الفصل الثالث

صفات المواد الدهنية

1-3 الصفات الفيزيائية:

أ) الحالة الطبيعية والمظهر:

من المعروف أن المواد الدهنية تكون إما سائلة أو صلبة في درجة الحرارة الطبيعية وذلك تبعاً لتركيبها الفيزيائي. وتكون الغليسريدات أصلب كلما كانت أكثر إشباعاً ووزنها الجزيئي أكبر، ولهذا السبب نهدرج بعض الزيوت السائلة عندما نحتاج إلى مواد صلبة.

ب) مواصفات خاصة بالغليسريدات المشبعة:

- إن درجة الإنصهار تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون.
- إن درجة الإنحلال في الماء تتناقص كلما زادت ذرات الكربون.
- إن درجة الإنحلال في المذيبات العضوية تتناقص بازدياد ذرات الكربون.
- إن قرينة الانكسار تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون.

جـ) مواصفات خاصة بالغليسريدات غير المشبعة:

- إن درجة الإنصهار تتناقص كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة.
- إن درجة الانحلال في المذيبات العضوية تزداد كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة.

ـ إن قرينة الانكسار تزداد كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة.
ـ إن قرينة الانكسار تزداد كثيراً بوجود روابط مضاعفة متجاورة أو وجود وظيفة هيدروكسيل (OH).
ـ إن نقطة الإنصهار للنظير (Cis) هي أخفض منها للنظير (Trans).
ـ إن درجة الإنحلال في المذيبات العضوية هي أكبر للنظير (Cis) منها للنظير (Trans).

د) الصفات الطيفية المميزة للسلاسل الدهنية:

ـ في مجال الأشعة فوق البنفسجية:

يوجد امتصاص للسلاسل متعددة الروابط المضاعفة المتجاورة في طول الموجة (350 m μ) ميليمكرون.

ـ في مجال الأشعة المرئية:

في حالة عدم وجود مواد صباغية فإنه لا يوجد امتصاص في منطقة طول موجة (380-780 m μ) ميليمكرون.

ـ في مجال الأشعة تحت الحمراء:

يوجد امتصاص يميز المجموعة الوظيفية للسلسلة.

ـ امتصاص الروابط المضاعفة (الإيتيلية) بشكل ترانس (Trans) يوجد امتصاص في منطقة طول الموجة (10.5 μ — 10 μ)

هـ) تعاريف لأهم الثوابت الفيزيائية:

إن أهم الثوابت الفيزيائية المستعملة في تحديد صفات المواد الدهنية، هي:

ـ الكثافة: كتلة وحدة الحجم وتحسب غرام/ سم^3 في الدرجة س° وتتراوح كثافة المواد الدهنية النباتية بين 0,915-0,964؛ كما تتراوح كثافة المواد الدهنية الحيوانية بين 0,866-0,933.

- قرينة الانكسار: وهي القدرة على كسر الضوء، وتقاس بالنسبة لخط ضوء الصوديوم D.
- طيف الامتصاص في مجال الأشعة فوق البنفسجية: ويقاس بمقياس الطيف الذي يميز الروابط المضاعفة في الجزيئات غير المشبعة.
- قرينة الدوران: وتعطي الإنحراف إلى اليمين للضوء المستقطب.
- درجة الإنصهار والتجمد: وتسمح بتقدير نقاوة المادة.
- اللزوجة: وتقيس عامل التحاك الداخلي بين الجزيئات في درجة حرارة معينة.

2-3 الصفات الكيميائية:

إن الصفات الكيميائية للغليسريدات تتعلق بشكل أساسي بنوعية الأحماض الدهنية التي تتألف منها.

3-2-1صفات الأحماض الدهنية:

- ذات وظيفة حامضية واحدة.
- سلاسلها مستقيمة وغير متفرعة.
- سلاسلها ذات عدد زوجي من ذرات الكربون.

وتقسم هذه الأحماض إلى نوعين: أحماض مشبعة وأحماض غير مشبعة.

أ) الأحماض المشبعة:

وتكون صلبة وخاملة كيميائياً ولا تقبل إلاَّ تفاعلات استبدال كحمض الستياريك مثلاً.

ب) الأحماض غير المشبعة:

وتكون سائلة، وتقبل تفاعلات الأكسدة، ويمكن أن تحتوي على روابط مضاعفة أحادية كحمض (oleic)، وثنائية كحمض (linoleic)، وثلاثية كحمض (linolenic).

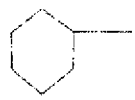
...الأحماض غير المشبعة:

... أحادية ذات رابطة C=C — بكمية قليلة Petroselenic

... الجزر والمشمش وفي الزيوت البحرية.

... بيروكميلية: موجودة في زيت الخروع.

... حلقية ذات سلاسل متشعبة.



... الخواص الكيميائية الرئيسية للمواد الدهنية:

... التصبن: وهي عدد الميليغرامات من البوتاس اللازم لتعديل الحموضة ... من المادة الدهنية.

... الأسترة: وهي عدد الميليغرامات من البوتاس اللازم لتحويل الأحماض ... الدهنية إلى صابون في غرام واحد من المادة الدهنية.

... وهي عدد الميليغرامات من اليود المتحد مع (100) غرام من المادة ... التي تمثل درجة التشبع.

... وهي كمية الأكسيجين الفعال القادر على تحرير اليود من ...

... الدراسة بنية الغليسريدات:

... لمجال هنا لشرح هذه الطرق وإنما نقتصر على التذكير بأهم ...

... أحادي وثنائي وثلاثي الغليسريدات وتتم بطريقة:

... الطبقة الرقيقة المعمودية.

... الكروماتوغرافيا بالصفيحة

... الغازية.

ب) دراسة عدم التشبع :

وتتم بطريقة :

- قرينة اليود.
- طيف الإمتصاص في مجال الأشعة فوق البنفسجية.
- طيف الإمتصاص في مجال الأشعة تحت الحمراء.
- الكروماتوغرافيا.

جـ) دراسة النظائر :

وتتم بدراسة الطيف في مجال الأشعة فوق البنفسجية.

د) دراسة الوظائف :

ويتم بتحليل الطيف في مجال الأشعة تحت الحمراء.
وبطريقة الكروماتوغرافيا.

4-2-3 توضع الأحماض الدهنية في الغليسريدات :

أ) التوضعات الممكنة للأحماض الدهنية في جزيء الغليسرول :

يتضح من بنية جزيء الغليسرول أنه يوجد مكانان، لتوضع الأحماض الدهنية هما ∝ و ß

ويكون عدد الاتحادات الممكنة (N) للغليسرول مع (n) حمض دهني مختلف يساوي :

$$N = 1/2\ (n^3 + n^2)$$

∝ CH_2OH
ß CHoH
∝ CH_2OH

مثال : ليكن لدينا ثلاثة أحماض دهنية هي :

حمض ستياريك
حمص بالمتيك
حمض الأوليك

فيكون عدد الاتحادات الممكنة مع الغليسرول يساوي (18) إتحاداً كما هو مبين في المعادلة:

$$N=1/2\ (3^3+3^2)\ =1/2\ (27+9)=18$$

ب) قاعدة التوضع في المواد الدهنية النباتية:

تنص هذه القاعدة على ما يلي:

1 ـ لا يمكن لنفس الحمض أن يتواجد ثلاث مرات في نفس جزيء الغليسرول إذا لم يتوفر بنسبة 60 % على الأقل في مزيج الأحماض الدهنية الكلية.

2 ـ لا يمكن لنفس الحمض أن يتواجد إلا مرة واحدة في جزيء الغليسرول إذا كانت نسبة هذا الحمض في المزيج أقل من 30%.

لا نجد فعلاً مواد دهنية مؤلفة من غليسريدات بسيطة، أي من استيريدات مؤلفة من نفس الحمض الدهني، كثلاثي الباليتين أو ثلاثي الأولين أو ثلاثي الستيارين.

ومن ناحية أخرى نلاحظ أن السلاسل الخارجية مؤلفة، في أغلب الأحيان، من أحماض مشبعة، وأن السلسلة الداخلية من أحماض غير مشبعة. مثال:

$-CH_2$ ـ حمض ستياريك

$-CH$ - حمض الأوليك

$-CH_2$ - حمض بالميتيك.

والدهن الوحيد الذي يشذ عن ذلك هو دهن الخنزير حيث تتوضع فيه السلاسل غير المشبعة في الأطراف الخارجية لجزيء الغليسرول والسلسلة المشبعة في الداخل.

إن توضع الأحماض المشبعة وغير المشبعة في جزيء الغليسرول له تأثير كبير على الصفات التكنولوجية للأحماض الدهنية (زبدة الكاكاو). لذلك فإن المواد الدهنية المحضرة تركيبياً هي ذات مواصفات تختلف عن مواصفات المواد الدهنية الطبيعية.

3-2-5 طرق تجزئة وفصل المواد الدهنية:

يتم فصل المواد الدهنية بعضها عن البعض بطرق مختلفة أهمها:

- التقطير المجزّىء تحت ضغط منخفض.
- التبلور المجزّىء في محاليلها في درجات حرارة منخفضة (– 20 إلى – 70 س°)
- طريقة الكروماتوغرافيا العمودية.

3-3 الصفات الغذائية:

3-3-1 الصفات البيولوجية:

تهضم الغليسريدات المؤلفة للمادة الدهنية في الأمعاء بواسطة العصارة الصفراء التي تستحلبها بشكل دقيق جداً، كما أن خميرة الليباز التي تفرزها البانكرياس تسبب حلمهة الأحماض الخارجية فتشكل أحادي الغليسريدات، ثم تقوم خميرة أخرى بالمحافظة على ثبات هذا المستحلب ومنع ترسبه في الأوعية الدموية. وأثناء مرور المادة الدهنية من خلال جدران الأمعاء يتحول أحادي الغليسريدات إلى غليسريدات كاملة.

ولا بد لنا هنا من ملاحظة الأهمية القصوى للدور الفيزيولوجي لبعض الأحماض الدهنية ذات الروابط المضاعفة المتعددة والتي نسميها الأحماض الأساسية أمثال اللينولييك (linoleic)، وخاصة النظير (Cis-Cis) وحمض اللينولنيك (linolenic) وحمض الأرشيدونيك (arachidonic)، إذ تعمل هذه الأحماض على إيجاد التوازن الناتج عن نقص المادة الدهنية في الجسم وتجنب

الاضطرابات التي تنشأ عن هذا النقص، كما أن لها خاصية الاتحاد مع كوليسترول الدم فتشكل معه استيريدات سائلة، أو بتعبير آخر تخفض من نسبة ترسب الكوليسترول في الدم الذي تنسب إليه بعض الحوادث القلبية. لهذا السبب فإن الزيوت والدهون التي تحتوي على هذه الأحماض لها ميزات كبيرة، كزيت بذرة الذرة وزيت دوار الشمس وزيت الزيتون وزيت الصويا.

هذا، وهناك علاقة بين كمية الكوليسترول في الدم وبين النسبة:

$$\frac{\text{أحماض مشبعة}}{\text{أحماض غير مشبعة}}$$

وتكون هذه النسبة مثالية عندما تساوي (2).

أما بالنسبة للمواد الدهنية التي تحتوي على أحماض ذات سلاسل قصيرة (حتى 14 ذرة كربون) فتكون عادة أسهل إماهة في الجسم، وبالتالي أكثر فائدة، بالإضافة إلى أنها لا تشكل دقائق صلبة (Chilomicron) خلال دورانها في الدم.

وتتصف المادة الدهنية بعدة عوامل من أهمها:

1 ـ العامل الحروري:

إن أغلب المواد الدهنيَّة المنتجة تستعمل كغذاء، وتعتبر المواد الدهنية مصدراً رئيسياً للطاقة، وهي من أكثر المواد الغذائية تركيزاً للطاقة حيث أنها تعطي (9) حريرات في كل غرام مقابل (4) حريرات للبروتينات والسكريات.

2) العامل غير الحروري:

تعتبر المواد الدهنية جزءاً من الغذاء الذي لا غنى عنه إلى جانب كونها مصدراً للطاقة؛ فهي تعتبر عاملاً في النمو، وتساهم في النضج الجنسي، وتزيد من الطاقة على العمل، وتساهم في إطالة الحياة ومواصلة الحياة أثناء الصيام، وتساعد الكائن الحي في مقاومة الضغوط الداخلية والخارجية.

تعتبر بعض الأحماض الدهنية غير المشبعة مواد أساسية في الغذاء. ويسبب عدم وجودها أمراضاً خطيرة، كانخفاض الوزن والتهابات الجلد، ويؤدي في النهاية إلى الموت.

وتعتبر المواد الدهنية وسطاً لنقل بعض الفيتامينات الهامة مثل فيتامينات A,D,E التي تنحل في المادة الدهنية. كما يلعب الدهن دوراً حافظاً ضد الإشعاعات، ويعتبر وسطاً لنقل الحرارة في عمليات قلي المواد الغذائية، وعامل تطرية أثناء تناول الأغذية.

2-3-3 تلوث المادة الدهنية بالأحياء الدقيقة.

إن الكائنات الدقيقة الموجودة عادة في الهواء مثل الجراثيم والخمائر والفطور يمكن أن تلوث المادة الدهنية عن طريق الأجهزة غير المعقمة جيداً، أو عن طريق ورق التغليف أو بواسطة الإنسان والحشرات فتنمو فيها هذه الكائنات إذا توفرت لها الشروط المناسبة من الحرارة والحموضة. كما أن هذه الجراثيم يمكن أن تنمو في الطور المائي للمرغرين (ماء، حليب) فتفرز أنزيمات تؤدي إلى تشكل أحماض دهنية ومواد مُؤكسدة كالألدهيدات والكيتونات (Ketone) مما يؤدي إلى تبدلات في مظهر وطعم ورائحة وبنية المادة الدهنية وأحياناً يؤدي إلى السمية. وبما أنه لا يمكن منع هذا التلوث نهائياً بالرغم من كل الاحتياطات الصحية المطبقة، فإنه يضاف إلى المادة الدهنية بعض المواد الحافظة المسموح بها صحياً.

3-3-3 المادة الدهنية المتأكسدة:

إن القيمة الغذائية لهذه المادة هي أقل منها في المادة الدهنية الطازجة فهي تتلف الفيتامينات المنحلة فيها بسبب وجود البروكسيد، وتسبب تأخيراً في نمو الكائن الحي وخاصة إذا احتوت على مواد متبلمرة وقد يؤدي إلى الموت إذا زادت نسبتها عن حد معين، كما تعتبر المركبات الحلقية المشتقة من حمض اللينولنيك (Linolenic) مواد سامة جداً.