابط زوجيه وثلاثية من  $\pi^* \rightarrow \pi$  وينتج امتصاص قوى يعرف باسم E-band ويحدث هذا الانتقال على طول موجى أطول من انتقال  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  لان الكترونات  $\pi$  اقل فى قوة الرابطة وتحتاج لطاقة أقل للانتقال وتمتص المركبات عديدة الروابط الزوجية المفصولة بمجموعة ميثيلين (-CH<sub>2</sub>-) واحده على الأقل على نفس الطول الموجى للرابطة الزوجية الواحدة ولكن تزداد شدة الامتصاص تقريبا تبعا لعدد الروابط الزوجية، وفى حالة وجود الروابط الزوجية فى الوضع التبادل conjugated تخفض الطاقة المطلوبة لانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  معطيا K. band بزيادة الطول الموجى الذى يحدث عنده الامتصاص K.band بزيادة التبادل conjugation وانه بزيادة التبادل يزداد الامتصاص وتتغير قيم الامتصاص بحيث تحدث زيادة إضافية Additive values باضافة روابط زوجيه وهذا يؤدى الى رفع معامل الامتصاص الجزئى ( اكثر من ١٠٠٠٠٠٠ ) .

وفى حالة الكترونات n الغير مرتبطه للذره الغير متجانسه مثل الاكسوجين مجاورة

لمجموعة تحتوى على الكترونات  $\pi$  مثل  $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$  و  $\text{C}=\text{O}$  فانه يحدث انتقال من نوع  $n \leftarrow \pi^*$  معطيا امتصاص ضعيف جدا R. band على طول موجى اعلى من ٢٠٠ nm بالاضافة الى وجود امتصاص على يرجع إلى الانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  وتعطى المجاميع الاكسوكرومية المحتوية على ذرات مثل الاكسوجين - النتروجين - الكبريت أو هالوجين امتصاص ضعيف نتيجة للانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  ويحدث عادة على طول موجى قصير وعندما تكون هذه الذرات مثل OH متبادله مع مجموعة تحتوى على الكترونات  $\pi$  فانه يحدث امتصاص عال نتيجة للانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  عادة على طول موجى طويل .

وبمعرفة موضع وكثافة الامتصاص فيمكن إستنتاج نوع الانتقال الالكتروني الحادث وبالتالي طبيعة التركيبات الجزيئية الموجودة فمثلا :

يرجع عادة الامتصاص القوى اعلى من ٢٠٠ nm الى انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  للمجاميع المتبادله ويرجع الامتصاص المولى الضعيف اقل من ١٠٠٠٠٠ الى الانتقالات  $n \rightarrow \sigma^*$  ،  $n \rightarrow \pi^*$  .

تظهر البيانات في الجداول ٢٥ ، ٢٦ معاملات الامتصاص الجزيئية للبيدات ويلاحظ زيادة الطول الموجي لأعلى الامتصاص بزيادة عدد الروابط الزوجية المتبادلة .

## جدول رقم (٢٥)

## قيم الامتصاص للكروموفورات الغير المتبادلة

Group	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	Reference
Saturated hydrocarbon —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —	122-135	Intense	
Monoenes —CH=CH—			
Cis	183-184	12,850-13,800	4, 5, 6
Trans	186-189	11,200-11,900	
In steroids	200-210	1,000-4,500	7
1,4-Polyenes —(CH=CH—CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —			
n = 2 cis	190	18,750	4, 5, 6
n = 2 trans	192	16,050	
n = 3 cis	192	25,150	
n = 4 cis	193	31,800	
n = 5 cis	193	37,400	
n = 6 cis	194	43,600	
Isolated diene —CH=CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —CH=CH— n > 1	184	25,000-28,000	4
Alkyne —C≡C—	{180-196 223-225	{2,000-9,500 160-500	
Hydroxyl   CH—OH	180-185	150-500	8
Ketone   C=O	{265-285 189-200	{30 900-2,000	8, 9
Aldehyde O    —C   H	{280-300 190	{15 50	9
Carboxyl —COOH			
Saturated chains, C <sub>1</sub> -C <sub>14</sub> ,	204-212	60'	5, 6, 7, 9
Methyl esters	± 2 of the acid	...	

جدول رقم (٢٦)

قيم الامتصاص للكروموفورات المتبادلة

Group	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	Reference
<b>1,3-Polyenes</b>			
—(CH=CH) <sub>n</sub> —			
<b>Dienes, n = 2</b>			
Trans, trans	231	33,000–35,000	
Cis, trans	232–235	24,600–28,700	7, 10, 11
<b>Trienes, n = 3</b>			
Trans, trans, trans	259	47,000	7, 10, 12
	268	61,000	
	279	49,000	
Cis, cis, cis	262	36,200	
	271	47,000–48,000	
Trans, trans, cis	281–283	37,000–38,000	
Cis, cis, trans	265	...	
	275	47,800	
	387	...	
<b>Tetraenes, n = 4</b>			
All trans	288	56,400	7, 10
	301	87,100	
	315	77,900	
Cis and trans	292	50,000–53,000	
	305–306	76,000–78,000	
	319–321	66,000–69,200	
Pentaene, n = 5	315	...	7, 10, 13
	328	...	
	346	...	
Hexaene, n = 6	333	...	7, 10, 13
	353	...	
	374	...	
Octaene, n = 8	396	157,000	
Nonaene, n = 9	469	160,000	
<b>1,3-Poly-yenes</b>			
—(C≡C) <sub>n</sub> —			
Di-yne, n = 2	227	370	7, 10
	238	344	
	253	120	
Poly-yenes, n = 3–6	200–280	130,000–450,000	14
	300–390	100,000–200,000	
trans-Ene-yenes	229	16,200	7, 10, 15, 16
trans-Ene-diyne	216, 240, 255	...	16
	269	24,000	
	284	...	
Monoene-one	231–263	6,000–18,000	7
	300–312	100–120	
Diene-one	277–314	7,600–26,300	7
Monoene-dione	252–270	5,000–11,400	7
2-Enoic acid	210–215	13,200	5, 7, 10
2,4-Dienoic acid	260	25,800	7, 10

## الطرق Methods

تستخدم خلايا Cells أو Cuvettes عادة لمطول الامتصاص لها قطر ١ سم<sup>٢</sup> وذات غطاء لمنع تبخر المذيب ويتطلب حوالي ٣ سم<sup>٣</sup> المحلول ، تصنع عادة الخلايا من الكوارتز لتقدير الامتصاص في منطقة الاشعة U.V. اما الخلايا المصنوعة من الزجاج يمكن إستخدامها عند تقدير الامتصاص في منطقة الطيف المرئي .

يجب الا تمتص المذيبات في نفس الحدود الطيفية لليبيدات ولذلك يتطلب عادة مذيبات عالية النقاوة . ويوجد أنواع من المذيبات للتحليل الطيفي مخصوصة تجاريا وتستخدم المذيبات التالية هيدروكربونات مشبعة مثل هكسان ، هيبتان heptane ، أيزو أوكتان Isooctane سيكلوهكسان ، كحولات ، إيثيرات ، أسيتونتريل ، ١.٤ داي اكسان عند تقدير الامتصاص على طول موجي أقل من ٢٢٠ nm.

ويلاحظ أن إختلاف قطبيه المذيبات يؤثر على شدة الامتصاص ولذلك يجب ذكر إسم المذيب المستخدم عند تقدير الامتصاص وعموما المذيبات غير القطبية مثل الهيدروكربونات لها تداخل قليل جدا مع المواد المذابة وتسبب أقل تغير في التركيب الدقيق في التقدير الطيفي عند المقارنة بالمذيبات القطبية مثل الكحولات .

والجدير بالذكر ان الاكسجين في الهواء يتداخل في التحليل الضوئي الطيفي عند طول موجي اقل من ١٩٥ nm ولذلك توجد بعض الاجهزة يكون جوها غني بالنتروجين ليحدث إمتصاص عند طول موجي ١٨٠ nm وللحصول على امتصاص للطيف على طول موجي اقصر يجب تزويد الجهاز بمضخة تفريغ لازالة الهواء .

## التطبيقات Applications

أمكن التعرف على الاحماض الثلاثية المتبادلة conjugated triene في النباتات خلال امتصاصهم الطيفي القوي ، كذلك الاحماض المحتوية على مجاميع أسيتلينية acetylenic وبعض الاحيان متبادلة مع روابط ايثيلينية .

أجريت دراسة الامتصاص الطيفي على متشابهات الاحماض trans, cis المحتوية على روابط زوجيه وثلاثيه عديده متبادله poly - yne, polyene ويوجد العديد من الأبحاث التي تبين الاطوال الموجيه التي يحدث عندها أقصى امتصاص U.V. maxima بالاضافة الى معامل الامتصاص المولى له .

تحدث الاكسدة الذاتية للبييدات التى بها روابط زوجية عديدة polyene غير متبادله تغير فى النظام غير المشبع حيث يتحول إلى النظام المتبادل وبالتالي تعطى الليبيدات المؤكسدة امتصاص على طول موجى 230 nm .

يمكن تحديد كميات الدهون فى مخاليط بواسطة قياس الامتصاص المولى للمجاميع الكروموفورية chromophoric مثل المونة فى الجداول (٢٥ ، ٢٦) وعادة تكون حساسية التقدير عالية عندما تختار المجموعات الكروموفورية التى تمتاز بمعامل امتصاص كبير وقياس التركيزات المنخفضة جدا ( أقل من ملجم / سم<sup>٢</sup> ) يدل على أنه توجد علاقة طردية ما بين التركيز والامتصاص .

ويرجع الانحراف عن الداله الخطيه الى عوامل تختص بالأجهزة ، مثل تشتت الضوء فى النظام الضوئى ، تغيرات فى التركيبات الجزيئية عند تركيزات مختلفة ، وأحيانا انبعاث فلورة بجانب الامتصاص .

عموما للدقة العالية يجب عند إستخدام الأجهزة تخفيف المحاليل لاعطاء قيم إمتصاص بين ٢ - ٨ ، والتحكم فى الظروف الاخرى مثل إجراء control وتحديد الطول الموجى الذى يعطى أقصى إمتصاص .

تم تقدير الاحماض الطبيعية غير المشبعة المتبادله ذات الروابط الزوجية polyene والروابط الزوجية والثلاثية yne - polyene معا بالتحليل الطيفى وكذلك تم تقدير المركبات الحيوية الهامة التى تحتوى على روابط زوجيه عديده فى الوضع المتبادل Polyene مثل الكاروتينات ، والكاروتينيدات ، فيتامين A والمركبات المشابهه إستخدم أيضا التحليل الطيفى الضوئى لتحليل بعض المواد المتفاعلة والنتيجة من التخليق الانزيمى للاحماض الدهنية ، فمثلا قدر نشاط الانزيمات المسئولة عن نزع الماء من B-hydroxy decanoyl-NAC الى B-decenoly-NAC بتقدير الامتصاص عند موجى ٢٦٢ .

يمكن تقدير المجاميع الكروموفورية الناتجة عن إعادة الترتيب الداخلى ( تحويرات داخل الجزيء) أو بالتفاعل مع مواد محتوية على مجاميع لها قدره على إمتصاص الضوء - فمثلا عند تسخين المركبات التى تحتوى على ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ روابط زوجية فى وجود قلوئى تنتج مركبات غير مشبعة متبادله لها امتصاص قوى وأيضا قدر نشاط انزيم Lipoxxygenase الذى يحول النظام غير المشبع Cis, cis- 1,4 diene hydroperoxides الى Cis, trans-1,3-diene الناتج من حامض اللينوليك بقياس الامتصاص عند طول موجى ٢٣٢ . ٥

يعتمد تقدير مجاميع الاستر في الليبيدات على تفاعلها مع محلول قلوئى من مادة هيدروكسيل أمين ليعطى حامض Hydroxamic وهذه الأحماض تكون معقدات ملونه مع ايونات الحديدك التي تمتص عند طول موجى ٥٢٠ .

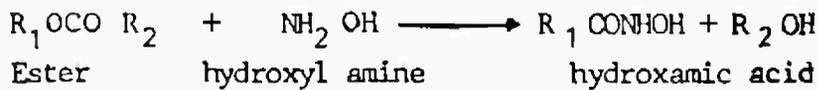
Ester hydroxyl amine hydroxamic acid

تتفاعل الكاروتينات - فيتامين A والمركبات المتشابهة مع ثلاثى كلوريد الانتيمون ، 1,3 dichloro-2- propanol لتكوين معقدات ذات لون أزرق بنفسجى والذي يقدر لونيا بواسطة جهاز الاسبكتروفوتومتر - ويقدر فيتامين D بعد التفاعل مع ثلاثى كلوريد الانتيمون والتوكوفيرول بعد التفاعل مع كلوريد الحديدك - وتقدير الاستيرولات فى المنطقة المرئية من الضوء بعد التفاعل مع جواهر كشافه تحتوى على حامض معدنى قوى وحامض خليك - كما يقدر الاسكوالين بعد التفاعل مع حامض الكبريتيك والفورمالدهيد .

### الفلورة Fluorescence

يعتبر طيف الفلورة طريقة ذات حساسية عالية فى الكشف عن المركبات وبالرغم من انها غير شائعة لليبيدات فانه يمكن تطويرها بواسطة تفاعلات كيميائية مناسبة فمثلا يستخدم التفاعل بين الفوسفوليبيدات و Rhodamine 6G فى الم طول كطريقة للفلورة دقيقة لتحليل مستخلصات الانسجة . بعض الاستيرويدات مثل esterogens يحدث لها فلوره فى مدى U.V. بعد الاثارة باطوال موجيه قصيرة - وعند معاملة معظم الاستيرولات بحامض كبريتيك تعطى نواتج لها فلوره عالية فى المدى المرئى وبالتالي يمكن تحليلها بواسطة التحليل الطيفى الضوئى.

وأیضا عند معاملة البروستجلاندينات Prostaglandins بحامض الكبريتيك يمكن تقديرها بواسطة الفلورة باستخدام كميات صغيرة تصل الى ٥٠ مللجم .

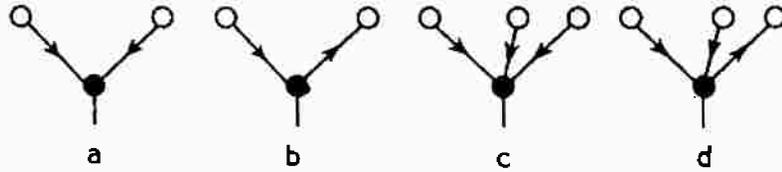


## تحليل الليبيدات باستخدام الاشعة تحت الحمراء

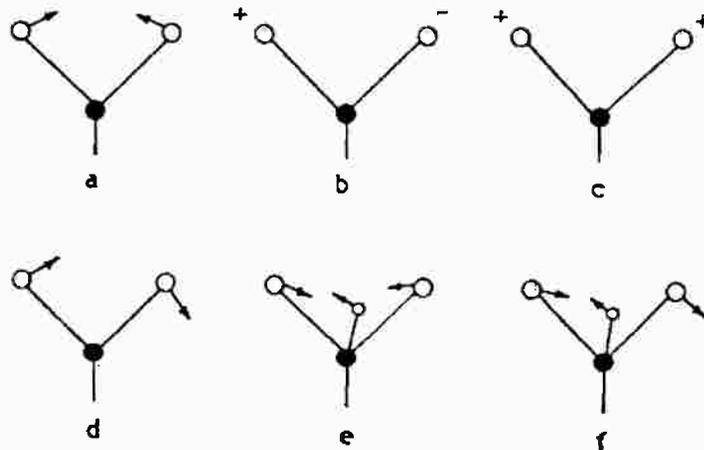
تبدأ المنطقة تحت الحمراء من نهاية اللون الاحمر فى الطيف المرئى عند طول موجى ٠.٠٨ ميكرون (١٢.٥٠٠ سم) وتمتد تقريبا الى منطقة الاشعاع القصير ٤٠٠ ميكرون (٢.٥ سم) ولقد بين العالم Planck أن طاقة الاشعاع تحت الحمراء أقل من الاشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، وعلى هذا فهى غير قادرة على إثارة التركيب الالكترونى للجزيئات ولكن تؤثر فقط على طاقة الاهتزاز والدوران vibrational and rotational energy .

وتنقسم الاهتزازات المصاحبة للروابط التساهمية بين الذرات الى :

أ - إهتزازات Stretching على طول الروابط .



ب - إهتزازات إلتوائية Bending عمودياً على الروابط .



والجدول (٢٧) يبين نوعية الاهتزازات لمجموعة CH في البروبان واقصى امتصاص يحدث عنده هذه الاهتزازات .

جدول(٢٧)

	Frequency (cm-1)
Asymmetric stretching	2928
Symmetric stretching	2853
Scissoring	1460
Wagging	1336
Twisting	1276
Rocking	748

وتحدث كل هذه الانواع من الامتصاصات بشدة لليبيدات وذلك لاحتوائها على سلاسل هيدروكربونية طويلة وحيث أن كل زوج أو مجموعة صغيرة من الذرات فى الجزئى تعطى سلسله من الامتصاصات Absorption bands فان الامتصاص فى منطقة الاشعة تحت الحمراء يعطى الكثير من المعلومات عن التركيب الجزئى على عكس من الامتصاصات فى مناطق المرئيه وفوق البنفسجية .

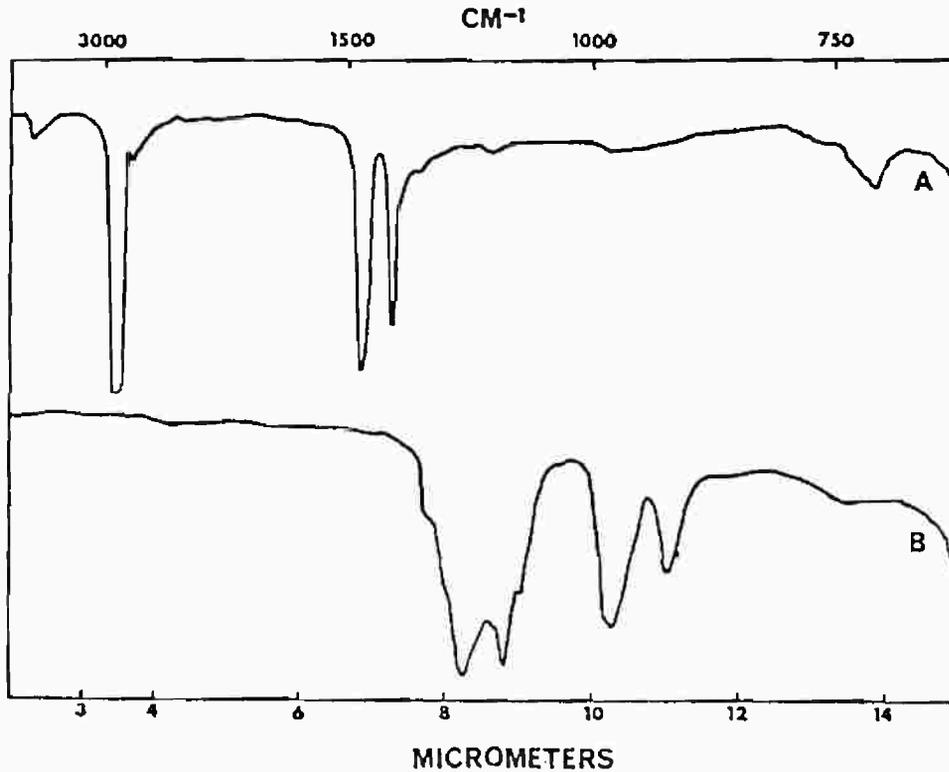
ومن الملاحظ أنه لا تظهر إمتصاصات فى منطقة الاشعة تحت الحمراء إذا كانت هذه الاشعة لا تحدث لها تغير فى ال Dipole moment للرابطة - فمثلا طيف الامتصاص لـ CO<sub>2</sub> يعطى امتصاص واحد وهو من نوع Asymmetric stretching ولا يعطى إمتصاص من نوع Symmetric stretching .

علاوة على ذلك فإن قوة الامتصاص تعتمد على معدل التغيرات فى إزدواج القطب . ففى الليبيدات حيث يؤدى الامتصاص فى منطقة الأشعة تحت الحمراء لوجود الروابط الزوجية لمجاميع P=O, C=O أقوى من الروابط الفردية C-H ونتيجة الامتصاص لمجموعة كربونيل واحدة فانها تعطى إمتصاص غالبا ما تكون قوته تعادل إمتصاص ١٧ مجموعة ميثيلين .

## تحضير العينات : Sample preparation :

تفحص الليبيدات على صورة أفلام - سوائل - أو مختلطة مع هاليد الكيل ، فإذا كانت الليبيدات سائله على درجة حرارة الغرفة فان أبسط طريقة هو عمل فيلم مضغوط بين لوحين من كلوريد الصوديوم .

وإذا كان الليبيد صلب فيمكن عمل عجينه Mull مع زيت البرافين Nujol مكونا فيلم وفى حالة إستخدام زيت البرافين (A) فانه لا يظهر مناطق امتصاص الهيدروكربون على أطوال موجيه 2750 - 3000 سم<sup>-1</sup> ، 1300 - 1500 سم<sup>-1</sup> وبالتالى لا يمكن تمييز هيدروكربون الليبيدات وللتغلب على هذه المشكله يستخدم فلوروكربون Fluorocarbon (B) للقياسات فوق 1300 cm<sup>-1</sup> كما هو مبين فى الرسم التالى .



The infrared spectra of Nujol (a hydrocarbon, A) and Fluorolube (a fluorocarbon, B), both used for mulls.

واللحصول على Disc مناسب يجرى عمل Pellet من العينة وذلك باضافة بروميد بوتاسيوم أو كلوريد صوديوم أو كلوريد بوتاسيوم وهذه المواد شفافة ولا تمتص الاشعة فى المنطقة الاشعة تحت الحمراء وتوجد صعوبه فى عمل الـ disc متجانس ورائق مع الليبيدات عند خلطها بالاملاح التى تنوب فى الماء ( كلوريد بوتاسيوم ) ولذلك يجرى إضافة محلول الليبيدات الى الملح المعدنى وعند تبخير المذيب يترك disc متجانس .

ويتم عمليا إجراء spectrum للزيوت السائلة أو الدهون أو الليبيدات الصلبة كما يلى :

### ١ - فى حالة الزيوت :

توضع نقطة بين قرصين مسطحين من كلوريد الصوديوم مع استعمال الضغط الخفيف .

### ٢ - الزيوت والدهون فى صورة محلول .

تذاب المادة الليبيديه لتعطى ١ - ٥ ٪ محلول من رابع كلوريد الكربون ويوضع هذا المحلول فى خلية خاصة سمكها ١ الى ٠.١ و مصنوعة من كلوريد الصوديوم وتوضع خليه أخرى لها نفس السمك ولكن تحتوى على المذيب النقى فقط فى الناحية الأخرى من مجموعته الاشعة تحت الحمراء للجهاز لإلغاء تأثير الامتصاص بالمذيب ويجرى عادة الامتصاص الطيفى باستعمال محاليل مخففة فى مذيبات غير قطبية حيث انها تقلل بدرجة كبيرة تأثير القوى التى تربط الجزيئات مع بعضها .

### ٣ - المواد الليبيدية الصلبة :

توجد طريقتان لتجهيز المواد الليبيدية الصلبة وهما :

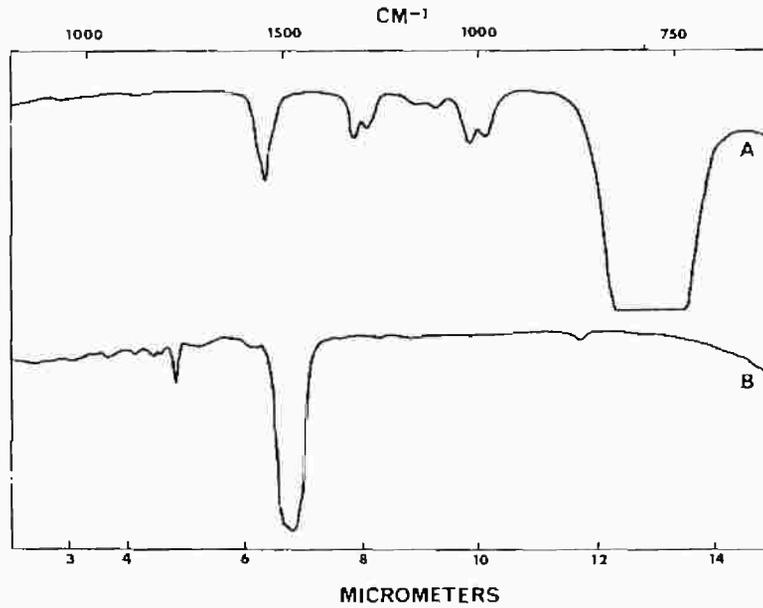
i - Mull method

٢ - ٥ مجم مادة ليبيديه صلبه ذات جزيئات دقيقة فى هون صغير مع ٤ - ٥ نقط من محلول هيدروكربون وتضغط هذه العجينة mull بين قرصين مسطحين من كلوريد الصوديوم ويعمل الزيت المعدنى على منع تشتت Scattering الضوء بدرجة كبيرة .

ب - تطحن المادة الليبيدية الصلبة مع ١٠ : ١٠٠ مرة وزنها بروميد البوتاسيوم النقى الجاف وتحول المخلوط الى صوره قرص باستعمال قالب mould مخصوص باستعمال الضغط وأن إستعمال بروميد البوتاسيوم يلقى المشاكل التى تنتج من إستخدام mulling agent وأيضا تميل إلى اعطاء إمتصاص طيف افضل .

## اختبار شفافية الدهن :

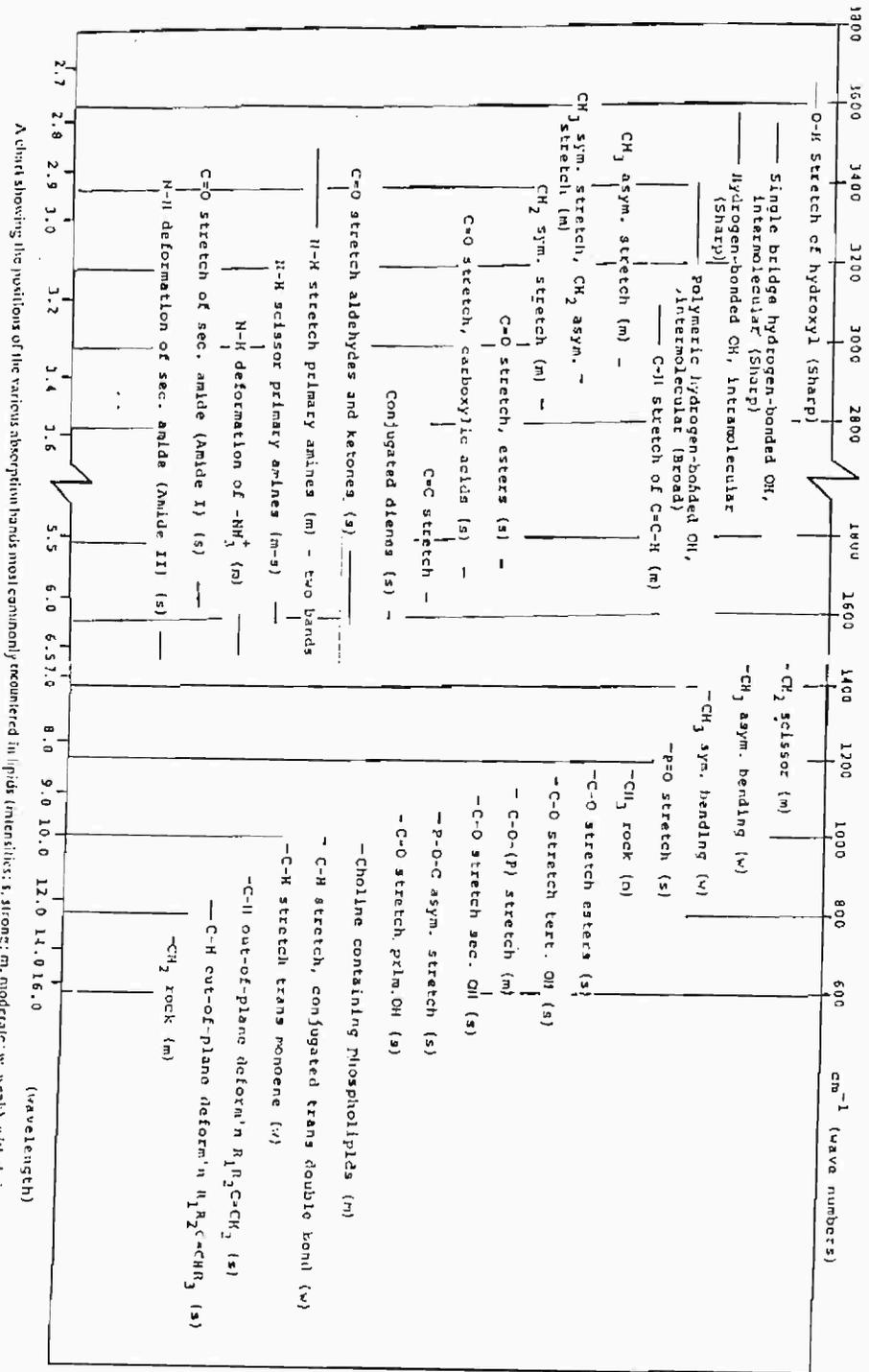
عند عمل عجينه أو disc تظهر إمتصاصات ترجع إلى الصور البللوريه للبييدات ولا ترتبط بالتركيب الكيماوى لها نظرا للتركيب البللورى والتغلب على هذه المشكله يجب ان تذاب العينه فى مذيب مناسب وعادة تستخدم مذيبات مثل رابع كلوريد الكربون وكبريتيد الكربون حيث أن هذه المذيبات شفافه ولا تمتص فى منطقة الوسط من الاشعة تحت الحمراء كما فى الرسم التالى .



The IR spectra of carbon tetrachloride (A) and carbon disulfide (B).  
With the right choice of either of these solvents measurements can be made in the entire rock-salt region.

ويعتبر تركيز ٢ - ٥٪ يكون مناسباً وتوضع نقطة من هذا المحلول بين لوحين من كلوريد الصوديوم بينهما فاصل Spacer وبالتالي يمر بالضوء فى خلية ذات سمك ثابت .

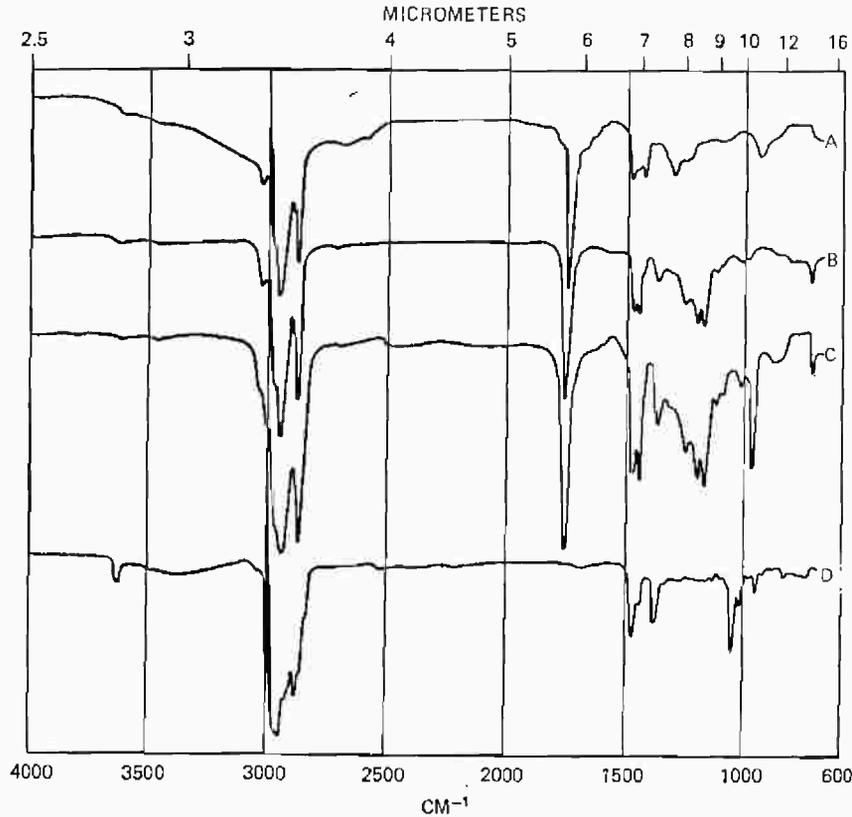
# التحليل الطيفية والكيموية للزيوت والدهون



A chart showing the positions of the various absorption bands most commonly encountered in lipids (intensity: s, strong; m, moderate; w, weak), with their structural assignments.

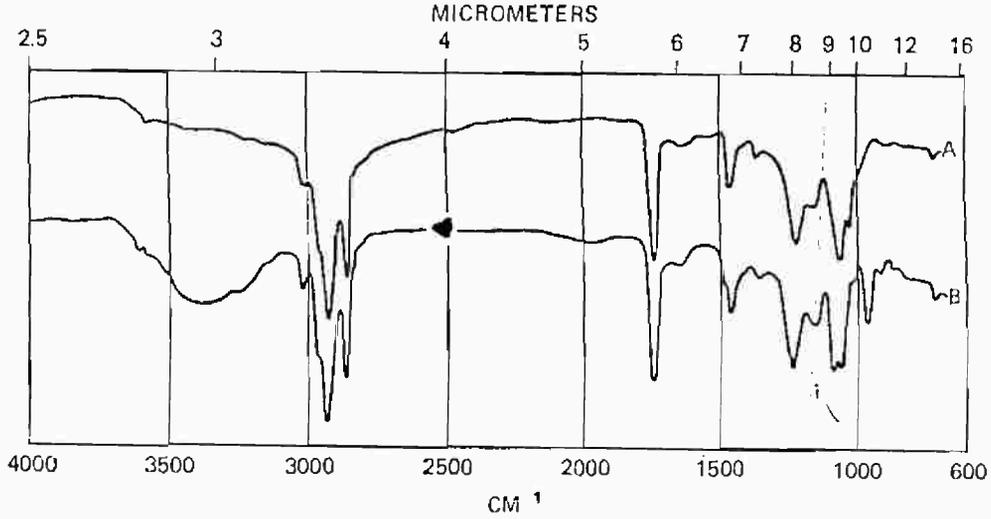
## طيف الليبيدات : The spectra of lipids

يبين الجدول فى الصفحة التالية : الامتصاص لمعظم أقسام الليبيدات الشائعة وعلاقة ذلك بالتركيب الكيماوى لها . والشكل التالى يظهر جميع المنحنيات الامتصاصية التى تدل على وجود امتصاص قوى عند مدى طول موجى ٢٧٥٠ - ٣٠٠٠ سم<sup>-١</sup> وذلك لوجود عدد كبير من مجاميع الميثيلين والميثايل - كما يحدث أيضا إمتصاص ما بين الأطوال الموجية ١٣٠٠ - ١٥٠٠ سم<sup>-١</sup> خاصة اذا كانت مجاميع الميثيلين والميثايل فى الصور Deformation وتعطى المركبات التى تحتوى (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> حيث تكون n اكبر من ٤ إمتصاص قوى عند ٧٢٠ سم<sup>-١</sup> وهذا الامتصاص يظهر فى منحنيات الامتصاص لاغلب الليبيدات ، وفى المركبات المتبلورة والتى تحتوى على ذرات كربون فى سلاسل مستقيمة تعطى عدة امتصاصات فى المدى ١١٨٠ - ١٣٥٠ سم<sup>-١</sup> وأن عدد الامتصاصات يعتمد على طول السلسلة .



The IR spectra of: *A*, the fatty acids resulting from the saponification of olive oil (5% solution in CCl<sub>4</sub>); *B*, the methyl esters of the fatty acids from egg yolk (5% solution in CCl<sub>4</sub>); *C*, methyl elaidate (10% solution in CCl<sub>4</sub>); *D*, cholesterol (5% solution in CCl<sub>4</sub>).

والشكل (E) يبين منحنى الامتصاص للكواستيرون والذي يبين إمتصاص عند  $3620 \text{ سم}^{-1}$  للرابطة غير الايدروجينية لمجموعة OH. ويدل الامتصاص عند  $3300 \text{ سم}^{-1}$  على الرابطة الإيدروجينية داخل الجزيء وأن كثافة الامتصاص عند هذه الأطوال الموجية يدل على تركيزها النسبي.



The IR spectra of *A*, phosphatidylethanolamine; *B*, phosphatidylcholine (4% solutions in  $\text{CCl}_4$ ; isolated from egg yolk by silicic acid chromatography).

ويظهر امتصاص واضح عند طول موجة  $1040 \text{ سم}^{-1}$  يميز وجود OH للرابطة C-O ويرجع الامتصاص العريض ما بين  $2100 - 1040 \text{ سم}^{-1}$  للفوسفاتيديل كولين والاسفنجوميلين الى ارتباط جزئي من الماء مع مجموعة CH من مجموعة الكولين و  $\text{H}^+$  من الفوسفات وتمتص مجموعة الكربونيل C=O للاسترات بقوة على  $1740 \text{ سم}^{-1}$ .

وتمتص مجموعة الكربوكسيل للأحماض الدهنية الحرة على  $1710 \text{ سم}^{-1}$  وعلى ذلك نستطيع اكتشاف وجود الأحماض الكربوكسيلية في الاسترات بواسطة الأشعة تحت الحمراء.

تمتص مجموعة الكربونيل للأدهيدات والكيثونات فى المدى ١٨٠٠ - ١٦٥٠ سم<sup>-١</sup> وحيث أن موضع الامتصاص بالضبط يعتمد على التركيب المحيط بالمجموعة فأن هذا يفيد جدا فى التعرف على التركيب الكيماوى لمجموعة الكربونيل فى مجموعة الاميد حيث تمتص على ١٦٤٠ سم<sup>-١</sup> وهذا يظهر بوضوح فى منحنى الامتصاص مثل السفنجوميلين والسريروسيدات ويعرف هذا الامتصاص باسم Amide I band ويكون مصحوبا بامتصاص آخر عند ١٥٥٠ سم<sup>-١</sup> مميز لمجموعة NH ويسمى Amide II band وأن وجود هذه الامتصاصات مع عدم وجود امتصاص عند ١٧٤٠ سم<sup>-١</sup> يدل على وجود سفنجوليبيدات .

ويكشف عن عدم التشبع بواسطة C-H بالامتصاص بالقرب من ١٠٢٠ سم<sup>-١</sup> وفى حالة الروابط الزوجية المخالفه فانها تمتص على ١٠٠٠ - ٩٥٠ سم<sup>-١</sup> وهذا يكون واضحا من امتصاص ميثايل اليادات وهذا يبين بوضوح ان الامتصاص فى منطقة IR يعطى معلومات وافية عن عدم التشبع والمتشابهات الفراغية لها .

تمتاز كل الفوسفوليبيدات بأن تمتص بشدة ما بين ١٢٠٠ - ١٢٥٠ سم<sup>-١</sup> وهذا يرجع الى  $P = O$  ( شكل E ) ومكان الامتصاص هذا يعتمد على الرابطة الايدروجينية فتمتص الفوسفاتيديل كولين (  $P = O$  ) عند ١٢٤٣ سم<sup>-١</sup> وفوسفاتيديل إيثانول أمين على ١٢٢٥ سم<sup>-١</sup> وتمتص استرات الفوسفات نتيجة لوجود C-O-P بشدة ما بين ١٠٠٠ - ١١٠٠ سم<sup>-١</sup> وتمتص كل الفوسفوليبيدات التى تحتوى على كولين عند ٩٧٠ سم<sup>-١</sup> .

من الامتصاصات السابق ذكرها يلاحظ أن طيف الاشعة تحت الحمراء يعطى معلومات كثيرة عن تركيب الجزئ بالمقارنة بطيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية .

تم بحمد الله



---

---

## References

1. Allen, J.C. and Hamilton, R.J. (1983). Rancidity in foods. Applied Sciences publishers, London and New York.
2. American Oil Chemists' Society (1987). Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Soc., 3rd ed. American Oil Chemists' Soc., Champaign, IL.
3. Barrett, C.B., Dellas, M.S.J. and Padley, F.B. (1962)). Chem. Ind.(London) p 1050
4. Bligh, E.G. and Dyer, W.J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification . Can. J. Biochem. Physiol. 37: 911.
- 5 - Brockerhoff, H. (1967) . J. Lipid Res. 8 : 167.
6. Brockerhoff, H., Hoyle, R.G. and Hwang, P.C. (1966). Can. J. Biochem. 44 : 1519.
7. Christie, W.W. and Moore, J.H. (1969).A semimicro method for the stereospecific analysis of triglycerides. Biochim. Biophys. Acta 167 : 445.
8. deVries, B. (1962).Chem. Ind. (London) p 1049.
9. Farag, R.S., Youssef, A.M., Ewies, M.A. and Hallabo, S.A.S. (1978). Long chain fatty acids of six pollens collected by honeybees in Egypt. J. Apic. Res. 117 : 100 - 104 .
10. Farag, R.S., Samad, A.A. and El - Rafey, H.H.A. (1980). Research Bull. No. 1283. Faculty of Agriculture, Ain Shams University.
11. Farag, R.S., Ahmed, A.I. Rashad, S.E. and Ewies, M.A. (1980). Un-saponifiable matter of six pollens collected by honeybees in Egypt. J. Apic. Res. 19: 248 - 254.

- 
- 
12. Farag, R.S., Youssef, A.M., Khalil, F.A. and Taha, R.A. (1981). The Lipids of various fungi grown on an artificial medium. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 58 : 765 - 768 .
  13. Farag, R.S., Youssef, A.M., Sabet, K.A., Fahim. M.M. and Khalil, F.A. (1981). Chemical studies on corn embryos infected by various fungi. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 58 : 722-728.
  14. Farag, R.S., Abo - Raya, S.H., Ahmed, F.A., Hewedi, F.M. and Khalifa, H.H. (1983). Fractional crystallization and gas chromatographic analysis of fatty acids as a means of detecting butterfat adulteration. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 60: 1665- 1669.
  15. Farag, R.S., Hallabo, S.A.S., Hewedi, F.M. and Basyony, A.E. (1986). Chemical evaluation of rapeseed. *Fette Seifen Anstrichmittel* 88 : 391 - 397 .
  16. Frank, J.W. (1963). *Standard Methods of Chemical Analysis Industrial and Natural Products and Non-Instrumental Methods.* Vol. II, part B. Van Von Nostrand Company Inc., Princeton, New Jersey, Toronto, London.
  17. Gunstone, F.D., Hamilton, R.J. and Qureshi, M.I. (1965). *J. Chem. Soc. London*, p 319 .
  18. Hilditch, T.P. and Scavell, A. (1950). *J. Oil Colour Chem. Ass.* 33:24.
  19. Hilditch T.P. And Williams P.N. ( 1964 ). " The Chemical Constitution of Natural Fats 4th ed., pp 700 - 701. Chapman & Hall, London.
  20. Hill. E.E., Husbands, D.R. and Lands, W.E.M (1968) . *J. Biol. Chem.* 243 : 4440.
  21. Johnson, A.R. and Davenport, J.B. (1971). *Biochemistry and Methodology of Lipids.* Interscience, New York, London, Sydney, Toronto.

- 
22. Kartha, A.R.S. (1953). *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 30: 280.
  23. Kates, M. (1972). *Techniques, of lipidology, Isolation, Analysis and Identification of lipids*, North Holland Publishers, Co. Amsterdam.
  24. Knight, J.A., Anderson, S. and Rawle, J.M. (1972). Chemical basis of the sulfo - phospho - vanillin reaction for estimating total serum lipids. *Clinical Chem.* 18: 199 - 202.
  25. Lands, W.E.M., Pieringer, R.A., Slakey, P.M. and Zschocke, A. (1966). *Lipids* 1 : 444.
  26. Litchfield, C. (1972). *Analysis of triglycerides*. Academic Press, Inc., New York and London.
  27. Luddy, F.E., Barford, R.A., Herb, S.F., Magidman, P, and Riemen-schneider, R.W. ( 1964) . *J. Am. Oil Chemists' Soc*, 41 : 693.
  28. Plummer, D.T.(1971). *An introduction to practical biochemistry*. Mc Graw - Hill Book Company (UK) Limited.
  29. Perkins, E.G. (1975). *Analysis of lipids and lipoproteins*. Published by American Oil Chemists' Society.
  30. Von Rudloff, E. (1956). *Can. J. Chem.* 34 : 1413.

## قائمة بالجدول

الصفحة	العنوان	الجدول
٢٥	خصائص المذيبات الشائعة في تحليل الليبيدات	١
٤٣	الخصائص الطبيعية والكيميائية لبعض الدهون والزيوت	٢
٥٣	حدود أوزان الزيوت والدهن عند تقدير رقم الحموضة	٣
٦٠	حدود أوزان الزيوت والدهون عند تقدير الرقم اليودي	٤
٦٣	حدود أوزان الزيوت والدهون عند تقدير الرقم الايدروكسيل	٥
٦٤	الخصائص المميزة التي تستخدم للتعرف علي زيوت ودهون معينه	٦
٧٠	خصائص المشتقات البرومية لبعض الأحماض الدهنية الغير مشبه	٧
٧٣	النسبة المئوية للأحماض الدهنيه في بعض الزيوت والدهون الشائعة	٨
٧٤	تركيب الاحماض الدهنية لحبوب اللقاح لعائلات نباتيه مختلفة	٩
٧٥	النسبة المئوية لمكونات المواد غير المتصينة في ليبيدات بعض حبوب اللقاح	١٠
٧٦	النسبة المئوية والنسب ما بين الهيدروكربونات والاستيرولات الكلية لحبوب اللقاح	١١
٧٦	تركيب الاحماض الدهنية لبعض الفطريات	١٢
٧٧	النسبة المئوية لمكونات المواد غير المتصينه في ليبيدات بعض الفطريات	١٣
٨٤	الطرق المستخدمه لتقدير ثبات الزيوت والدهون	١٤
٩٤	كيفية الحساب لكمية الاكسوجين الممتص	١٥
١٢٩	الاحماض الدهنية والجلسريدات الناتجة من عملية البلورة المتتابة	١٦
١٣٥	التغير في النسب المئوية للاحماض الدهنية الشائعة في السمن البقرى ، الخنزير ، السمن الصناعي والعينات المخلوطة الناتجة من عملية البلورة الجزئية	١٧
١٣٦	التغير في النسب المئوية للاحماض الدهنية الشائعة في السمن الجاموسي الخنزير ، السمن الصناعي والعينات المخلوطة الناتجة من عملية البلورة الجزئية	١٨
١٣٧	أرقام بومر لخلط السن الجاموس بدهون الخنزير والسمن الصناعي	١٩
١٤٢	أرقام اليودي - ديخرت - بولينسكي - كرشنر لبعض الزيوت والدهون الحيوانيه	٢٠
١٤٢	أرقام اليودي - ديخرت - بولينسكي - كرشنر لبعض الزيوت والدهون الحيوانيه	٢١
١٤٨	الانظمة المختلفة من المذيبات لفصل الجلسريدات الثلاثية التي تختلف في درجة عدم التشبع	٢٢
١٥١	تدرج القطييه لاستخلاص الجلسريدات الثلاثية	٢٣
١٨٤	أرقام الكربون لبعض استرات الاحماض الدهنية الشائعة	٢٤
١٩٠	قيم الامتصاص للكروموفورات الغير متبادلة	٢٥
١٩١	قيم الامتصاص للكروموفورات الغير متبادلة	٢٦
١٩٦	نوعية الاهتزازات لمجموعة CH في البرويان واقصي امتصاص لها	٢٧

بسم الله الرحمن الرحيم

## نبذة عن المؤلف

- \* حصل علي بكالوريوس في العلوم الزراعية " شعبة كيمياء حيوية " (١٩٦٣) وحصل علي درجة الماجستير في العلوم الزراعية " كيمياء حيوية " من كلية الزراعة جامعة القاهرة (١٩٦٦) - ثم حصل علي دكتوراه في فلسفة العلوم الكيمائية من جامعة لندن (١٩٧٤) بالملكة المتحدة .
- \* عضو هيئة التدريس بكلية الزراعة جامعة القاهرة حيث كان معيدا بقسم الكيمياء الحيوية (١٩٦٣) ، تدرج بسلك الوظائف حتي عين استاذا بقسم الكيمياء الحيوية (١٩٨٤) ثم رئيسا لقسم الكيمياء الحيوية (١٩٨٨) - مدير العمل المركزي الرئيسي بكلية الزراعة جامعة القاهرة - استاذا زائرا لجامعة كلسترتون بانجلترا (١٩٧٨ - ١٩٨٠) - عضوا في الجامعة الكيمائية الامريكية للزيوت - عضوا في لجنة التحرير والنشر بالمجلة العلمية بكلية الزراعة جامعة القاهرة ولجنة التحرير والنشر بالمجلة الطبية المصرية الجديدة - عضوا في الهيئة المصرية العامة للتوحيد القياسي وجودة الانتاج - عضوا بلجان تحكيم الأبحاث العلمية للمجلات المتخصصة - عضوا في مجلس ادارة مركز التحاليل الدقيقة بجامعة القاهرة - اختير عضوا في الجمعية الامريكية لتقدم العلوم (١٩٩٢) - اختير عضوا في الجمعية الدولية لكيمياء الحبوب (١٩٩٢) .
- \* شارك في عدة مؤتمرات وندوات علمية عالمية ومحلية بالقاء محاضرات في المؤتمر العالمي الثالث عن اكسدة الليبيدات بفرنسا (١٩٧٣) - المؤتمر القومي الأول (١٩٨١) والثاني (١٩٨٥) والرابع (١٩٩٢) للكيمياء الحيوية بمصر - المؤتمر الدولي عن الجديد في تكنولوجيا الغذاء لحفظه وتوفيره (١٩٨١) - ندوة عن الملتقي العلمي حول انتاج الزيوت باكاديمية البحث العلمي والتكنولوجيا (١٩٩١) - ندوة علمية عن زيت النخيل بمعهد التغذية (١٩٩١) - اعياد العلم بسوريا الثاني والثلاثون (١٩٩٢) والثالث والثلاثون (١٩٩٢) - مؤتمر جماعة البحث العلمية الالمانية (١٩٩٢) .

\* اختيار بصفته الشخصية لاعطاء محاضرات عن الزيوت العطرية بموسكو (١٩٨٧) ومحاضرات عن التحليل الكروماتوجرافي ممثلا لشركة باي يونيكام (١٩٨٩) - اختيار ضمن اعضاء الوفد المصري المشارك في اللقاء المصري الفرنسي حول مواصفات زيت الشلجم (١٩٨٧) - اختيار ضمن شخصيات الموسوعة القومية التي ساهمت بدور بارز في شتي مجالات الحياة المصرية والتي اصدرتها الهيئة العامة للاستعلامات الطبعة الاولى (١٩٨٩) والطبعة الثانية (١٩٢٩) - اختيار كاستاذ محاضر في المؤتمر العالمي الخامس عن وقاية الاغذية المحفوظة بفرنسا (١٩٩٠) - اختيار بواسطة اكااديمية العالم الثالث ممثلا عن الدول النامية لحضور المؤتمر العالمي السابع لتلوث البيئة بامريكا (١٩٩١) . اختيار كاستاذ محاضر وضييفا متميزا في مؤتمر الزيوت العطرية الذي نظمته شركة يونج ليفينج بولاية يوتا الامريكية (١٩٩٤) .

\* كون مدرسة علمية متميزة في مجال الزيوت والدهون وبلغ عدد الذين اشرف عليهم في دراستهم لدرجتي الماجستير والدكتوراه اكثر من ٦٥ طالبا . قام بنشر اكثر من ٩٥ بحثا علميا مبتكرا وبصفة خاصة في مجال الزيوت والدهون في المجالات العلمية العالمية الامريكية والاوربية والمصرية . من مؤلفاته : عدد ٢ كتاب وهما :

١ - " التحليل الكروماتوجرافي " ( رقم الايداع : ٧٨١٧ / ١٩٩٠ ) .

٢ - " كيمياء الليبيدات " ( رقم الايداع : ٣٥٧٥ / ١٩٩١ ) .

اسند اليه مراجعة كتابي :

\* " تحاليل كيميائية وفيزيائية " لمركز التعليم المفتوح بجامعة القاهرة (١٩٩٣) .

\* " زيوت الطعام واستخداماتها " لمركز الترجمة بجامعة الملك سعود (١٩٩٣) .

\* حاصل علي جائزة الدولة التشجيعية ووسام العلوم والفنون من الطبقة الاولى عام ١٩٧٨ ثم مرة اخري عام ١٩٨٤ . رشح بواسطة جامعة القاهرة للحصول علي جائزة الدولة التقديرية (١٩٩١) .