

ولا شك أن عددا من التفاعلات الكيماوية قد يحدث خلال المعاملة الحرارية وتشتمل هذه التفاعلات على عمليات تحلل ونزع ماء الحامضين الأمينيين سيرين وثريونين بالإضافة إلى فقد الكبريت من السستين أما أحماض الجلوتاميك والأسبارتك والثريونين فتحدث لها عمليات التحليق أى تكوين حلقات cyclization .

2-5- الليبيدات Lipids

الليبيدات مجموعة غير متجانسة من المركبات يصعب إعطاء تعريف دقيق لها. ويعتمد التعريف الشائع لليبيدات على خاصية الذوبان المميزة لها حيث تعرف بأنها "الجزء من الغذاء الذى لا يذوب فى الماء ولكنه يذوب فى المذيبات العضوية كالأثير وإيثير البترول والكلوروفورم والبنزين". ويعيب هذا التعريف أن بعض المكونات مثل الجليسيريدات الأحادية monoglycerides للأحماض الدهنية قصيرة السلسلة تذوب فى الماء أكثر من ذوبانها فى المذيبات العضوية رغم كونها من الليبيدات . ويوجد تعريف آخر لليبيدات على أساس كيماوى "بأنها عبارة عن أسترات للأحماض الدهنية أو مواد يمكنها تكوين هذه الأسترات". ومعظم هذه الأسترات عبارة عن أسترات للأحماض الدهنية والجليسرول حيث تمثل أكثر من 99% من الليبيدات النباتية والحيوانية وتعرف باسم الزيوت والدهون . ويتراوح محتوى الأغذية النباتية والحيوانية من الدهن بين نسبة منخفضة (25,0%) الى مرتفعة (58%) كما يتضح من جدول 2-6 . فتحتوى الأغذية غير معدلة التركيب كاللحوم ، الغلال ، والأسماك على خليط من الليبيدات المركبة والجليسيريدات الثلاثية . أما الدهون والزيوت المستخدمة فى عمل أغذية مصنعة كالشورتنينج shortening والمرجرين margarine فهى عبارة عن مخاليط نقيه من الجليسيريدات الثلاثية . كما تقسم الدهون أحيانا الى دهون ظاهرة visible fats مثل شحم الخنزير والزبد والشورتنينج وزيتو الطبخ ودهون غير ظاهرة invisible مثل الموجودة فى منتجات الألبان (ماعدا الزبد) ، البيض ، اللحوم ، الدجاج ، الأسماك ، الفاكهة والخضروات ، ومنتجات الحبوب .

الدهون والزيوت عبارة عن جليسيريدات ثلاثية ويختلفان فى أن الدهون صلبة بينما الزيوت سائلة عند درجة حرارة الغرفة . ويمكن أن يختلف تركيب كل من الدهون والزيوت حسب مصدرهما كما تختلف صفات الجليسيريدات الثلاثية والأحماض الدهنية المكونة لها (أنظر الباب الثامن من هذا الكتاب) .

2-5-1 الأحماض الدهنية Fatty acids

عبارة عن أحماض عضوية تحتوي مجموعة كربوكسيل واحدة ، وهي عادة زوجية ذرات الكربون ولها الصيغة الجزيئية التالية : $C_nH_{2n}O_2$ ، وهي أحماض دهنية مشبعة saturated وغير مشبعة unsaturated وغير متفرعة رغم وجود أحماض دهنية فردية ذرات الكربون أو متفرعة أو أيدروكسيلية أو حلقيية أو مشابهة بنسب ضئيلة جدا في الدهون الطبيعية والمصنعة . ويمكن تقسيم الأحماض الدهنية الى قصيرة السلسلة (من 4 الى 10 ذرات كربون) ، متوسطة السلسلة (12-14 ذرة كربون) ، وطويلة السلسلة (16 ذرة كربون فأعلى) .

جدول 2-6 : محتويات الدهن في بعض الأغذية .

الناتج	% للدهن
أسبرجس	0.25
شوفان	4.4
شعير	1.9
أرز	1.4
جوز	58
جوز هند	34
فول سوداني	49
فول صويا	17
عباد الشمس	28
حليب	3.5
زبدة	80
جبن	34
همبورجر	30
قطيعات لحوم	30-10
دجاج	7
فخذ خنزير	31
سمك القد	0.4
سمك الهادوك	0.1
الرنجة	12.5

المصدر : (1990) de Man .

وتقسيم الأحماض الدهنية إلى مشبعة وغير مشبعة مهم في مجال تقنية الأغذية لارتفاع نقطة الإنصهار للأحماض المشبعة عن غير المشبعة وبالتالي تؤثر نسبة الأحماض الدهنية المشبعة/الغير مشبعة على الخواص الفيزيائية للزيوت والدهون . وتوجد الأحماض الدهنية غير المشبعة في صورة المشابه سيس cis في الدهون الطبيعية غالباً ، رغم تواجد أحماض من نوع المشابه ترانس trans في دهون حليب المجترات وفي الدهون المهدرجة بالعامل المساعد ، ويوضح جدولاً 7.2 ، 8.2 الإسم العلمي والشائع والصيغة التركيبية للأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة على الترتيب . كما تقسم الأحماض الدهنية إلى أحماض دهنية ضرورية essential وغير ضرورية non-essential .

جدول 7.2 : الأحماض الدهنية المشبعة .

الصيغة المختصرة	الصيغة البنائية	الاسم الشائع	الاسم العلمي
4 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	بيوتريك Butyric	n- Butanoic - بيوتانيك
6 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	كابتريك Caproic	n- Hexanoic - هكسانيك
8 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	كابتريك Caprylic	n- Octanoic - أوكتانيك
10 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	كابتريك Capric	n- Decanoic - ديكانيك
12 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	لوريك Lauric	n- Dodecanoic - دوديكانيك
14 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	ميرستيك Myristic	n- Tetradecanoic - تتراديكانيك
16 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	پالميتيك Palmitic	n- Hexadecanoic - هكساديكانيك
18 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	ستياريك Stearic	n- Octadecanoic - أوكتاديكانيك
20 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	أراكيديك Arachidi	n- Eicosanoic - إيكوزانيك
22 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$	بهينيك Behenic	n- Docosanoic - دوكونانيك
5 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	فاليريك Valeric	n- Pentanoic - پنتانيك
7 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	إينانثيك Enanthic	n- Heptanoic - هبتانيك
9 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	پلارجونيك Pelargonic	n- Nonanoic - نونانيك
11 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$	—	n- Undecanoic - أونديكانيك
13 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	—	n- Tridecanoic - تريديكانيك
15 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$	—	n- Pentadecanoic - پنتاديكانيك
17 : 0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$	مارجريك Margaric	n- Heptadecanoic - هبتاديكانيك

n = normal = أي أن السلسلة الهيدروكربونية مستقيمة وغير متفرعة .

المصدر : (1990) de Man ، أمان ويوسف (1996) .

جدول 2-8 : الأحماض الدهنية غير المشبعة

الصيغة المختصرة	الصيغة البنائية	الاسم الشائع	الاسم العلمي
10:1	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$	—	مك-9-إينيك Deco-9-enoic
12:1	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$	—	دوديك-9-إينيك Dodec-9-enoic
14:1	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$	Myristoleic ميرستوليك	تتراديك-9-إينيك Tetradec-9-enoic
16:1	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$	Palmitoleic بالميتوليك	مكسليك-9-إينيك Hexadec-9-enoic
18:1	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$	Oleic أوليك	أوكتاديك-9-إينيك Octadec-9-enoic
18:1	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$	Vaccenic فاكسينيك	أوكتاديك-11-إينيك Octadec-11-enoic
18:2 ω 6	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot (\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$	Linoleic لينوليك	أوكتاديك-9,12-ديينيك Octadec-9,12-dienoic
18:3 ω 3	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$	Linolenic لينولينيك	أوكتاديك-9,12,15-تريينيك Octadeca-9,12,15-trienoic
18:3 ω 6	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot (\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$	J-linolenic ج-لينولينيك	أوكتاديك-6,9,12-تريينيك Octadeca-6,9,12-trienoic
18:3	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot (\text{CH} = \text{CH})_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$	Elaeostearic إلستستريك	أوكتاديك-9,11,13-تريينيك Octadeca-9,11,13-trienoic
20:1	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$	Gadoleic جاوليك	إيكوز-9-إينيك Eicos-9-enoic
20:4 ω 6	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot (\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	Arachidonic أركايدونيك	إيكوزا-5,8,11,14-تتراينيك Eicosa-5,8,11,14-tetraenoic
20:4 ω 3	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	EPA إي بي أ	إيكوزا-5,8,11,14-تتراينيك Eicosa-11,14,17-pentaenoic
22:1	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$	Erucic إيروك	دوكوز-13-إينيك Docos-13-enoic
22:6 ω 3	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	DHA دي إتش أ	دوكوزا-6,9,12,15-هكساينيك Docosa-6,9,12,15-hexaenoic

المصدر : de Man (1990) ، أمان ويوسف (1996) .

وعادة تختلف الدهون في أنواع الأحماض الدهنية الشائعة بها حسب مصدرها. فيتميز دهن حليب المجترات باحتوائه على كميات كبيرة نسبياً من الأحماض الدهنية

المشبعة قصيرة السلسلة (4-10 ذرات كربون) مع أحماض البالميتيك والأولييك والاستياريك .

أما الدهون الحيوانية المخزنة animal depot fats فتعتبر غنية في الأحماض الدهنية المشبعة وبصفة أساسية حامضى البالميتيك والاستياريك ، وفي نفس الوقت فإنها فقيرة في الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع polyunsaturated . وعادة تمثل الأحماض الدهنية ذات الثماني عشرة ذرة كربون حوالى 70% من الأحماض الدهنية الكلية . وتتميز دهون الحيوانات خاصة الثديية بتكوين بسيط من الأحماض الدهنية والذي يزداد تعقيدا في الطيور . ويتأثر نوع الأحماض الدهنية في الدهون المخزنة بنوعها الموجود في علف الحيوان . وعادة تستخدم القيمة اليودية iodine value لقياس عدم التشبع الكلى في الدهون ، فمثلا القيمة اليودية لدهن البقر حوالى 50 والخنزير 60 .

وتحتوى الزيوت البحرية marine oils على أنواع كثيرة من الأحماض الدهنية . وتتميز بأنها فقيرة في الأحماض الدهنية المشبعة وغنية في الأحماض الدهنية غير المشبعة خاصة طويلة السلسلة المحتوية على 20 أو 22 ذرة كربون أو أكثر والتي تحتوى على عدة روابط مزدوجة حتى 6 روابط ، مع زيادة إمكانية المشابهات الموضعية positional isomers ، وتشمل هذه الأحماض : حمض EPA (eicosapentaenoic acid 5ω3) : 20) وحمض DHA (docosahexaenoic acid 6ω3 : 22) والتي يتضح أن لهما فوائد طبية ولا تخلق في الإنسان ولكنها توجد بنسبة كبيرة في أسماك المياه العميقة الباردة مثل أسماك القد cod والإسقمري mackerel والتونة وسمك أبو سيف sword fish والسردين والرنجة herring . ويقصد بالرمز "ω أوميغا" أن ترقيم الحامض الدهنى يبدأ من ناحية مجموعة الميثايل الطرفية ، والرقم الموجود قبله يدل على عدد الروابط المزدوجة أما الرقم الموجود بعد الرمز ω فيدل على موضع أول رابطة مزدوجة تبادلية من ناحية الطرف الميثيلى ، وتسمى كذلك باسم أحماض دهنية من نوع (n-3 fatty acids) . ويبلغ الرقم اليودى لزيوت الرنجة حوالى 125 مما يدل على ارتفاع عدم تشبعها وبالتالي على قابليتها الكبيرة للأكسدة الذاتية . وعادة تتواجد الروابط المزدوجة في الزيوت البحرية في صورة المشابه سيس cis . والأحماض الدهنية المشبعة التي تكون الزيوت البحرية هي الميريستيك والبالميتيك مع كميات صغيرة من حمض الإستياريك .

وتتميز دهون البذور seed fats بانخفاض محتواها من الأحماض الدهنية المشبعة حيث تحتوى على أحماض البالميتيك والأولييك واللينوليك واللينولينيك بينما تحتوى دهون جلد أو قشور الفاكهة fruit coat fats على أحماض البالميتيك والأولييك

بصفة أساسية وأحيانا حمض اللينولييك . ويمكن تقسيم الدهون والزيوت النباتية vegetable oils على أساس مكوناتها من الأحماض الدهنية الى ثلاث مجموعات: وتشمل المجموعة الأولى الزيوت المحتوية بصفة أساسية على الأحماض الدهنية ذات 16 أو 18 ذرة كربون وهي تشمل معظم زيوت البذور مثل زيوت بذرة القطن والبقول السوداني وعباد الشمس والذرة والسمسم والزيتون والنخيل وفول الصويا والقرطم safflower . وتشمل المجموعة الثانية زيوت البذور التي تحتوى على حمض الأروسيك (دوكوز-13-إينويك-docos-13-enoic) كزيوت بذور الشلجم rapeseed وبذور المستردة mustard seeds . وتتضمن المجموعة الثالثة للدهون النباتية والتي تشمل زيوت جوز الهند coconut ونوى النخيل palm kernel والتي تتميز بأنها عالية التشبع (رقمها اليودي حوالى 15) وزبدة الكاكاو cocoa butter التي تستخرج من فول الكاكاو وتتميز بصلابتها وسهولة تقصفها عند درجة حرارة الغرفة (رقمها اليودي حوالى 38) . ويعتبر حمض البالمتيك من أكثر الأحماض الدهنية شيوعا فى الزيوت النباتية بينما تحتوى على كميات قليلة جدا من حمض الأستياريك . بينما تعتبر الزيوت التي تحتوى على حمض اللينولينيك غير ثابتة وتحتاج لهدرجة بسيطة لخفض نسبة هذا الحمض قبل استخدامها فى الغذاء . وهناك حمض دهني ضرورى essential من نوع n-6 وهو حمض جاما لينولينيك gamma-linolenic acid (18=3n-6) وله أهمية كبيرة من الناحية الصحية ، لدوره فى تخليق البروستاجلاندينات prostaglandins ، وهو يوجد بنسبة 8-10% فى زيت زهرة الربيع المسائية evening primrose .

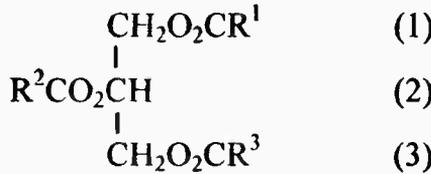
وتتميز زيوت بذور العائلة الصليبية crucifera والتي تتضمن زيت الشلجم والمستردة بوجود حمض الأروسيك وكمية صغيرة من حمض إكوز-11-إيويك . eicos-11-enoic acid . ويحتوى زيت الشلجم لصنفى *Brassica napus* و *Brassica campestris* على 45 و 22% حمض أروسيك على الترتيب ، ونظرا للتأثيرات الصحية السامة لهذا الحامض أمكن إنتاج أصناف جديدة من بذور الشلجم منخفضة فى هذا الحمض low erucic acid rapeseed (LEAR) تستخدم لإنتاج الزيت . وعندما تكون البذور الناتجة منخفضة أيضا فى الجلوكوزينولات glucosinolates فيسمى باسم زيت كاتولا canola حيث يحتوى على أقل من 1% أروسيك ويحتوى نسبة عالية من حمض الأولييك وكذلك حمض لينولنيك ويشبه زيت فول الصويا .

وتتنمى زيوت جوز الهند ونوى النخيل الى دهون حمض اللوريك lauric حيث تحتوى على نسبة عالية منه ومن الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة . وتتميز

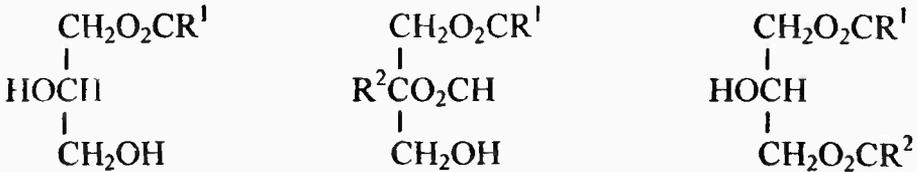
زبدة الكاكاو باحتوائها على نسب متساوية تقريباً من الأحماض الدهنية بالمتك وستياريك وأوليك .

2-5-2 الجليسيريدات Glycerides

يمكن تعريف الدهون الطبيعية بأنها عبارة عن مخلوط من الجليسيريدات الثلاثية المختلطة وتغيب عنها الجليسيريدات الثلاثية البسيطة وتتوزع الأحماض الدهنية بين الجليسيريدات وفي داخلها إختيارياً وليس عشوائياً . وتتكون صور مشابهة enantiomorphic عندما يوجد استبدال غير متماثل asymmetric في جزء الجليسرول كما يحدث في 1-جليسيريدات أحادية ، 1، 2، -1 ، 1، 3-جليسيريدات ثنائية التي تحتوى مجاميع أسيلية مختلفة وفي كل الجليسيريدات الثلاثية التي تحتوى أيضا مجاميع أسيدية مختلفة في موضعي 1، 3- . ويكون الترقيم المتخصص للمشابهات (Sn) stereo- stereo specific numbering في الجليسيريدات الثلاثية (شكل 2-13) كما يلي :



جليسيريد ثلاثي (triacylglycerol)



1-monoglyceride

1,2-diglyceride

1,3-diglyceride

1-جليسيريد أحادى

1، 2-جليسيريد ثنائى

1، 3-جليسيريد ثنائى

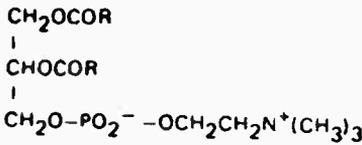
شكل 2-13 . الصيغ التركيبية العامة لبعض الجليسيريدات

(لمن يرغب فى المزيد من التفاصيل الرجوع الى صفوت وزملانه ، 1963 و أمان ويوسف ، 1996) .

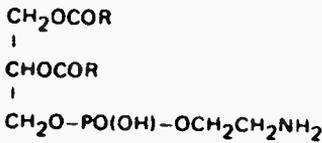
2-5-3 الفوسفوليبيدات Phospholipids

تحتوى كل الزيوت والدهون والدهون الأغذية على عدد من الفوسفوليبيدات تبلغ أدهاها فى الدهون الحيوانية النقية مثل شحم البقر والخنزير . وتوجد بنسبة 2-3% فى الزيوت الخام النباتية لبذرة القطن والذرة وفول الصويا . وتوجد الفوسفوليبيدات فى

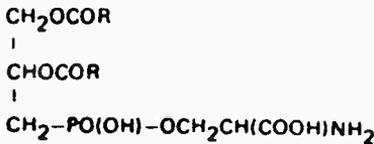
الأنسجة العضلية للأسماك والقشريات والرخويات وتبلغ حوالي 0.7%. وإحتواء
جزء الفوسفوليبيد على جزء محب للدهون وآخر محب للماء فإن لها فاعلية سطحية.
ونظرا لسهولة هدرتها فتتم إزالتها من الدهون والزيوت خلال عملية التكرير ،
ويوضح شكل 2-14 تركيب بعض الفوسفوليبيدات الهامة . وتجدر الإشارة إلى أنه يتم
استخدام الفوسفوليبيدات المزالة من زيت فول الصويا والتي تتكون من 35% ليثيسين و
65% كيفالين - كعوامل استحلاب في بعض الأغذية كالشيكولاتة . وعادة فإن تركيب
الأحماض الدهنية في الفوسفوليبيدات يكون مختلفا وأكثر عدم تشبعا عن الموجود في
الزيوت النباتية ودهن اللبن ودهن لحم وكبد الأسماك .



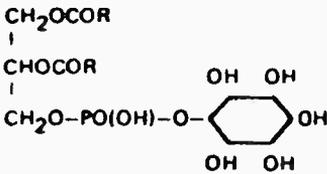
ليثيسين



فوسفاتيد إيثانول أمين (كيفالين)



فوسفاتيديل سيرين



فوسفواتوزيدات

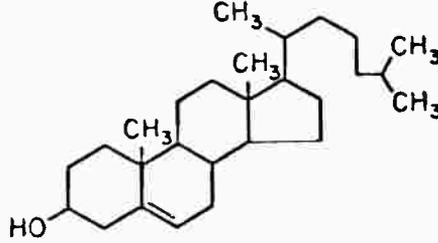
شكل 2-14 : تركيب بعض الفوسفوليبيدات الهامة .

4-5-2 المواد غير القابلة للتصبن Unsaponifiables

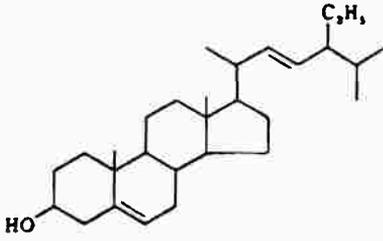
تتكون المواد غير القابلة للتصبن في الدهون من الستيرولات sterols
والكحولات الأليفاتية والكحولات التربينية والسكوالين squalene والهيدروكربون.
وتمثل الستيرولات المكون الأكبر للمواد غير القابلة للتصبن في معظم الدهون.
وتحتوى الدهون الحيوانية على الكوليستيرول cholesterol بنسبة أكبر وكمية قليلة

من ستيروولات أخرى مثل اللانوستيروول lanosterol . وتحتوى الزيوت والدهون النباتية على ستيروولات نباتية phyosterols وأكثرها إنتشاراً بيتا سيتوستيروول β -sitosterol وكامبستيروول campesterol وستيجماستيروول stigmasterol وهذا الأخير يحل محله براسيكاستيروول brassicasterol فى زيت بذور الشلجم . ويستدل بتقدير كمية وصفات الستيروولات النباتية على غش الدهون الحيوانية بزيوت نباتية. ويمثل الكوليستيروول الأستيروول الرئيسى فى الأسماك حيث يبلغ حوالى 99% من الستيروولات ، ويوضح شكل 2-16 تركيب الستيروولات الحيوانية والنباتية.

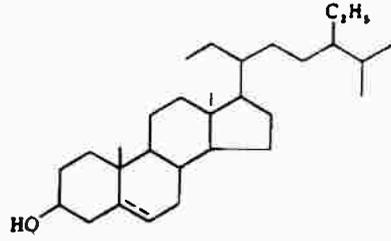
وتتبع الهيدروكربون الموجودة فى المواد غير القابلة للتصبن مجموعة البارافينات غير المتفرعة n-paraffins والمتفرعة . ويظهر تركيب السكوالين وكحول تربينى هو جرانيل جرانيلول geranyl geraniol الذى يتواجد فى الجزء غير الجليسيريدى للزيوت النباتية (شكل 2-17) .



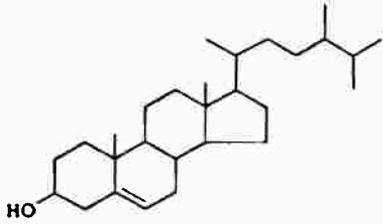
كوليستيروول Cholesterol



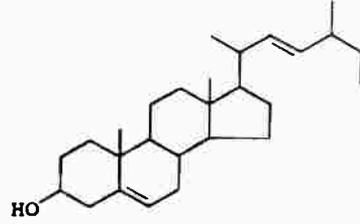
ستجماستيرون



بيتا-سيتوستيرون

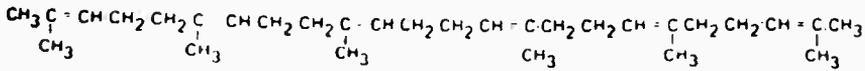


كامبستيرون

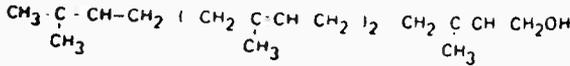


براسيكاستيرون

شكل 2-16 : تركيب الستيرولات الحيوانية والنباتية



سكوالين



جراتيل جراتيول

شكل 2-17 : تركيب السكوالين والجراتيل جراتيول .

5-5-2 الأوكسدة التلقائية (الذاتية) Autoxidation

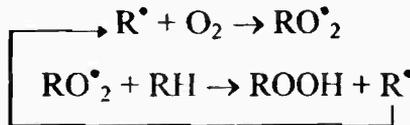
تمثل الروابط المزبوجة الموجودة في كل الزيوت والدهون ، مراكز فعالة للتفاعل مع الأوكسجين مكونة منتجات أكسدة أولية وثانوية وثالثية تجعل الدهن أو الغذاء المحتوى عليه غير صالح للإستهلاك وتوصف عملية الأوكسدة التلقائية وما يصاحبها من تدهور نكهة الدهون والأغذية الدهنية باصطلاح التزنخ أو التزرنخ rancidity والتي يعرف منها عدة أنواع (أنظر صفوت وزملائه 1963 ، أمان ويوسف 1996)،

وعادة تعنى كلمة التزنخ بالتدهور أو التلف التأكسدى ولكن فى مجال الألبان تعنى التغيرات التحليلية الناتجة من النشاط الإنزيمى . ويتميز التزنخ التأكسدى المعتاد فى الدهون مثل شحم الخنزير عند تعرضه للأكسجين بالحلاوة ولكن مع رائحة ونكهة غير مرغوبة تزداد شدتها بتقدم عمليات الأكسدة – ويستخدم مصطلح "عودة النكهة flavour reversion" الذى يظهر فى الزيوت المحتوية على حمض لينولينييك، ويحدث هذا النوع من الأكسدة فى وجود أكسجين أقل من الأكسدة العادية – وتحدث أكسدة مشابهة لعودة النكهة فى منتجات الألبان حيث تؤثر كمية قليلة من الأكسجين على فقد النكهة بالأكسدة رغم إنخفاض محتوى دهن اللبن من حمض اللينولينييك . وتؤثر العديد من العوامل على معدل الأكسدة مثل كمية الأكسجين الموجودة ، ودرجة عدم تشبع الليبيدات ، وجود مضادات أكسدة ، وجود محفزات أكسدة خاصة النحاس وبعض المركبات العضوية مثل الجزيئات المحتوية على الهيم وانزيم لبيوكسيداز lipoxidase ، وطبيعة مادة التعبئة ، التعرض للضوء ودرجة حرارة التخزين .

ويتكون تفاعل الأكسدة التلقائية من ثلاثة مراحل : الإبتداء initiation ، التقدم propagation ، الإنتهاء termination . ويحدث الإبتداء بانفصال هيدروجين المركب الأوليفنى معطيا أصلاً حراً free radical .

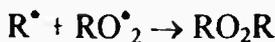


وتتم إزالة الأيدروجين من ذرة الكربون المجاورة للرابطة المزدوجة بفعل الضوء أو المعادن . ويتحد الأصل الحر بمجرد تكونه مع الأكسجين مكوناً أصلاً حراً بيروكسيديا peroxy-free radical الذى يمكنه فصل أيدروجين من جزيء آخر غير مشبع - وبذلك يبدأ تفاعل التقدم - ويتكرر مثل هذا التفاعل آلاف المرات ويأخذ طبيعة التفاعل السلسلى chain reaction :



ويحدث الإنتهاء عندما تتفاعل الأصول الحرة مع بعضها منتجة نواتج غير فعالة كما يلى :



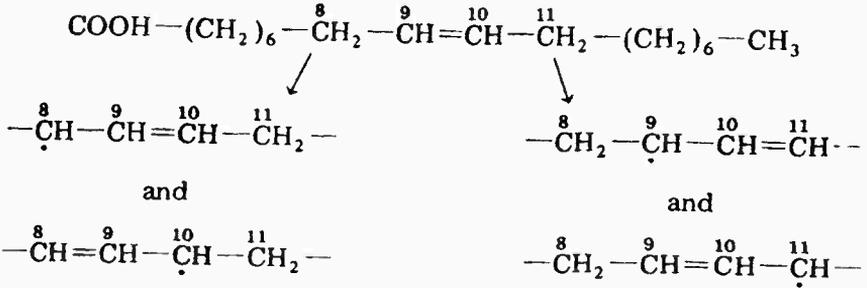


وتعتبر الأيدروبيروكسيدات المتكونة نواتج أكسدة أولية غير ثابتة تتكسر إلى نواتج أكسدة ثانوية عديدة أهمها الكربونيلات carbonyls . ولا تشارك البيروكسيدات في تدهور النكهة بل تنشأ من نواتج الأكسدة الثانوية . وتزداد كمية الأيدروبيروكسيدات ببطء في المراحل الأولى من التفاعل وتسمى هذه المرحلة بفترة الثبات أو التحضين induction period وبانتهائها تزداد كمية البيروكسيدات فجأة (تقدر في الدهون بقيمة البيروكسيد) . ويرتبط تغير الخواص العضوية الحسية بنواتج الأكسدة الثانوية التي يمكن قياسها بقيمة البنزيدين benzidine value التي تعتمد على نواتج تحطم الأدهيدات والتي تتأكسد إلى الأحماض الدهنية والتي تعتبر نواتج لكسدة ثلاثية . وبالتالي يعتمد طول فترة التحضين على طريقة تقدير نواتج الأكسدة .

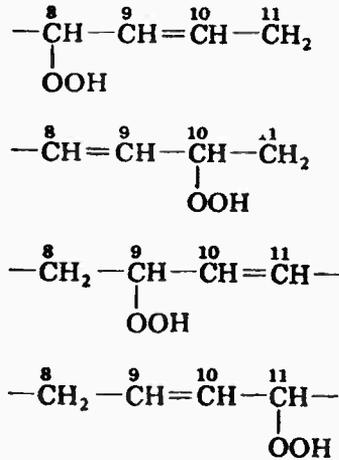
وعلى الرغم من أنه يمكن أكسدة الأحماض الدهنية المشبعة إلا أن معدل الأكسدة يعتمد كثيراً على درجة عدم التشبع . ووجد أن المعدل النسبي للأكسدة لمجموعة من الأحماض الدهنية المحتوية على 18 ذرة كربون: 18=0 ، 18=1 ، 18=2 ، 18=3 ، كان بنسبة 1=100=1200=2500 على الترتيب . ويحدث تفاعل المركبات غير المشبعة بإزالة الأيدروجين من الألفا كربون ، ويزداد ثبات الأصل الحر بالتأرجح كما يلي :



فيحدث التفاعل في حمض الأوليك (كمثال لحامض أحادي الرابطة المزدوجة monoethenoid عبارة عن cis-9-octadecenoic acid) بفصل وإزالة الأيدروجين من كربون 8 أو 11 منتجاً زوجين من هجين التآرجح كما يلي :

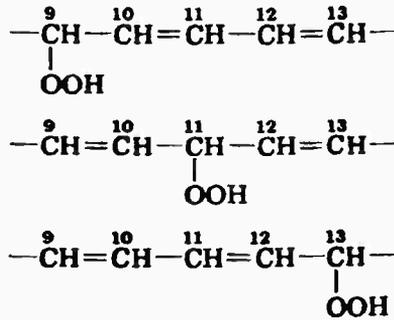


ويؤدى ذلك الى تكوين أربعة مشابهات من الأيدروبيروكسيدات كما يلي :

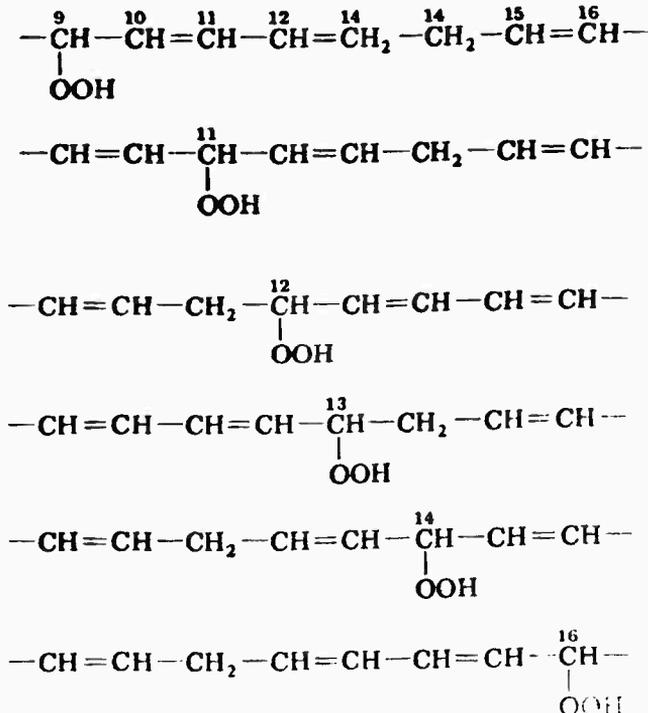


وبالإضافة الى تغير موضع الرابطة المزدوجة ، فإن 90% من مشابهات السيس تتحول إلى مشابهات الترانس .

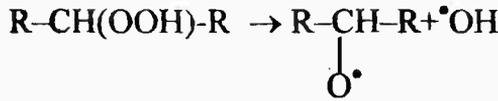
أما فى حمض لينولييك (cis-cis-9,12-octadecadienoic acid) ، فإنه تتكون ثلاثة مشابهات من الأيدروبيروكسيدات كما يلي :



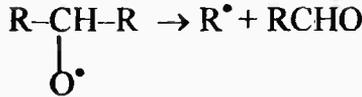
وفى هذا المخلوط من 9،11،13-أيدروبيروكسيدات ، تتواجد ذك الروابط التبادلية بكمية أكبر لأنها أكثر ثباتاً . وتوجد الأيدروبيروكسيدات فى مشابهات سيس-سيس وترانس-ترانس وتكون كمية الأخيرة أكبر عند درجات الحرارة العالية وحدوث أكسدة أكبر . وينتج عن أكسدة حمض لينولينيك (cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoic acid) ستة مشابهات من الأيدروبيروكسيدات ، كما يلى :



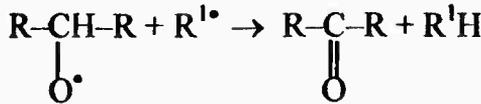
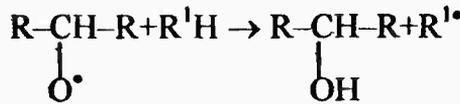
وتتكسر أيدروبيروكسيدات حمض اللينولينيك بسرعة عن نظيرتها لحامض الأوليك واللينولييك نتيجة إحتوائه على مجاميع المثيلين النشطة وهى بين رابطة فردية متبادلة مع رابطة مزدوجة . ويسهل إزالة ذرة الأيدروجين من مجموعة المثيلين وتكون ثنائى أيدروبيروكسيدات الذى يسهل تحطمه مقارنة بأكسدة حمض الأوليك . وأول خطوة فى تحطم الأيدروبيروكسيدات هى تكوين أصول حرة أكسيدية الكيل alkoxy وأيدروكسيلية :



ويتفاعل الأصل الأكسيدى الألكيل مكونا الدهيدات :



ويتضمن هذا التفاعل كسر fission السلسلة ويمكن أن يحدث على جانبى الأصل الحر . وإذا كان الأدهيد المتكون قصير السلسلة فإنه يكون متطايراً وهو المسئول عن النكهة المؤكسدة للدهون . أما إذا إتصل الأدهيد المتكون بالجزء الجليسرئدى من الجزيء فإن المركب الناتج يكون غير متطاير . ويمكن للأصل أكسيدى الألكيل أن يفصل ذرة أيدروجين من جزيء آخر لينتج كحولاً وأصلاً حراً جديداً يمكن أن يشارك فى تفاعل التفاعل التسلسلى ، وبعضها يتفاعل مع نفسه لإنهاء التفاعل ويكون كيتونات كما يلى :

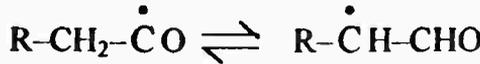


ووجد فى الدهون المؤكسدة عدة الدهيدات ولحد ما بعض الكحولات بينما لم يتأكد وجود الكيتونات . وتعتبر الأدهيدات مركبات نكهة قوية ويمكن اكتشاف نكهتها عند تركيزات منخفضة أقل من واحد جزء فى البليون لمركب 2,4-decadienal

وينخفض هذا التركيز إذا وجدت في الأدهيدات روابط مزدوجة . ويمكن أن تتأكسد هذه الأدهيدات إلى أحماض دهنية أو نواتج أكسدة ثالثة أخرى .

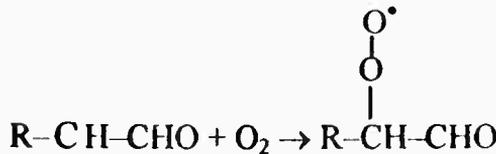
وعندما يحدث كسر لسلسلة الأصل الحر أكسیدی الألكيل على الجانب الآخر لمجموعة الأصل الحر فإن التفاعل لا يكون أدهيدات متطايرة ولكنه يكون جليسيريدات الدهيدية aldehydo-glycerides غير متطايرة لاتزول بعملية إزالة الرائحة - بعكس المتطايرة - وبما يؤدي إلى خفض ثبات الزيوت التي حدث لها أكسدة قبل عملية التكرير .

ويعتمد معدل ومسار الأكسدة التلقائية على تركيب الدهن - درجة عدم تشبعه ونوع الأحماض الدهنية غير المشبعة الموجودة . وتعتبر درجة الحرارة من أهم العوامل المؤثرة على معدلات تفاعل الأكسدة ولا يوقف التفاعل تماماً حتى بخفض درجة الحرارة إلى التجميد . ويسرع الضوء والإشعاعات المؤينة بشدة من التفاعل . ويمكن الآن التفرفة بين الأكسدة الحساسة للضوء photosensitized والنتيجة من الأصول الحرة حيث تكون الأولى صورة أكسجين منفرد singlet O_2 بميكانيزم مختلف عن تفاعلات الأصول الحرة . وبالتالي يؤدي عرض الأغذية في أوعية شفافة في محلات التوزيع supermarkets إلى فساد تأكسدي يمكن منعه بإزالة الأكسجين من الأغذية رغم صعوبة ذلك عملياً . وعند تعريض الزيت لدرجة حرارة عالية (100°C - 140°C) كالمستخدمة في الإختبارات المسرعة للثبات (طريقة الأكسجين الفعال (active O_2 method) فإنه يتكون حمض الفورميك من هدم الأدهيدات ، والذي يتخذ كدلالة على إنتهاء فترة الحضانة وتؤدي فوق الأكسدة peroxidation إلى توازن بين الأدهيدات بين صورتين :

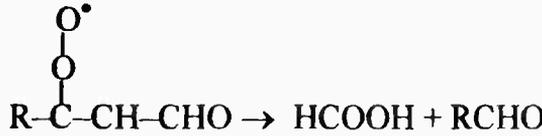


ثم يربط الهجن الثاني الأكسجين على نرة كربون ألفا مكوناً الدهيد ألفا

أيدروبيروكسي α -hydroperoxy كالتالي :

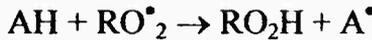
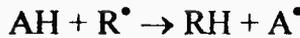


وينتج حمض الفورميك والدهيد جديد نتيجة تكسر رابطة الكربون والأكسجين :



وينكون بالإضافة لحمض الفورميك كميات صغيرة من أحماض الخليك والكايروبك . ويسرع أكسدة الدهون وجود النحاس والى حد ما الحديد ولذلك تستخدم مثبطات deactivators للمعادن مثل حمض الستريك لخفض هذا التأثير . كما تعمل مركبات الهيم وانزيم لبيوكسيداز (أو lipoxxygenase) كعوامل مساعدة لأكسدة الليبيدات . وتعمل مضادات الأكسدة antioxidants بكفاءة على إبطاء الأكسدة وزيادة فترة التحضين ، مثل التوكوفيرولات الموجودة بكثرة فى الزيوت النباتية (دون الدهون الحيوانية) وهو ما يفسر ارتفاع ثباتها .

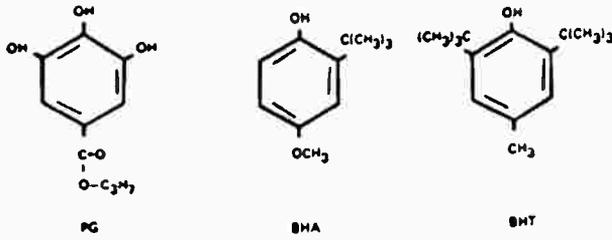
ويمكن أن تتولد أيضا مضادات الأكسدة - بالإضافة للتوكوفيرولات الموجودة طبيعيا - خلال تدخين أو شى الأغذية ، كما يمكن أن تضاف اليها مضادات أكسدة مخلقة. وتعمل مضادات الأكسدة (AH) بتفاعلها مع الأصل الحر للحامض الدهنى أو الليبروكسى مسببا إيقاف التفاعل السلسلى كما يلى :



وفقد الأصل الحر لمضاد الأكسدة A^\bullet بأكسدته الى كينونات منها التفاعل السلسلى . وتعطى مضادات الأكسدة الفينولية فقط كينونات فعالة كمضادات أكسدة. وقد يؤدي استخدام تركيزات عالية من مضاد الأكسدة الى جعله يعمل كمسرع للأكسدة كما يلى :



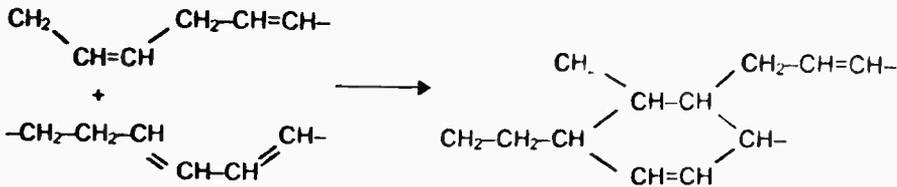
وعلى ذلك قد يؤدي إضافة مضاد الأكسدة بجانب مضادات الأكسدة الموجودة بتركيزات مناسبة طبيعيا الى حدوث اسراع للأكسدة . كما يؤدي استخدام عدة مضادات أكسدة معاً الى ظهور تأثير متآزر synergist وغالبا ترجع الى مقدرتها على خلب الأيونات المعدنية . و فيما يلى بعض الصيغ التركيبية لبعض مضادات الأكسدة شكل (2-18) .



شكل 2-18 : الصيغ التركيبية لبعض مضادات الأكسدة PG = بروبييل جالات
 BHA-propylgallate = بيوتيل هيدروكسي أنيسول
 BHT ، butylated hydroxy anisole = بيوتيل هيدروكسي
 تولولين butylated hydroxy toluene .

6-5-2 الدهون المسخنة Heated fats

عندما تسخن الدهون والزيوت خلال عمليات التصنيع التجارية (القلي frying) فيجب مراعاة إستبعاد الأكسجين . وتحت ظروف التصنيع العادية ، فلا تحدث أكسدة أو تحطم للدهون ، إلا إذا وجدت ظروف غير عادية مثل استخدام درجات حرارة عالية تشجع كثيراً عملية الأكسدة الثلاثية وتتكون حوالي 1% أحماض دهنية حرة وتخفض القيمة البيودية ويحدث دكاعة للزيت وكذلك تتكون بوليمرات . ويحدث تفاعل البلمرة بتحويل جزء من نظام سيس-سيس 1،4-دايين في حمض اللينولييك إلى ترانس-ترانس 1،3-دايين متبادل يتحدان معاً يتفاعل إضافة Diels-Alder منتجا ثنائيات dimers ثم تعطي تركيبات كبيرة بتفاعلات إضافية مع الجليسيريدات (شكل 2-19) . ويؤدي تكوين البوليمرات إلى زيادة لزوجة دهن القلي وتؤدي إلى تكوين رغاوى foaming مما يجعله غير صالح لاستكمال القلي فيه . كما تمتص الأغذية المقلية نسبة كبيرة من دهن القلي قد تصل إلى 40% ، وبالتالي يضاف زيت جديد إلى إناء القلي مما يحد من تلف زيوت القلي .



شكل 2-19 : بلمرة نظم الداين لتكوين الثنائيات dimers .

2-5-7 عودة النكهة Flavour reversion

تحدث هذه الظاهرة في زيت فول الصويا والزيوت والدهون الأخرى التي تحتوى على حمض لينولينيك عندما تتعرض للهواء . والنكهة العائدة تشبه إلى حد ما النكهة المؤكسدة التي تظهر عند المستويات المنخفضة من الأكسدة . ويحدث تدهور النكهة off-flavors في الزيوت التي لها قيمة بيروكسيد صغيرة من 1 إلى 2 رغم أن بعض الزيوت الأخرى لا تتزنخ حتى تصل قيمة البيروكسيد إلى 100 . ويعتبر حمض اللينولينيك عاملاً محددًا في إنقلاب inversion النكهة التي توصف بالعشبية grassy، والسمكية fishy ، الطلاء painty .

ويظهر أن أصل هذه النكهة هو نواتج الأكسدة المتطايرة الناتجة من أصل البنيتين الطرفي لحمض لينولينيك ، $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-}$. ويعتقد أن عودة النكهة قد ترجع إلى 3-سيس-هكسينال 3-cis-hexenal الذى يشبه رائحة الفول الأخضر . والمركبات الألهيدية ذات النكهة 2-ترانس-هكسينال 2-trans-hexenal (الأخضر ، العشبي) ، 2-ترانس نونينال 2-trans-nonenal (الزنج (rancid) ، 2- ترانس-6-سيس-نونادينال 2-trans-6-cis-nonadienal (نكهة الكرب) ، مما يوضح مدى تعقيد عودة النكهة . وتحدث مشاكل مماثلة في الزيوت عديدة عدم التشبع مثل زيت السمك وزيت الشلج .

2-5-8 الأسترة المتبادلة Interesterification

وتعنى تغيير أصول الأحماض الدهنية في جليسيريدات الدهون بعملية الأسترة المتبادلة interesterification (كما تعرف أيضا بالعشوائية randomization أو التغيير المتبادل للأستر ester interchange) وينتج جليسيريد جديد . وتعتبر عملية الأسترة المتبادلة هامة في تعديل تركيب الجليسيريدات الثلاثية وإعادة تفصيل جليسيريدات ثلاثية تختلف في بعض أحماضها الدهنية عن تلك الأصلية ومن ثم خواصها الفيزيائية والتكنولوجية والتغذوية . ونتيجة هذا التعديل تصبح أكثر ملاءمة للإستخدام كشورتنتج أو مرجرين أو دهون حلويات . وتتم عملية الأسترة المتبادلة كيمائياً أو إنزيمياً بين جليسيريد ثلاثي وكحول أو جليسيريد ثلاثي وحامض دهني أو بين جليسيريدات ثلاثية مختلفة عن بعضها . ويستخدم التفاعل في الصناعة لتحسين سلوك التبلور والمدى اللدائني plastic range والخواص الكريمة creams (التي تؤثر على حجم الكيك) للدهن . وتستخدم الأسترة المتبادلة بدلاً من الهدرجة لإنتاج المرجرين والشورتنتج مع تلافي عيوب عملية الهدرجة والتي أهمها تحول نسبة من

الأحماض الدهنية غير المشبعة من المشابه الهندسى سيس الى المشابه ترانس ومرود ذلك سلبا على القيمة التغذوية للدهن (زيادة البروتينات الشحمية منخفضة الكثافة LDL) .

وتتم عملية الأسترة بعدة طرق منها : التفاعل والتبادل بين الدهن والحامض الدهنى وتسمى التحليل الحامضى acidolysis وكذلك بالتفاعل المتبادل بين الدهن والكحول (الجليسرول) وتسمى التحليل الكحولى alcoholysis أو بالتفاعل المتبادل بين الدهن كإستر واستر آخر وتسمى نقل الأستر transesterification . كما يمكن إجراء عملية الأسترة المتبادلة للزيوت والدهون بمساعدة إنزيم الليباز lipase – glycerolester hydrolase (EC3.1.1.3) - الميكروبي ومنه ثلاثة أنواع : ليباز غير متخصص non-specific ، أو متخصص فى العمل على موضعى 1 ، 3 فى الجليسيريد 1,3-specific lipase ، أو متخصص على أحماض دهنية معينة fatty acid specific lipase (المزيد من التفاصيل أنظر الرفاعى وزملانه 1992 ، زيتون 1993 ، السيد 1994 ، عبدالرازق 1997) .

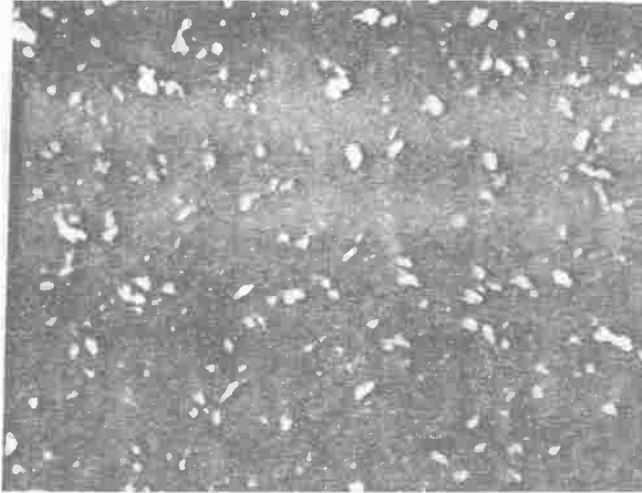
2-5-9 الخواص الفيزيائية Physical properties

تعتمد كثير من الخواص الوظيفية للدهون المستخدمة فى صورة دهون خبيز (شورتينج) shortenings ومرجرين ومستحلبات emulsions على الخواص الفيزيائية وتركيب الليبيدات أو بعض مكوناتها . وترتبط هذه الخواص الفيزيائية بالتركيب الكيماوى للجزيئات ، ومن الإعتبارات الهامة إنصهار وتصلب solidification الدهون وتركيبها البلورى وتوجيه orientation بعض المركبات الفعالة سطحيا التى تشجع تكوين المستحلبات .

وتختلف الدهون عن الزيوت فقط فى أن الأولى صلبة عند درجة حرارة الغرفة بينما الزيوت سائلة : وينتج السلوك الصلب للدهون من وجود بعض الكميات من الدهون المتبلورة . وتختلف كمية وحجم البلورات من ناتج لآخر وحتى فى المنتجات التى لها نفس التركيب ولكنها تختلف فى معاملتها الحرارية السابقة (باختلاف طرق الصناعة) . وعادة فإن حجم البلورات فى الدهون يتراوح بين 0.1 الى 5 ميكرومتر ويمكن أن تكبر إلى 50 أو 100 ميكرومتر وتصبح الدهون المحتوية على بلورات كبيرة الحجم محببة grainy (رملية المذاق) . وتكون بلورات الدهن شبكة ثلاثية الأبعاد تضى على الناتج الصلبة وتحفظ الجزء السائل من الدهن . وتحدد كمية وحجم البلورات الخواص الفيزيائية للدهن بتأثيرها على كثافة نقط الإتصال وعلى قوة التركيب الشبكي . وترابط البلورات معا يقوى تجاذب فان درفالس Van der Waals

الضعيفة عند تغليب وتعجين kneading الدهن . ومع الوقت يعاد بناء كثير من الروابط ويصبح الناتج ثيكثوتروبيا thixotropic . رغم أنه لايعاد تشكيل كل الروابط بعد تغليب الدهن حيث يفترض تحطم جزء من التركيب البلورى بصفة دائمة. ويوضح شكل 2-20 الشبكة البلورية فى المرجرين التى تم ملاحظتها بمجهر الضوء المستقطب .

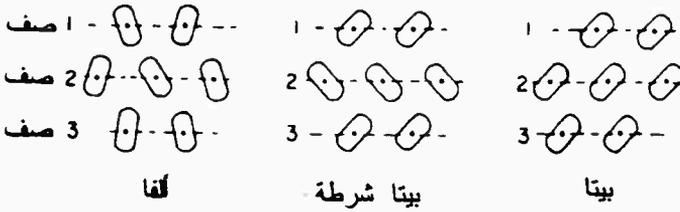
وتمثل نسبة الجزء الصلب فى الدهن أهمية كبرى فى تحديد الخواص الفيزيائية للناتج وتحفظ الدهون بسلوكها الصلب حتى عند نسبة منخفضة (10%) من محتوى الدهن الصلب . ووجد مدى ضيق نسبيا لمحتوى الدهن الصلب الذى لا يكون عنده الناتج صلباً hard أو طريا soft بشدة والذى يسمى بالمجال اللدائنى (البلاستيكى) plastic range للدهون . ويوجد فى الأسواق مرجرين طرى soft من نوع الدهون ذات المجال اللدائنى الواسع .



شكل 2-20 : البلورات فى دهن المرجرين كما تظهر بالمجهر المستقطب
المصدر : (1990) de Man .

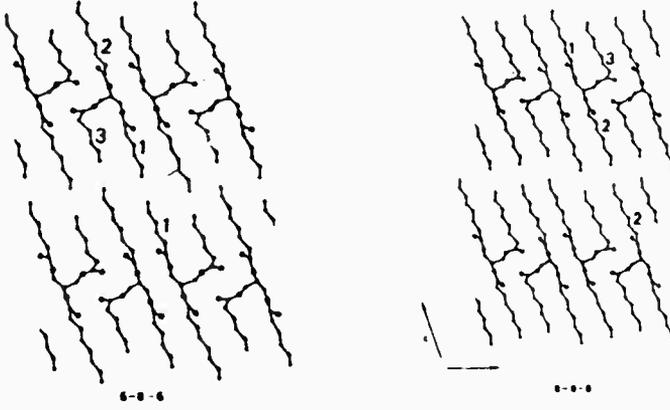
وبالإضافة إلى ما سبق ، يعتبر تعدد الأوجه البلورية polymorphism من العوامل الهامة فى تصلب الدهون solidification ، والتي تعنى وجود أكثر من شكل بلورى واحد والذى ينشأ من وجود نماذج مختلفة للتكدس الجزيئى packing patterns فى بلورات الدهن . ويمكن أن توجد الجليسيريدات الثلاثية فى ثلاثة أشكال

تسمى الفا α وبيتا شرطة β' وبيتا β من أجل زيادة الثبات . وبعد تكون البلورات في الشكل منخفض الانصهار فإنه يمكن أن يتغير إلى شكل مرتفع الانصهار ويحدث هذا التغير في إتجاه واحد monotropic دائما من الثبات المنخفض إلى المرتفع . ويؤدي وجود تعدد الأوجه إلى ظاهرة تعدد درجات الانصهار m.p. multiple . وعندما يتبلور الدهن في شكل غير ثابت ثم يسخن عند درجة حرارة أعلى قليلا من نقطة الانصهار فإنه قد يعاد تصلبه resolidify إلى شكل أكثر ثباتاً . ويؤدي إختلاف نماذج تكس سلاسل الأيدروكربون إلى تعديلات بللورية مختلفة . ويوضح شكل 2-21 عدة تراكيب عرضية cross-sectional للمركبات طويلة السلسلة في عدة أشكال مختلفة من صور تعدد الأوجه . حيث توجه محاور السلسلة في الشكل ألفا



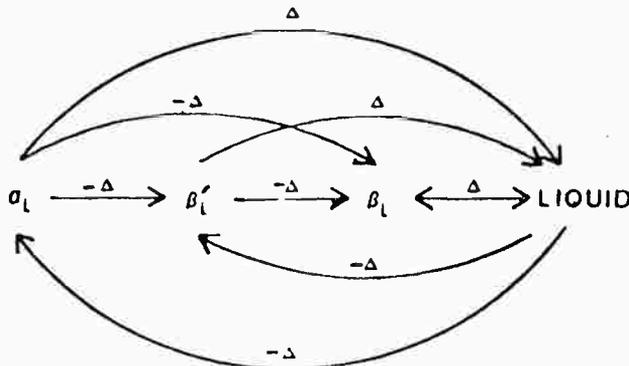
شكل 2-21 : التركيب العرضية للمركبات طويلة السلسلة
المصدر : (1990) de Man

عشوائيا وتكون البلورة صفحية سداسية hexagonal قابلة للكسر وشفافة ويبلغ حجمها 5 ميكرومتر ، أما النوع بيتا شرطة β' فإنها تكون صفوفها بديلة في عكس الإتجاه وللبلورات شكل المعين orthorhombic وهي إبرية بالغة الصغر لا يزيد طولها عن واحد ميكرون . وتوجه الصفوف في الشكل بيتا في نفس الإتجاه وتكون البلورات ثلاثية الميل triclinic وهي كبيرة خشنة متوسط حجمها 50-85 ميكرومتر . ويمكن تمييز الأشكال متعددة الأوجه بالفروق في زاوية ميل angle of tilt الوحدة الخلوية unit cell في البلورة . ويساعد تحليل التشنث بأشعة اكس X-ray diffraction على قياس الفراغات spacing القصيرة والطويلة في الخلية المفردة unit cell . ويوضح شكل 2-22 التنظيم المائل tilted arrangement للجليسريدات في تركيب البلورة .



شكل 2-22 : التنظيم المائل tilted للجلايسريدات في التركيب البلوري .
 والمثال المفترض لتركيب الجلايسريدات 8-8-8 و 6-8-6 .
 المصدر : de Man (1990) .

وعند إنتاج دهون الخبيز (الشورتينج shortenings) فيجب أن يبلور الدهن في شكل بيتا شرطة β -prime وتعطى الدهون التي لها ميل للتغير إلى شكل بيتا ، دهون خبيز أو مرجرين خشنة وحبيبية وقد اقترح شكل 2-23 ليوضح إمكانية الانتقال بين مختلف أشكال بلورات الجلايسريدات الثلاثية وبأن هذه الإنتقالات إما أن تكون ساحبة أو طاردة للحرارة .



شكل 2-23 : الإنتقال متعدد الأوجه polymerphic transitions بين مختلف الأشكال البلورية للجلايسريدات الثلاثية (مع ملاحظة أن حرف L أسفل للدلالة على نظام تسمية لاتون Lutton) .

المصدر : Sherbon (1974) .

وتحدد نقطة إنصهار الدهن أساسا بنقط إنصهار مكوناته من الأحماض الدهنية حيث يؤثر طول السلسلة ومقدار عدم التشبع والتوزيع الفراغى configuration الهندسى حول الرابطة المزدوجة على نقطة الإنصهار كما يؤثر عليها تنظيم الأحماض الدهنية فى الجليسيريدات الثلاثية الناتجة (جدول 2-9) .

جدول 2-9 : نقطة إنصهار (MP) بعض الأحماض الدهنية والجليسيريدات الثلاثية .

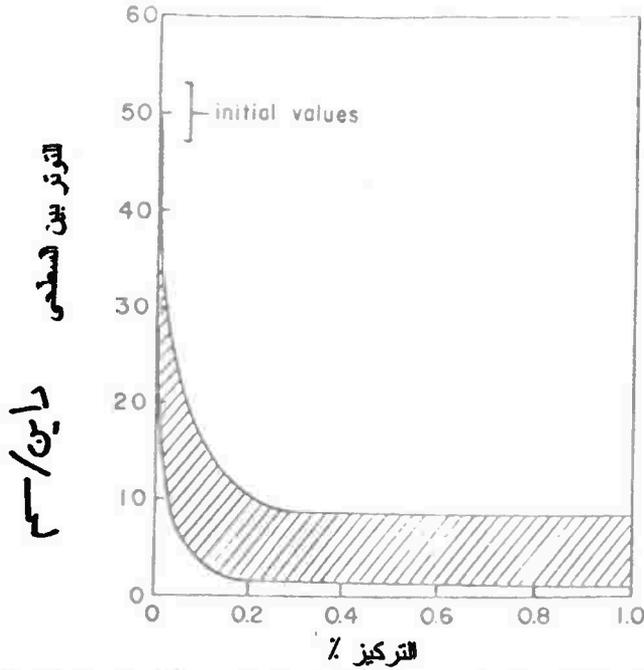
نقطة الإنصهار °م	المركبون
	1. الأحماض الدهنية:
13	أولييك (سيس)
44	الايديك (ترانس)
70	ستياريك
5-	لينولييك (سيس-سيس)
28	لينلايديك (ترانس-ترانس) Linelaidic
8-	حمض بيوتيريك
	2. الجليسيريدات الثلاثية :
72	ثلاثية التشبع : S-S-S
65	P-P-P
62	P-P-S
37	P-O-P ثنائية التشبع:
34	P-P-O
35	P-O-S
39	O-P-S
36	O-S-P
19	ثنائية عدم التشبع: P-O-O
23	S-O-O
5	ثلاثية عدم التشبع: O-O-O
42	E-E-E
10-	L-L-L

حيث S = ستيريك ، P = بالميتيك ، O = أولييك ، E = الايديك ، L = لينولييك .
المصدر : محور من (1990) de Man .

2-5-10- المستحلبات وعوامل الإستحلاب :

Emulsions and Emulsifiers

يمكن تعريف المستحلب بأنه نظام غير متجانس يتكون من سائل غير قابل للإمتزاج immiscible ينتشر جيدا فى سائل آخر فى صورة نقيطات droplets نصف قطرها 0.1 ميكرومتر . وعادة فـللمستحلبات الغذائية وجهان phases ماء وزيت ، ويتكون المستحلب زيت فى ماء (ز/م O/W) عندما ينتشر وجه الزيت فى الوجه المائى المستمر وبالعكس يكون المستحلب ماء فى زيت (م/ز W/O) عندما ينتشر وجه الماء فى الوجه الزيتى المستمر . وهذه المستحلبات غير ثابتة ويلزم لزيادة ثباتها إضافة عوامل فعالة سطحيا (من مادة واحدة أو مخلوط من عدة مواد) تسمى عوامل الإستحلاب emulsifiers والتي يمكن أيضا زيادة فعاليتها بإضافة المثبتات stabilizers . ولعوامل الإستحلاب المقدرة على خفض التوتر بين السطحى interfacial tension بين أوجه هواء - سائل وسائل - سائل نتيجة تركيبها الجزيئى الذى يحتوى على جزء قطبى محب للماء polar or hydrophilic وجزء غير قطبى كاره للماء hydrophobic ويوضح شكل 2-24 مقدرة عوامل الإستحلاب على خفض التوتر بين السطحى بنسبة 80% من 50 دايـن/سم إلى 10 دايـن/سم عند تركيزات أقل من 0.2% .



شكل 2-24: خفض التوتر بين السطحي للماء بمعظم المركبات الفعالة سطحياً
المصدر : Becher (1965) .

ويحدد الحجم النسبي للأجزاء المحبة والكارهة للماء لجزء عامل الإستحلاب سلوكه في عملية الإستحلاب والتي يعبر عنها بقيمة رقمية للتوازن بين الجزء المحب والكاره للماء والسائل HLB (hydrophile-lipophile balance) وجذبه لكل من الماء والزيت . وتدل هذه القيمة على كيفية عمل عامل الإستحلاب ولكنها لا تدل على كفاءته فعوامل الإستحلاب التي لها قيمة HLB منخفضة تميل إلى تكوين مستحلبات ماء/زيت W/O ، والتي لها قيمة متوسطة فإنها تميل إلى تكوين مستحلبات زيت/ماء O/W ، بينما تعمل عوامل الإستحلاب التي لها قيمة HLB مرتفعة كعوامل إذابة solubilizing agents ويتم حساب قيمة HLB بالمعادلة الآتية :

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A_v} \right)$$

حيث S = رقم التصبين للأستر
 A_v = قيمة الحموضة لأصل الحامض الدهني .

كما يمكن تقديرها عمليا بعدة طرق ، وتتراوح قيمتها بين صفر و 20 نظريا، وتظهر قيم HLB لبعض عوامل الإستحلاب غير الأيونية فى جدول 2-10 .
جدول 2-10 : قيم HLB لبعض عوامل الإستحلاب غير الأيونية .

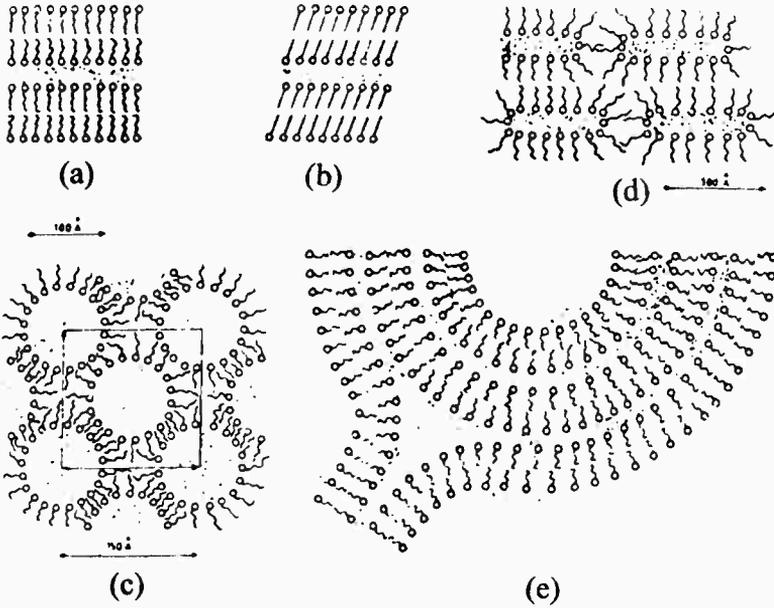
قيمة HLB	الإسم الكيماوى	الإسم التجارى	
1.8	Sorbitan trioleate	Span 85	سبان
2.1	Sorbitan tristearate	Span 65	سبان
3.2	Mono-and diglycerides from the glycerolysis of edible fats	Atmos 150	أتموس
3.5	Mono-and diglycerides from the glycerolysis of edible fats	Atmul 500	أتمال
3.8	Glycerol monostearate	Atmul 84	أتمال
4.3	Sorbitan monooleate	Span 80	سبان
4.7	Sorbitan monostearate	Span 60	سبان
6.7	Sorbitan monopalmitate	Span 40	سبان
8.6	Sorbitan monolaurate	Span 20	سبان
9.6	Polyoxyethylene sorbitan monostearate	Tween 61	توين
10.0	Polyoxyethylene sorbitan monooleate	Tween 81	توين
11.0	Polyoxyethylene sorbitan trioleate	Tween 85	توين
11.0	Glycerol monostearate (acid stable, self-emulsifying)	Arlacel 165	أرلاسيل
11.1	Polyoxyethylene monostearate	Myrj 45	ميرج
12.8	Polyoxyethylene monolaurate	Atlas G-2127	أطلس
15.0	Polyoxyethylene monostearate	Myrj 49	ميرج
16.0	Polyoxyethylene monostearate	Myrj 51	ميرج

المصدر : (1965) Graffin .

وتحتوى الأغذية على عدة عوامل استحلاب موجودة بها طبيعيا ولعل أكثرها شيوعا مركبات الفوسفوليبيدات phospholipids . ويمكن الحصول على مخلوط الفوسفوليبيدات الخام بإزالة الصمغ degumming لزيت فول الصويا وتعرف باسم ليسيثين-الصويا soya-lecithin وهى عبارة عن ليسيثين وعدة مكونات فوسفوليبيدية أخرى وتستخدم كموامل إستحلاب غذائية . ويمكن تفصيل كثير من عوامل الإستحلاب لتناسب مختلف نظم المستحلبات الغذائية ، وأكثرها إنتشارا فى هذه المجموعة الجليسريدات الأحادية monoglycerides التى تنتج بالتحلل الجليسرولى glycerolysis للدهون حيث يتم تسخينها عند درجة حرارة مرتفعة تحت تفريغ فى

وتحتوى الأغذية على عدة عوامل استحلاب موجودة بها طبيعياً ولعل أكثرها شيوعاً مركبات الفوسفوليبيدات phospholipids . ويمكن الحصول على مخلوط الفوسفوليبيدات الخام بإزالة الصمغ degumming لزيت فول الصويا وتعرف باسم ليسيثين-الصويا soya-lecithin وهى عبارة عن ليسيثين وعدة مكونات فوسفوليبيدية أخرى وتستخدم كمعامل إستحلاب غذائية . ويمكن تفصيل كثير من عوامل الإستحلاب لتناسب مختلف نظم المستحلبات الغذائية ، وأكثرها إنتشاراً فى هذه المجموعة الجليسيريدات الأحادية monoglycerides التى تنتج بالتحلل الجليسرولى glycerolysis للدهون حيث يتم تسخينها عند درجة حرارة مرتفعة تحت تفريغ فى وجود جليسرول فائض وعامل مساعد فنتج الجليسيريدات التجارية والتى هى عبارة عن مخاليط من الجليسيريدات الأحادية والثنائية والثلاثية والتى تقطر جزئياً تحت تفريغ مرتفع ليعطى ناتجاً يحتوى على مايزيد عن 90% جليسيريدات أحادية monoglyceride-1 (الفعال كمعامل إستحلاب) . وقد تم إنتاج الليسيثين التجارى والجليسيريدات الأحادية من زيوت فول الصويا وعباد الشمس فى إحدى شركات الزيوت بالإسكندرية والتى تسوقه حتى الآن (المهدى ، 1990) .

ويمكن تمثيل مقتررة جزيئات عامل الإستحلاب على توجيه نفسها عند بين السطوح بسلوك الوجه للجليسيريدات الأحادية ، حيث تظهر جزيئات عامل الإستحلاب فى النظم المائية باللورات سائلة ميزومورفية mesomorphism (تكوين أوجه للوربة متوازنة) ، حيث توجد أوجه وسطية mesophases . فعندما تسخن باللورات 1-أحادى بالمئين فى 20-30% ماء إلى 60°م يتكون وجه سطحى يسمى بالوجه الطبقي neat phase (شكل 2-25a) . ويتكون هذا التركيب من طبقتى ليبيد ثنائية الجزيء bimolecule - منفصلة عن بعضها بالماء - غير منتظمة السلاسل ويكون هذا الوجه جلاً gel عند تبريده (شكل 2-25b) حيث يصبح التركيب طبقياً مع السلاسل الهيدروكربونية التى تمتد وتميل بزواوية 54° فى إتجاه طبقات الماء . وعند تسخين الوجه الطبقي neat ، فإنه يتكون وجه مكعبى جامد stiff-cubic يسمى التركيب اللزج الأيزوتروبي viscous isotropic (شكل 2-25c) يتكون من كريات ماء صغيرة تنظم فى شبكة lattice مركزية الوجه face-centered مع توجه المجموعات القطبية باتجاه الماء . ويزيادة التسخين يتكون مائع أيزوتروبي isotropic fluid (شكل 2-25d) حيث تكون المجموعات القطبية والماء شبه قرصية disk-like . ومع زيادة الماء يحدث إنتشار dispersion (شكل 2-25e) ، حيث تكون أغلفة ثنائية الجزيء من جزيئات الجليسيريدات الأحادية والتى تتبادل مع الماء .



شكل 2-25: تركيب الأوجه الوسطية mesophases لنظم الماء - الجليسيريدات الأحادية حيث : (a) الوجه الطبقي neat phase ، (b) الجل ، الأيزوتروب اللزج ، (d) الأيزوتروب المائع، (e) الإنتشار .
المصدر : Krog and Larsson (1968) .

ويتم تثبيت المستحلبات بالعديد من المركبات ضخمة الجزيئات macromolecules كالبروتينات والنشا وغيره من المركبات . وبنوه إلى أنه توجد لعوامل الإستحلاب وظائف إضافية عديدة في الأغذية ، حيث يمكنها تكوين معقدات مع مكونات الغذاء بما يؤدي الى تعديل الصفات الفيزيكية للنظم الغذائية ، مثل عوامل الإستحلاب التي تكون معقدا مع الأميلوز amylose-complexing effect الذي يؤدي إلى تحسين مدة الصلاحية shelf life للخبز بتأثيره المانع للصلابة (antifirming effect) ويحور الخواص المميزة الفيزيكية لمنتجات البطاطس والمكرونة والأغذية المشابهة .

وتحسب كمية عامل الإستحلاب اللازمة لتكوين طبقة أحادية الجزيء لمستحلب ذي حجم معين من الحبيبات من العلاقة $A/V=6/D$ حيث D, V, A عبارة عن المساحة والحجم ونصف القطر للحبيبات الكروية على الترتيب . وقد حسبت المساحة الكلية لواحد مل من الزيت المنتشر في صورة كريات متجانسة وإذا استخدم

ستيارات الصوديوم كعامل استحلاب فإن الكمية اللازمة منه يمكن حسابها ، حيث أن لهذا الجزيء مساحة سطح حوالي 0.2 نانوميتر² :

$$\frac{\text{المساحة الكلية (nm}^2\text{)} \times 306}{10^{23} \times 6 \times 0.2} = W$$

حيث : W = وزن عامل الإستحلاب .

306 = الوزن الجزيئي لستيارات الصوديوم .

$10^{23} \times 6$ = رقم أفوجادرو Avogadro's No.

وتزداد كمية عامل الإستحلاب بشدة بانخفاض حجم حبيبات المستحلب . ويمثل ذلك عائقا عمليا أمام خفض حجم الحبيبات في عملية الإستحلاب . وعادة فإن عامل الإستحلاب الكفاء efficient هو المادة التي تكون جزيئات تتميز بارتفاع نسبة مساحة السطح إلى الوزن الجزيئي مكونا غشاء film قويا .

6-2 العناصر المعدنية Mineral elements

تحتوى جميع الأغذية على العناصر المعدنية بكميات متفاوتة ، وهذه العناصر توجد إما كألاح عضوية أو قد تكون مرتبطة بالمادة العضوية كما هو الحال بالنسبة للفسفور الذى يوجد على صورة فوسفوبروتينات وكذا بالنسبة للفسفور الذى يوجد على فوسفوليبيدات وكذا بالنسبة للمعادن التي توجد مرتبطة بالإنزيمات ، ويمكن القول بربود أكثر من 60 عنصرا معدنيا في الأغذية بوجه عام فى حين أن جسم الإنسان يحتوى على ما لا يقل عن 38 عنصرا معدنياً من بينها 17 عنصرا ضروريا essential للجسم أى يجب توفرها فى الغذاء . ومن الشائع تقسيم العناصر المعدنية الى مجموعتين هما :

أ- المعادن الكبرى Macro elements

وتشتمل على كل من البوتاسيوم ، الصوديوم ، الكالسيوم ، الماغنسيوم ، الكلوريد ، الكبريتات ، الفوسفات ، البيكربونات .

ب- معادن الأثر Trace elements

تشتمل على بقية العناصر المعدنية الأخرى ، وعادة ما تتواجد بتركيزات أقل من 50 جزء فى المليون . ويمكن تقسيم عناصر أو معادن الأثر إلى ثلاث مجموعات هي :

أولاً: عناصر أساسية من الناحية التغذوية : وتشتمل على الحديد (Fe) ، النحاس (Cu) ، اليود (I) ، الكوبالت (Co) ، المنجنيز (Mn) ، الزنك (Zn) .

ثانياً: عناصر ليس لها قيمة تغذوية وهي غير سامة : وتشتمل على الألمونيوم (Al) ، اليورون (B) ، النيكل (Ni) ، القصدير (Sn) الكروم (Cr) .

ثالثاً: عناصر ليس لها قيمة تغذوية وهي سامة : وتشتمل على الزئبق (Hg) ، الرصاص (Pb) ، الزرنيخ (As) ، الكادميوم (Cd) ، الأنثيمون (Sb) .

وتوجد بعض مكونات المعادن الرئيسية وبخاصة المعادن أحادية التكافؤ في الأغذية كأملاح ذائبة غالباً ما تكون في صورة متأينة ومن أمثلتها الصوديوم والبوتاسيوم (كاتيونات) ، الكلوريد والكبريتات (أنيونات) ، غير أن بعض الأيونات عديدة التكافؤ توجد في حالة توازن بين الصور الأيونية والذائبة والغروية كما هو الحال في اللبن واللحوم . وغالباً ما توجد المعادن في صور ممسوكة أو مخلوطة chelates وهذه عبارة عن معقدات معدنية تتكون من روابط تعاونية ممولة من جانب واحد بين المادة الماسكة (وتسمى ligand) وكاتيون المعدن .

ويمكن لعديد من الأيونات المعدنية ولاسيما المعادن الانتقالية العمل كمستقبلات لتكون معقدات الخلب . ويمكن أن يشتمل تكوين هذه المعقدات على نظم حلقيه رباعية أو خماسية أو سداسية ، ومن أمثلة الحلقات السداسية الكلوروفيل ، ومن أمثلة المكونات الغذائية التي يمكن إعتبارها معقدات معادن: الهيموجلوبين، الميوجلوبين وفيتامين ب₁₂ ، كازينات الكالسيوم . ويعتقد أن تكوين السكريات العديدة لنظام الجل (مثل الألبينات والبكتينات) مع أيونات المعادن يتم عن طريق ربط المعدن مع مجاميع الهيدروكسيل أو الكربوكسيل ، ويتطلب تكوين معقدات الخلب هذه بواسطة السكريات العديدة وجود مجاميع هيدروكسيل في أزواج متقاربة .

من ناحية أخرى فإن الفواكه تحتوى على كميات عالية نسبياً من الأحماض العضوية التي قد ترتبط بالأيونات المعدنية ويكون في مقدورها تكوين مركبات خلب chelates .

2-6-1 القيمة التغذوية Nutritional value

العناصر المعدنية مثلها مثل الفيتامينات والماء لا تتأكسد لإنتاج الطاقة لكن لها دوراً هاماً في التفاعلات التي تحفزها الإنزيمات حيث تعمل المعادن كعوامل مرافقة cofactors كما أن لبعضها وظائف تركيبية وبنائية (مثل الكالسيوم والفوسفات في تركيب كرات الدم الحمراء) ، كذلك فلبعض المعادن وظائف تنظيمية كالمحافظة على

ضغط الدم وحركة السوائل بالجسم (مثل الصوديوم والبوتاسيوم) . ولبعض العناصر المعدنية القدرة على المحافظة على التوازن الحامضى القاعدى (مثل الأيونات الموجبة والسالبة . الصوديوم ، البوتاسيوم ، الكلور ، الفوسفات والكبريتات) وكذا نقل الإشارات العصبية nerve impulses (البوتاسيوم ، الكالسيوم).

2-6-2 تداخلات المعادن مع المكونات الغذائية الأخرى

Interactions of minerals with other food components

من وجهة التغذية فإن هناك تداخلات بين بعض المعادن ومكونات معينة فى الغذاء فعلى سبيل المثال يؤدى وجود الألياف الى تقليل إمتصاص المعادن ، كذلك فقد تبين وجود تداخلات بين الحديد والزنك والكالسيوم مع الفيتات حيث تكون الأخيرة معقدات غير ذائبة مع هذه المعادن ، كما أنها قد تتداخل مع إمتصاص الكالسيوم عن طريق ربطه بالبروتينات . من ناحية أخرى فقد تزيد الإتاحة الحيوية bioavailability للحديد فى وجود اللحوم فيما يسمى بمعامل اللحم meat factor والميكانيزم الدقيق لهذا التأثير غير معروف على وجه الدقة ولكن يعتقد أن الأحماض الأمينية أو عديدات البيبتيد الناتجة عن هضم البروتينات يكون فى مقدورها جلب الحديد اللاهيمى . أما بالنسبة لمعادن الأثار فلأنها موجودة فى كل مكان من البيئة المحيطة فإنها توجد بالتالى فى الأغذية التى نأكلها . وعامة فإن تواجد معادن الأثار فى الأغذية يكون مرتبطاً بتواجد وتركيز المعادن فى البيئة على الرغم من أن هذه العلاقة ليست مطلقة ، فعلى سبيل المثال وجد أن الجزر المنزرع بولاية لويزيانا Louisiana الأمريكية يحتوى على 1283 ميكروجرام يود/1 كجم على أساس الوزن الجاف فى حين أن الجزر المنزرع بولاية فلوريدا Florida الأمريكية يحتوى فقط على 407 ميكروجرام يود/1 كجم على أساس وزن جاف . كذلك فإن أسماك المياه المالحة تعتبر غنية باليود إذ تحتوى على تركيزات تتراوح من 300 إلى 3000 ميكروجرام يود/1 كجم من اللحم وذلك على عكس أسماك المياه العذبة التى لايزيد محتواها من اليود عن كمية تتراوح من 20 الى 40 ميكروجرام/1 كجم من لحم السمك .

ويمكن تواجد عناصر الأثار فى الأغذية نتيجة لإنتقالها من التربة أو العلائق أو بسبب التلوث خلال عمليات التصنيع ، فعلى سبيل المثال يعتمد مستوى بعض معادن الأثار فى اللبن على مستواها فى عليقة الحيوان فى حين أن زيادة بعض معادن الأثار الأخرى فى العليقة لاينعكس بالضرورة على محتواها فى اللبن . من ناحية أخرى فإن القشريات crustacea والرخويات mollusks يكون فى مقدورها تركيز أيونات المعادن الموجودة فى ماء البحر حتى وأن تركيز النحاس فى هذه الأسماك قد

يصل الى ثمانية آلاف جزء فى المليون بينما يصل تركيز الزنك الى 28 الف جزء فى المليون .

وتلوث الأغذية بالمعادن يمكن أن يكون نتيجة التلوث من آلات التصنيع أو مواد التعبئة ولاسيما العلب الصفيح . ولقد تبين إختلاف محتوى عصائر الفواكه المعبأة فى عبوات مختلفة من كل من الحديد والقصدير تبعاً لنوع العبوة .

جدول 2-11 محتوى بعض عصائر الفاكهة المعبأة فى عبوات مختلفة من كل من الحديد والقصدير .

نوع العصير	الحديد جزء فى المليون	القصدير جزء فى المليون
برتقال طازج	0.5	7.5
برتقال معبأ فى زجاجات	2.5	25.0
برتقال معلب	2.5	60.0
أناناس معبأ فى زجاجة	15.0	50.0
أناناس معلب	17.5	135.0

المصدر : (Prico and Roose 1969) .

ولقد تبين أن المصدر الرئيسى للنكل الملوث للبن هو الصلب غير القابل للصدأ المستخدم فى تصنيع الآلات .

ويوجد النحاس فى الأغذية كجزء تركيبى للعديد من الإنزيمات مثل إنزيمات البولى فينوليز *polyphenolases* . ويعتبر النحاس مادة مؤكسدة *proxidant* قوية جدا إذ يحفز أكسدة الزيوت والدهون غير المشبعة وكذا حمض الأسكوربيك .

والحديد مكون من مكونات صبغات الهيم وبعض الإنزيمات ، وعلى الرغم من أن الأغذية الحيوانية تحتوى عامة على مستويات عالية من الحديد إلا أن العديد من الأغذية يفتقر إلى الحديد ، ويحتوى كبد الأبقار على عدة آلاف جزء فى المليون من الحديد جيد الإمتصاص ، أما الحديد من مصادر أخرى كالخضروات والبيض فهو أقل إمتصاصا ففى البيض يكون الحديد مرتبطاً بالفوسفات الموجود فى فوسفوروتينات صفار البيض . ويضاف الحديد للأغذية مثل الدقيق ومنتجات الحبوب بغرض التدعيم *fortification* .

والزنك من عناصر الآثار الهامة للإنسان وهو يدخل فى تركيب بعض الإنزيمات الهامة مثل إنزيم أنهيدراز الكربونيك *carbonic anhydrase* الذى يساعد على أدرة ثانى أكسيد الكربون وخروجه من الرئتين فى عملية التنفس . وتحتوى

الأسماك القشرية shell fish على أعلى مستوى للزنك (400 جزء فى المليون) فى حين تحتوى الحبوب على نحو من 30 إلى 40 جزء فى المليون . ولقد تبين أن تخزين الأغذية الحامضية (مثل عصائر الفاكهة) فى عبوات مجلفنة يؤدى إلى إذابة كمية من الزنك وقد يؤدى هذا إلى حدوث تسمم زنك . ووجد أن الزنك يرتبط ببروتينات الميوفبريل myofibrils باللحوم ، وتشير بعض الدراسات إلى أن للزنك تأثيراً على سعة مسك الماء (WHC) water holding capacity للحم .

ويوجد السلينيوم عادة مرتبطاً بالجزئيات العضوية ولاسيما البروتينات . ومعظم مركبات السلينيوم مركبات متطايرة قد تفقد بتأثيرات عمليات الطبخ أو المعاملة الحرارية . ولقد أوضحت الدراسات أن أيونات النحاس تكون معقدات قوية مع الأحماض المحتوية على مجاميع ألفاهيدروكسيل . ويمكن القول بأن الأحماض الرئيسية الموجودة بالفواكه (الستريك ، المالك ، الطرطريك) تعتبر بمثابة ماسكات متعددة فى مقدورها تكوين مركبات خلب متعددة الأنوية polynuclear chelates وتبين أن أيونات كل من النحاسيك والحديك تكون معقدات أقوى من تلك التى تكونها أيونات الحديدوز . وتعتبر معقدات السترات هى الأقوى يليها معقدات المالات ثم الطرطرات .

وفى الأغذية المعلبة قد يحدث تلوث للأغذية من العلبة نفسها كأن يلوث الغذاء بالحديد أو القصدير من معدن العلبة نتيجة لعمليات التآكل التى قد تحدث لمعدن العلبة من الداخل وتؤدى إلى إزالة القصدير detinning . وتعد هذه العملية من أخطر مشاكل تآكل العلب الصفيح بسبب عدم إستخدام الورنيش الداخلى (الإنامل enamel) الذى يتواءم وطبيعة المادة الغذائية المعلبة .

وعند تعليب الأغذية الحامضية فى غياب الأكسجين فإن القصدير يكون هو القطب الموجب فى إزواج القصدير والحديد tin-iron couples . وتحت هذه الظروف يتم إنتقال القصدير إلى داخل المحلول ببطء شديد للغاية ، ومن ثم فإنه يمكن حماية الناتج لمدة عامين أو أطول دونما حدوث تلوث بالقصدير ، غير أنه تحت ظروف أخرى يكون الحديد هو القطب الموجب وفى وجود مواد مؤكسدة أو مزيلة للقطبية depolarizing يكون تحلل القصدير سريعاً جداً . وعند إذابة معظم القصدير ينتج الهيدروجين ويحدث إنتفاخ للعلبة . وتتفاوت الأغذية فى إستعدادها لعملية إزالة القصدير وسرعة حدوث هذه العملية إذ تبين أن الأغذية التالية تكون أكثر عرضة لهذه العملية تبعاً للترتيب التالى : السبانخ - الفاصوليا الخضراء - منتجات الطماطم - البطاطس - الجزر - حساء الخضروات - الجريب فروت .

وتعتبر عملية صبغ الكبريتيد sulfide staining من المشاكل الأخرى لتآكل العلب الصفيح ، ويحدث هذا النوع من التآكل في حالة إحتواء الغذاء المعبأ على أحماض أمينية كبريتية (سستين ، سستين ، ميثيونين) ، فعند تسخين الغذاء يمكن حدوث اختزال مما يؤدي إلى تكوين أيونات كبريتيد في مقدورها التفاعل مع القصدير والحديد فيتكون كبريتيد قصديروز وكبريتيد حديد FeS . ويعتبر المركب الأول هو المكون الرئيسي المسئول عن صبغ الكبريتيد . ويمكن حدوث هذا النوع من التآكل مع أغذية مثل الأسماك والبسلة .

7-2 الفيتامينات Vitamins

تعتبر الفيتامينات من المكونات الصغرى في الأغذية والتي تلعب دوراً هاماً في تغذية الإنسان . وكثير من الفيتامينات غير ثابتة تحت ظروف خاصة من التصنيع والتخزين (جدول 12.2) وبالتالي يقل تركيزها بوضوح في الأغذية المصنعة. وتستخدم الفيتامينات المشيدة صناعياً لتعويض هذا الفقد أو لإعادة مستواها في الأغذية. وتؤدي بعض الفيتامينات وظيفتها عن طريق إشراكها كمكون لبعض المرافقات الإنزيمية والتي بدونها تفقد الإنزيمات فعاليتها كعوامل مساعدة حيوية. كما أن بعض المرافقات الإنزيمية عبارة عن مشتقات مفسفرة لبعض الفيتامينات. على ذلك تلعب الفيتامينات دوراً هاماً في ميتابوليزم الدهون والبروتينات والكربوهيدرات. وتوجد بعض المركبات المولدة للفيتامينات provitamins في الأغذية والتي تتحول إلى فيتامينات في الجسم. ويؤدي غياب أو نقص الفيتامينات إلى ظهور أمراض خطيرة. وكذلك فقد لوحظ حديثاً أن الجرعات الزائدة من بعض الفيتامينات، خاصة الفيتامينات الذائبة في الدهن ، تؤدي إلى تأثيرات سمية وبالتالي فيجب العناية بمراقبة والتحكم في عملية تدعيم fortification الأغذية بالفيتامينات. وعادة تقسم الفيتامينات إلى مجموعتين رئيسيتين هما الفيتامينات الذائبة في الماء والذائبة في الدهن. ويرتبط وجود الفيتامينات في المجاميع الغذائية المختلفة بذائبيتها في الماء أو الدهن. ويظهر جدول 13.2 الأهمية النسبية لبعض مجاميع الأغذية كمصدر لبعض الفيتامينات الهامة.

1-7-2 الفيتامينات الذائبة في الدهن Fat-soluble vitamins

أ- فيتامين A (رتينول Retinol):

يوجد فيتامين A بتركيزات مرتفعة في زيوت كبد بعض الأسماك مثل القد cod والتونة وفي كبد الثدييات وصفار البيض والحليب ومنتجاته. ولا يوجد فيتامين A في النباتات. وتوجد في النبات عدة مولدات لفيتامين A تنتمي لإصباغ الكاروتينويدات

وأهمها بيتا β -كاروتين ومركباته مثل بيتا-أبو-8'-كاروتينال β -apo-8'-carotenal واستر الايثايل لحمض بيتا-أبو-8'-كاروتينيك β -apo-8'-carotenoic acid ethyl ester (شكل 1.2) ، وكذلك ألفا α وجاما γ -كاروتين والكريبتوزانثين cryptoxanthin.

جدول 2-12 : ثبات الفيتامينات تحت ظروف مختلفة*.

نقصى فقد طبخ	تأثير الـ pH						الفيتامين
			هواء لو	قلوى	حامضى	متعادل	
	حرارة	ضوء	O ₂	7 <	7 >	7 pH	
40	غ	غ	غ	ث	غ	ث	فيتامين A
100	غ	غ	غ	غ	ث	غ	حمض اسكوربيك (C)
60	غ	ث	ث	ث	ث	ث	بيوتين biotin
30	غ	غ	غ	ث	غ	ث	كاروتين (مولد A)
5	ث	ث	غ	ث	ث	ث	كولين choline
10	ث	غ	غ	ث	ث	ث	كوبالامين (B ₁₂)
40	غ	غ	غ	غ		ث	فيتامين (D)
100	غ	غ	غ	ث	غ	غ	حمض فوليك folic
95	غ	ث	ث	ث	ث	ث	اينوزيتول inositol
5	ث	غ	ث	غ	غ	ث	فيتامين K
75	ث	ث	ث	ث	ث	ث	نياسين (PP)
50	غ	ث	ث	غ	غ	ث	حمض بانتوثينيك
5	ث	ث	غ	ث	ث	ث	بارا-حمض أمينوزويك
40	غ	غ	ث	ث	ث	ث	بيريدوكسين (B ₆)
75	غ	غ	ث	غ	ث	ث	ريبوفلافين (B ₂)
80	غ	ث	غ	غ	ث	غ	ثيامين (B ₁)
55	غ	غ	غ	ث	ث	ث	توكوفيرول (E)

المصدر : (de Man 1990).

ث : ثابت (لا يوجد تحطيم يذكر) ؛ غ : غير ثابت (تحطيم معنوي)

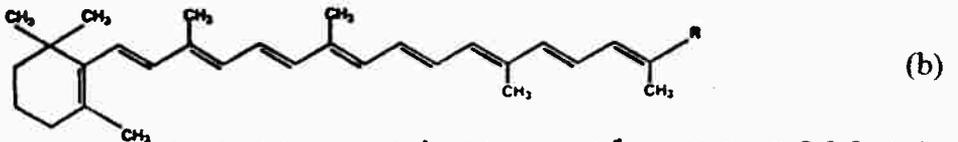
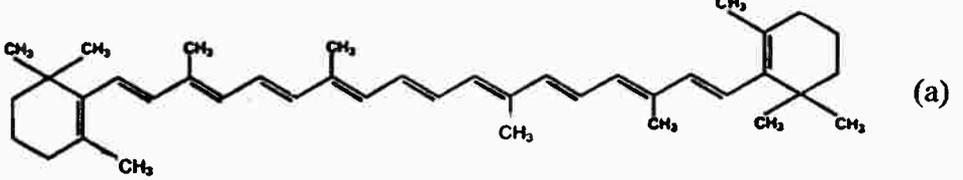
جدول 2-13: مساهمة الأغذية المختلفة في الوفاء باحتياجات الإنسان من الفيتامينات (محسوبة كنسبة مئوية من الاحتياجات) .

المجموعة الغذائية	فيتامين A	ثيامين	ريبوفلافين	نياسين	حمض اسكوربيك
لحوم ودجاج وأسماك	22.9	29.4	24.6	46.0	1.1
بيض	6.8	2.5	5.9	0.1	0.0
منتجات لبنية	11.8	9.9	43.1	1.7	4.7
دهون وزيتون	8.6	0.0	0.0	0.0	0.0
فاكهة	7.3	4.3	2.0	2.5	35.0
بطاطس وبطاطا	5.7	6.7	1.9	7.6	20.9
خضروات	36.4	8.0	5.6	6.8	38.3
بقول جافة وبسلة	أثار	5.5	1.8	7.0	أثار
دقيق (منتجات حبوب)	0.4	33.6	14.2	22.7	0.0
سكريات ومحليات	0.0	أثار	0.1	أثار	0.0
الإجمالي (%)	100	100	100	100	100
*	7700 و.د.**	1.82 مجم	2.24 مجم	22.1 مجم	107 مجم.

المصدر : (1990) de Man .

* الكميات المتاحة للإستهلاك للفرد per capita في اليوم .

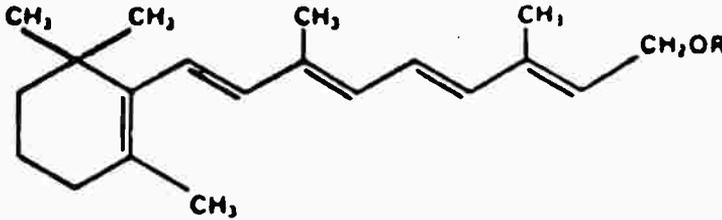
** و.د. وحدة دولية



شكل 26.2 الصيغ التركيبية لبعض مولدات فيتامين A . بيتا β -كاروتين ، (b) أبو كاروتينال (CHO=R) وأستر حمض أبو كاروتينويك $(\text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{R})$.

المصدر : (1990) deMan .

وفيتامين A عبارة عن كحول يوجد في الطبيعة كاستر مع الأحماض الدهنية (شكل 2-26) ويتميز بخواص غير مشبعة . والصورة الفعالة حيويًا لفيتامين A هي التي كلها ترانس all-trans وتعرف أيضًا بفيتامين A₁ وتوجد هذه الصورة في كل الحيوانات والأسماك . وتعرف الصورة 13 سيس cis باسم نيوفيتامين A أو A₂ وهو عبارة عن 3-ديهيدوررتينول 3-dehydroretinol وتوجد في زيت كبد أسماك المياه العذبة ولا توجد في الحيوانات الأرضية وتبلغ القيمة الحيوية للصورة A₂ حوالي 40% من الصورة A₁. ويصنع فيتامين A المشيد على صورة خلايا أو بالميتات وتمسوق تجاريًا في محلول زيت أو كمسحوق مثبت أو كمستحلبات مائية. ولا يذوب فيتامين A في الماء ولكنه يذوب في الدهون ومذيباتها. ويعبر عن مستوى فيتامين A بوحدات دولية (و. د. I.U.)- رغم أنها أصبحت غير مقبولة رسميًا.



شكل 2-27 الصيغة التركيبية لفيتامين A: خلايا (COCH₃= R) ، بالميتات
 . (CO.(CH₂)₁₄.CH₃=R)
 المصدر: (1990) de Man .

وتساوى الوحدة الدولية الواحدة 0.344 ميكروجرام من خلايا فيتامين A المبلور وتعادل 0.300 ميكروجرام من فيتامين A الحر (الكحول) أو 0.600 ميكروجرام من بيتا-كاروتين. وأوصت منظمة WHO/FAO بأنه يجب التعبير عن نشاط فيتامين A كوزن مكافئ من الرتينول مع وجوب التعبير عنه منفصلاً عن الكاروتين وعن مولدات الفيتامين الكاروتينويدية وكذلك وجوب التفرقة بين مشتقات سيس وترانس لمولدات الفيتامين في الخضروات المطبوخة . والواحد المكافئ من الفيتامين يساوى 1 ميكروجرام رتينول أو 6 ميكروجرام بيتا كاروتين أو 12 ميكروجرام من مولدات الفيتامين الأخرى كما يساوى المكافئ الواحد من الرتينول 3.3 و.د. رتينول أو 10 و.د. بيتا كاروتين. وتبلغ الجرعة اليومية المسموح بها من

فيتامين A للشخص البالغ 5000 و.د. أو 1 ميكروجرام . كما تزداد الجرعة منه في حالتى الحمل والرضاعة . ونظريا يعطى الجزئ الواحد من بيتاكاروتين جزئين من فيتامين A بينما يعطى الجزئ الواحد من ألفا أو جاما كاروتين جزينا واحدا من فيتامين A . وتتم عملية التحويل فى جدر الأمعاء الدقيقة ويخزن الفيتامين الناتج فى الكبد . وعادة لا تزيد كفاءة عملية التحويل عن 5% من القيمة النظرية وتقل عن ذلك فى الخضروات الطازجة غير المطهية (مثل الجزر النيئ) ، وتحسن كفاءة التحويل كثيرا اذا كان الكاروتين ذائبا فى الدهون. ويوضح جدول 14.2 محتوى بعض الأغذية المصرية من فيتامين A .

ويستخدم فيتامين A لتدعيم المرجرين واللبن الفرز ، كما تستخدم مولدات الفيتامين (الكاروتينويدات) كمكونات للأغذية .

ويعتبر فيتامين A ثابتا فى غياب الأكسجين . ونظرا لخواصه غير المشبعة فإنه يكون حساسا وقابلا للأكسدة خاصة تحت تأثير الضوء سواء كان ضوء الشمس أو الضوء الصناعى . ويفقد فيتامين A ثباته فى وجود الأحماض المعدنية ولكنه يكون ثابتا فى وجود القلويات وتحت مختلف عمليات التصنيع الغذائى . ويتأكسد فيتامين A ببيروكسيدات الليبيدات وتحت الظروف التى تشجع أكسدة الليبيدات وفى وجود النحاس والحديد التى تعمل كمساعدات للأكسدة prooxidant ويساعد سلق الخضروات والفاكهة فى منع فقد مولدات الفيتامين خلال التخزين المجمد .

ولا تودى بستره الألبان إلى هدم فيتامين A ولكنه يفقد بتعرضه للضوء . ويتأثر فقد الفيتامين بمدة التخزين وليس بدرجة حرارة التخزين . ولوحظ أن فيتامين A المضاف للبن يهدم بسرعة أكبر بالضوء عن الفيتامين الطبيعى . ويرجع ذلك لإختلاف انتشار الفيتامين المضاف عن الموجود طبيعيا فى اللبن . ويؤثر الشكل الذى يضاف عليه الفيتامين إلى المنتجات الغذائية على ثباته ، فإذا أضيف فى صورة خرزات beadlets يكون أكثر ثباتا عما إذا أضيف كمحلول فى الزيت حيث يمكن تثبيت الخرزات بتغطيتها ، وينخفض ثبات الفيتامين كثيرا اذا انكسر هذا الغطاء بابتلاله بالماء مثلا .

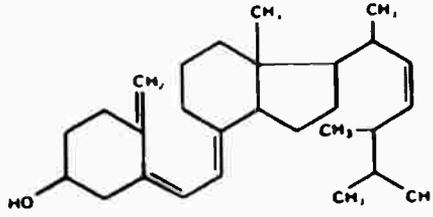
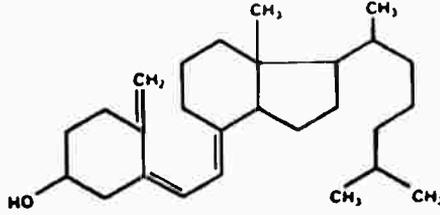
جدول 2-14: فيتامين A في بعض الأغذية المصرية الطازجة .

المادة الغذائية	و.د. فيتامين 100/A جم	المادة الغذائية	و.د. فيتامين 100/A جم	المادة الغذائية	و.د. فيتامين 100/A جم
الكرب	100	الجواقة	284	البامبو	649
أوراق الكرفس	846	الليمون الحلو	63-47	البصلة	671
الشيكوريا	4104	اليوسفي	833	التفاح	235
الخبيزة	14987	المانجو	1519	تفافل الأخضر	1767
الملوخية	12547	البرتقال	484	القرع	985
أوراق الحلبة الخضراء	6155	التين الشوكي	98	التشوك	136
الكرات	2785	الثقل	5682	البيض الكامل	1665
الحس البامبو	1500	ورق العنب	10508	اللبون	473
البقدونس	7670	رؤوس الفجل	15	دهن الجاموس	3041
الرجلة	4772	رؤوس الثقل	23	كبد المعجول	2995
أوراق الفجل الخضراء	5998	رؤوس الجزر الأصفر	22	الجبن الأبيض	233
السبانخ	17803	رؤوس الجزر الأحمر	322	الجبن القريش	142
التفاح	130	البطاطا الصفراء	129	زبد البقر	3040
الزبدية	273	البطاطا البيضاء	28	زبد الجاموس	2995
الموز	473	الثقل	98	المسك البلطي	53
البلح الطازج	240	البطاطس	56	سمك بياض	84
التين	47	التفريسط	77	لحم البقر الأحمر	61
العنب	80	الفول الأخضر	217	لحم الضأن	35
الجميز	435	الخيار	183		

المصدر: صفوت وزملائه (1965) مأخوذ عن قسم الكيمياء الحيوية بكلية الطب جامعة القاهرة (يتصرف).
 • في حالة الأغذية المحتوية على كاروتين (مولد فيتامين A) حسبت % للفيتامين بضرب نسبة الكاروتين مجم $\times 1000 / 0.6$ للحصول على الوحدات الدولية (و.د.).

ب- فيتامين D :

يوجد هذا الفيتامين في عدة صور ؛ أهمها فيتامين D_2 لرجوكالسيفرول ergocalciferol و فيتامين D_3 أو كوليالكالسيفرول clolecalciferol (شكل 2.28) .
 ولا يوجد فيتامين D في المنتجات النباتية . ويوجد فيتامين D_2 بكميات صغيرة في زيوت كبد الأسماك بينما ينتشر فيتامين D_3 بكثرة في المنتجات الحيوانية وبكميات كبيرة في زيوت كبد الأسماك وبكميات صغيرة في البيض واللبن والزبد والجبن (جدول 15.2) .

D₂D₃

شكل 2-28 . الصيغ التركيبية لفيتامين D₂ و D₃ .

جدول 2-15 . محتوى بعض الأغذية من فيتامين D .

ميكروجرام فيتامين D/1000 جم من الجزء المأكل	الناتج
5-2	الكبد (بقري وخنزير)
44	البيض
0.9	اللبن
40-2	الزبد
47-12	الجبن
2500	زيت الرنجة herring

المصدر : (1990) de Man .

ويتولد كل من فيتامين D₂ و D₃ من المولدات الفيتامينية ارجوستيرول و ergosterol و 7-ديهيدروكوليسترول 7-dehydrocholesterol على الترتيب بتعرضها للأشعة فوق البنفسجية ويمكن أن تتحول المولدات الفيتامينية في جلد الإنسان بتعرضه لأشعة الشمس ويتعرض الإنسان بشدة لأمراض نقص فيتامين D - أكثر من أي فيتامينات أخرى - نتيجة وجود فيتامين D في أغذية قليلة . وتساعد إضافة فيتامين

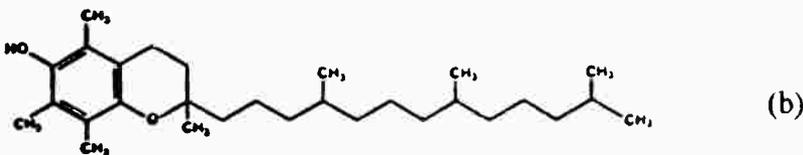
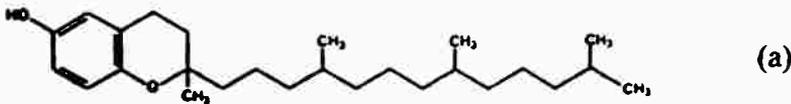
D إلى بعض الأغذية على إستتصال مرض الكساح فى الأطفال وهو المرض الناتج عن نقص هذا الفيتامين . وعادة يستخدم اللبن والمرجرين كأغذية حاملة لفيتامين D المضاف .

وعرفت منظمة WHO وحدة نشاط الفيتامين كوحدة دولية (و.د. .I.U.) بأنها تكافئ 1 مجم من المستحضرات القياسية وكذلك فهي تساوى 0.025 ميكروجرام من فيتامين D₂ أو D₃ المبلور النقى . وتبلغ الإحتياجات اليومية للإنسان من هذا الفيتامين من 400 إلى 500 و.د. وتزداد إلى 1000 و.د. خلال الحمل والرضاعة . وبالنسبة للبالغين الذين يتعرضون بانتظام لضوء الشمس فإنهم يحصلون على قدر مناسب من فيتامين D وتؤدى الجرعات الزائدة منه إلى تأثيرات سمية .

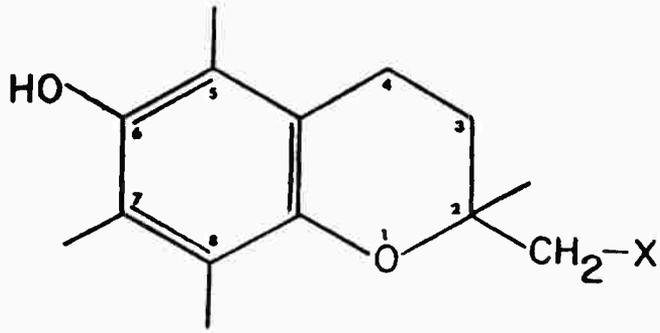
ويتميز فيتامين D بثباته ولم يلاحظ أى نقص خلال تصنيع وتخزين الأغذية ، ولا يتأثر فيتامين D فى اللبن بالبسترة أو للغلbian أو التعقيم ولا يتأثر أيضا بالتخزين المجمد سواء للبن أو الزبد أو عند تخزين اللبن المجفف .

ج . فيتامين E (توكوفيرولات Tocopherols) :

وهى عبارة عن مشتقات توكول tocol توجد فى المنتجات الحيوانية والنباتية. ويحتوى زيت بذرة القطن على ألفا α - ، بيتا β ، وجاما γ - توكوفيرول وقد تم عزل دلتا δ - توكوفيرول من زيت فول الصويا . وعامة يمكن القول أنه يوجد أربعة توكوفيرولات وأربعة توكوترينولات tocotrienols ، والتي تتميز بإحتواء سلسلتها الجانبية على ثلاث وحدات أيزوبرينويدات isoprenoids غير مشبعة . ويظهر شكل 29.2 . تركيب التوكول و التوكوفيرول بينما يظهر تركيب للتوكوفيرولات والتوكوترينولات فى شكل 30-2 .



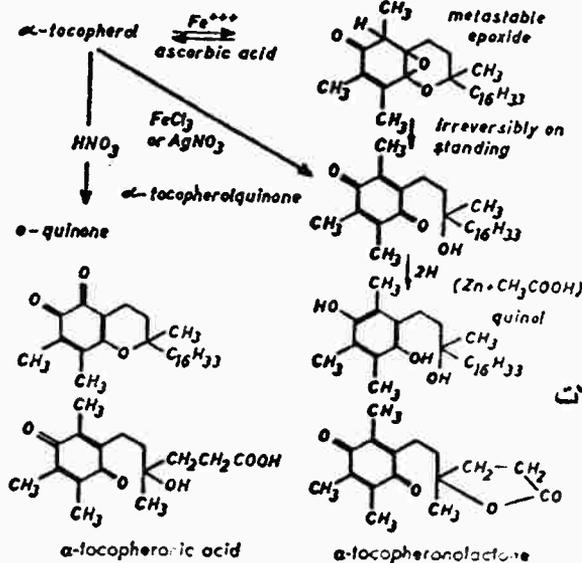
شكل 29-2 . الصيغة التركيبية لـ (a) توكول (b) توكوفيرول



شكل 2-30 . نوع الإستبدال للتوكوفيرولات والتوكوترينولات

توكوترينولات X=C ₁₅ H ₂₅	توكوفيرولات X=C ₁₅ H ₃	نوع الإستبدال
دلتا δ	دلتا δ	8-ميثيل
بيتا β	بيتا β	5 و 8-داي ميثيل
جاما γ	جاما γ	7 و 8-داي ميثيل
الفا α	الفا α	5 و 7 و 8-تراي ميثيل

ويكون الألفا- توكوفيرول بالأكسدة اينوكسيد ثابتا *meta-stable* الذى يتحول بطريقة غير عكسية إلى كينون ألفاتوكوفيرول α -tocopherolquinone الذى يختزل إلى الكينول *quinol* التى تتواجد طبيعيا كما يظهر فى شكل 31.2 . ويمثل حامض ألفا توكوفيرونيك α -tocopheronic acid ولاكتون ألفا - توكوفيرونول α -tocopheronolactone بعض نواتج ميتابوليزم التوكوفيرول . ويرجع معظم النشاط البيولوجى للتوكوفيرولات إلى نشاطها المضاد للأكسدة وأهمها الألفاتوكوفيرول.



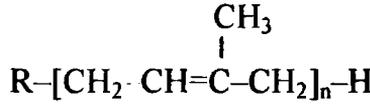
شكل 31.2 . كيمياء التوكوفيرولات
المصدر : Morton (1967) .

وتعتبر التوكوفيرولات هامة في الأغذية كمضادات لكسدة خاصة في الزيوت النباتية . ويختلف مستوى التوكوفيرولات في الدهون والأغذية التي تحتويها كثيراً ، إذ تحتوى المنتجات الحيوانية والنباتية على حوالى 0.5-1.5 مجم توكوفيرول/100 جم، وتحتوى الزيوت النباتية على حوالى 10-60 مجم / 100 جم ويحتوى زيت جنين الحبوب على حوالى 150 إلى 500 مجم / 100 جم ولذلك فهي تعتبر من أفضل المصادر . وتبلغ نسبة ألفا - توكوفيرول في الزيوت النباتية حوالى 60% من التوكوفيرولات الكلية . ورغم أنه يقال أن عملية تكرير الزيوت عندما تجرى باحتياطات معينة لا تؤثر إلا قليلاً على التوكوفيرول إلا أن الباحث أشرف زيتون (1986) وجد إنخفاضاً في مستوى التوكوفيرولات خلال خطوات عملية تكرير زيت القطن وخاصة أثناء عمليتي المعادلة بالقلوى وإزالة الرائحة . ويمكن استعادة 12.5% من التوكوفيرولات الكلية من المتقطر أثناء عملية إزالة الرائحة وهي تشمل الفا- وبيتا- وجاما- وثلثا توكوفيرول تم حساب كميتها من مصنع واحد في 25 يوم عمل بحوالى 11 كيلوجراماً من التوكوفيرولات ، ولها قيمة إقتصادية كبيرة لإستخدامها في الصناعات الكيماوية والصيدلية والغذائية الوطنية مع إمكانية تصدير الفائض .

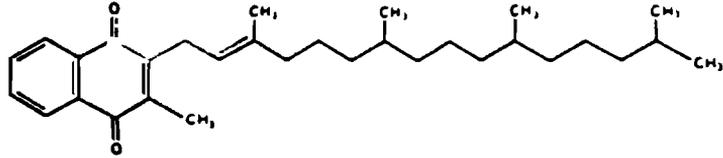
وأمكن زيادة ثبات اثنين من أقل الدهون ثباتاً للأكسدة وهي دهن الخنزير وزيوت الحوت المهدرجة جزئياً بإضافة الألفا توكوفيرولات والاسكوربيل بالمينات وحمض الستريك كمؤازرات synergists . وبدون مضادات الأكسدة فإنه يصعب استخدام هذه الدهون تجارياً في السلسلة الغذائية . وأمكن باستخدام 0.5 إلى 10 مجم من الفا توكوفيرول / 100 جم إطالة العمر التخزينى لبعض العينات إلى عامين . وتعتبر الحبوب ومنتجاتها من المصادر الجيدة لفيتامين E ويختلف وجودها في دقيق القمح حسب درجة إستخلاصها حيث تقل كلما زلت درجة الإستخلاص . ويؤدى التصنيع والتخزين إلى فقد متزايد في التوكوفيرولات . وتقدر إحتياجات الإنسان من فيتامين E بحوالى 30 و.د. ويزداد هذا الإحتياج بتناول الإنسان كميات متزايدة من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع .

د . فيتامين K :

يوجد هذا الفيتامين في صور مختلفة يمكن تقسيمها إلى مجموعتين ، الأولى هي فيتامين K₁ (الشكل 32.2 .) التي يميزها وجود رابطة مزدوجة في السلسلة الجانبية . وتتكون السلسلة الجانبية لفيتامين K₂ من عدد متكرر من الوحدات المنتظمة من النوع :



حيث $n = 4, 5, 6, 7$ وهكذا .



شكل 2-32 : الصيغة التركيبية لفيتامين K₁ .

ويتحطم فيتامين K₁ تدريجياً ببطء بالأكسجين الجوى وبسرعة بواسطة الضوء، وكذلك بالقلوى ولكنه ثابت ضد الحرارة . ويقدر الاحتياج اليومي للإنسان البالغ بحوالى 4 مجم يوميا. وتم تشييد مركب ميناديون (وهو عبارة عن 2-methyl 1,4-naphthoquinone) له ضعف الفاعلية لفيتامين K الطبيعي .

وينتشر فيتامين K فى الأغذية كما يخلق بواسطة الكائنات الحية الدقيقة فى flora الأمعاء . ومن المصادر الجيدة لفيتامين K الخضروات الخضراء الداكنة مثل السبانخ وأوراق الكرنب والقرنبيط والبسلة والحبوب . وتحتوى المنتجات الحيوانية على قليل من فيتامين K₁ باستثناء كبد الخنزير الذى يعتبر من المصادر الجيدة . ويعبر عن مستوى فيتامين K فى الأغذية بوحدات ميناديون كما يظهر فى جدول 16.2 .

جدول 2-16 : محتوى بعض الأغذية من فيتامين K (معبراً عنه بوحدات ميناديون/ 100 جم من الجزء المأكول) .

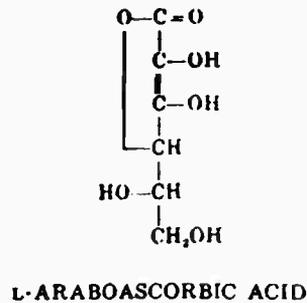
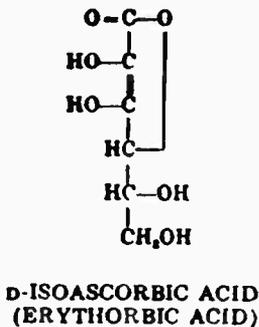
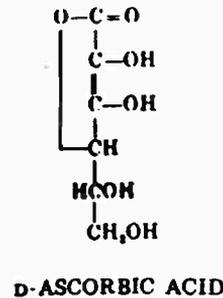
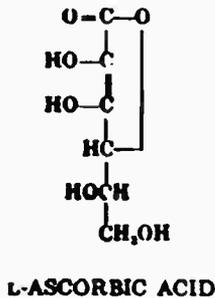
الناتج	وحدات / 100 جم	الناتج	وحدات / 100 جم
كرنب أبيض	70	بسلة	50
كرنب أحمر	18	بطاطس	10
قرنبيط	23	سبانخ	161
جزر	5	طماطم خضراء	24
عسل نحل	25	طماطم ناضجة	12
كبد دواجن	13	قمح	17
كبد خنزير	111	ردة قمح	36
لبن	8	جنين قمح	18

المصدر : (1990) de Man .

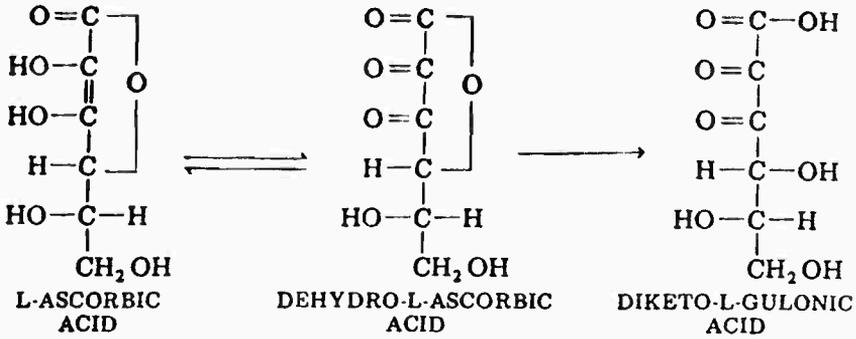
2-7-2 الفيتامينات الذائبة في الماء

أ- فيتامين C (ل-حمض اسكوربيك L-ascorbic acid) :

يتواجد هذا الفيتامين في جميع الأنسجة الحية حيث يؤثر على تفاعلات الأكسدة والاختزال وتعتبر الفواكه والخضروات من أكبر مصادره ويعتبر ل-حمض اسكوربيك (شكل 2-33) لاكتونا (استر داخلي لحمض هيدروكسي كربوكسيلي) يتميز بمجموعة إينديول enediol التي تجعله مركبا مختزلا قويا . وليس لمشابه D- أى نشاط بيولوجي . وينتج حمض د-أيزواسكوربيك (أو لريثوريك erythoric) تجاريا لاستعماله كمضاف غذائي ويتأكسد حمض ل-اسكوربيك بسرعة وعكسيا ليكون حمض ديهيدرو ل-اسكوربيك الذي له فاعلية فيتامين C ، وإذا استمر في الأكسدة فإنه يكون حمض داى كيتو-ل-جولونيك diketo-L-gulonic acid في تفاعل غير عكسي وبدون أى فاعلية بيولوجية (شكل 2-34) ، وحمض داى كيتو-ل-جولونيك غير ثابت ويمكن أن تستمر أكسدته لعدة مركبات بما فيها حمض I-ثريونيك I-threonic acid الذى يتعرض لعمليات تجفيف وإزالة الكربوكسيل مكونا الفورفيرال الذى يتبلر مكونا صبغات بنية أو يتحد مع الأحماض الأمينية فى تحطم ستريكر Strecker degradation .



شكل 2 33 : الصيغ التركيبية لحمض ل-اسكوربيك ومشابهاته الفراغية .



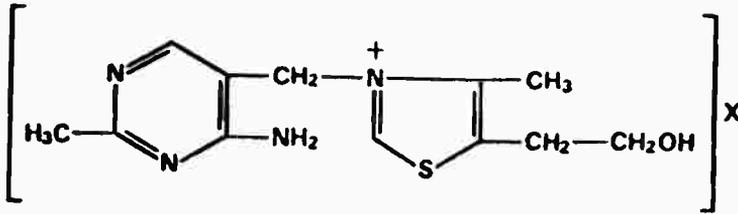
شكل 2-34 : أكسدة حمض ل-أسكوربيك .

ويعتبر فيتامين C أقل الفيتامينات ثباتاً ويسهل تحطمه خلال التصنيع والتخزين ويزداد معدل تحطمه بتأثير المعادن خاصة النحاس والحديد وكذلك بالإنزيمات المحتوية على النحاس والحديد في المجموعة المرتبطة . وكذلك يؤدي التسخين الطويل في وجود الأكسجين والضوء إلى تحطم فيتامين C في الأغذية . ويعمل إنزيم أكسيداز حمض الاسكوربيك على التفاعل المباشر بين الإنزيم ومادة التفاعل والأكسجين الجزئي وتعمل الإنزيمات الأخرى بطريقة غير مباشرة ، فيقوم إنزيم الفينولاز phenolase بمساعدة أكسدة الفينولات أحادية وثنائية الأيدروكسيل إلى الكينونات المقابلة والتي تقوم بدورها بالتفاعل مع حمض الاسكوربيك كما يحفز إنزيم أكسيداز السيٹوکروم أكسدة السيٹوکروم إلى الصورة المؤكسدة والتي تتفاعل مع حمض ل-اسكوربيك . ولا يعمل إنزيم البيروكسيداز في الفاكهة السليمة ولكنه يعمل في الفاكهة التي تعرضت لتلف ميكانيكي أو العفنة أو الشائخة والتي تؤدي إلى بدء الهدم . ويتم تثبيط الإنزيمات في الخضروات بالسلق بالبخار الذي يلزم إجراؤه للخضروات قبل تجفيفها أو تجميدها . ويمكن تثبيط هذه الإنزيمات في عصائر الفاكهة بالبسترة أو بإزالة الهواء أو بتخزينها عند درجة حرارة منخفضة لفترة قصيرة . ويزداد ثبات فيتامين C في وجود مركبات خلب للمعادن طبيعياً ، مثل الأنثوسيانينات والفلافونولات وأحماض الستريك والماليك وعديدات الفوسفات وكذلك عند pH الحامضي كما في عصائر الموالح . كما يؤثر نوع العبوة على فقد حمض الاسكوربيك فعند تعبئة عصائر الفاكهة في علب الصفيح ينخفض الأكسجين بسرعة نتيجة عملية السدأ أما في الزجاجات فإنه يتبقى أكسجين كاف لأكسدة حمض الاسكوربيك . ويؤدي التعرض للضوء إلى تحطيم سريع لحمض الاسكوربيك كما في حالة العبوات الشفافة .

وعادة ما يصاحب تحطيم حمض الاسكوريك تدهور الطعم off-flavor . وتوجد عدة استعمالات لحمض الاسكوريك خلال تصنيع الأغذية أهمها منع الاغمقاق والتلون البنى فى منتجات الخضروات والفاكهة وكمضاد أكسدة فى الدهون ومنتجات الأسماك والألبان وكمثبت لوني فى اللحوم وكمحسن للدقيق وكمستقبل للأكسجين فى تصنيع البيرة وكمعامل اختزال فى النبيذ بديلا عن SO_2 وكمضاف غذائى . ويمكن حماية فيتامين C بواسطة SO_2 الذى يثبط إنزيم البولى فينولاز polyphenolase .

ب . فيتامين B_1 (ثيامين Thiamin) :

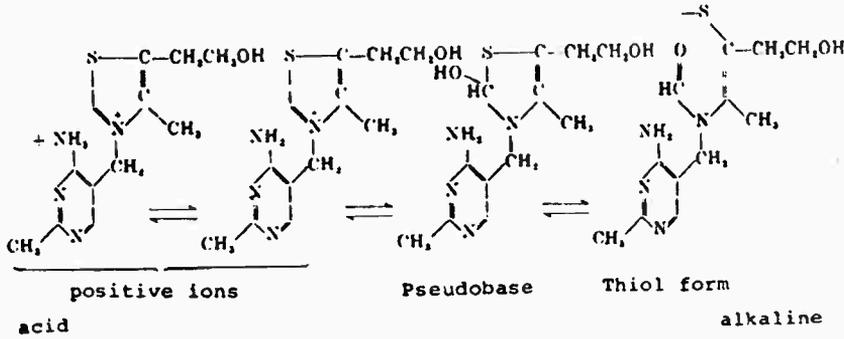
يعمل هذا الفيتامين كمرافق إنزيمى فى ميتابوليزم الكربوهيدرات ويوجد فى كل الانسجة الحية . ويعمل فى صورة ثنائى فوسفات الثيامين فى عملية إزالة الكربوكسيل لأحماض الفاكيتو ويطلق عليه الكوكاربوكسيلاز cocarboxylase . وتظهر الصيغة التركيبية للثيامين فى شكل 2-35 .



شكل 2-35 : الصيغة التركيبية للثيامين ، حيث $X=HCl$ فى حالة الهيدروكلوريد ، و NO_3 فى حالة أحادى النترات .

ويحتوى الجزئ نرتى نيتروجين قاعديتين ، الاولى فى مجموعة الأمين الأولى والأخرى فى مجموعة الأمونيوم الرباعى والتي تكون أملاحا مع الأحماض العضوية . كما يحتوى الفيتامين على مجموعة كحول أولى والذى يتواجد فى صورة مؤسثرة مع أورثو - وثنائى - وثلاثى حمض فوسفوريك فى الفيتامين الموجود فى الطبيعة . ويتواجد الفيتامين فى المحلول المائى فى عدة صور معتمدا على الـ pH . فى المحلول الحامضى يتجه التوازن إلى تكوين أيونات موجبة (شكل 2-36) بينما يتجه فى الوسط القلوى إلى صورة الثيول التى يمكنها التفاعل مع المركبات المحتوية على مجاميع السلفهيدريل مكونة قناطر ثنائية الكبريتيد disulfide ولذلك يعتقد وجود الثيامين فى بعض الأغذية مرتبطا بالبروتين بقناطر ثنائية الكبريتيد .

ويوجد الثيامين بكميات صغيرة في جميع الأغذية ذات الأصل النباتي والحيواني وتعتبر الحبوب والكبد والقلب والكلية والبيض والنقل والبطاطس من المصادر الجيدة له .



شكل 2-36 سلوك الثيامين في المحاليل المائية .
المصدر : Schormuller (1965) .

وعادة ما يعبر عن الثيامين بالمليجرام / 100 جرام من الغذاء إلا أنه أحيانا ما يعبر عنه في صورة وحدات دوليه وتساوى و.د. 3 ميكرو جرام من ايدروكلوريد الثيامين . وترتبط الاحتياجات اليومية منه بمستوى الكربوهيدرات في الوجبة الغذائية . ويعتبر تناول 1 مجم من الفيتامين لكل 2000 كيلو سعر ضروريا مع الحاجة لكمية أكبر في حالات العمل الشاق أو الحمل أو المرض .

ويعتبر الثيامين واحدا من أكثر الفيتامينات من حيث عدم ثباته إذ ينخفض تركيزه بالعمليات المختلفة لتصنيع الغذاء حيث تؤدي الحرارة ، الأوكسجين ، SO₂ والارتشاح leaching و الـ pH المتعادل أو القلوي إلى تحطيم الثيامين ولذلك لا يضاف SO₂ إلى الأغذية الغنية في الثيامين . ونظرا لثبات الفيتامين في الوسط الحامضي فإنه يمكن إجراء تعقيم autoclaving للأغذية عند 120°م بدون فقد يذكر للثيامين . ويتحطم الفيتامين بالغليان أو حتى بالتخزين عند درجة حرارة الغرفة في وسط متعادل أو قلوي حيث تؤثر قلوية المياه المستخدمة في التصنيع على الثيامين . ووجد أن طبخ الأرز في ماء مقطر لا يؤثر على محتواه من الثيامين بينما طبخه في

ماء الصنبور أو ماء الآبار يؤدي إلى فقد نسبة تبلغ 10% : 36% على الترتيب . كذلك فإن بعض أنواع الأسماك تحتوى على أنزيم الثياميناز thiaminase المحطم للفيتامين .

وتؤدى عملية خبز baking الخبز الأبيض إلى فقد 20% من الثيامين . ونظرا لوجود الفيتامين قريبا من ردة حبوب الغلال فإن عملية الطحن تخفض كثيرا من محتوى الدقيق من الثيامين ، كما ينخفض أيضا الفيتامين بتخزين الحبوب الكاملة لفترة قبل الطحن . وتؤدى عملية طهي اللحوم والأسماك إلى فقد فى الثيامين يعتمد مقداره على حجم القطع ومحتواها من الدهن . ويبلغ الفقد بعملية الغلى من 15 الى 40% ، التحمير بنسبه 40 - 50% ، الشواء 30 - 60% والتعليب 50 - 75% .

وتعتبر عملية تدعيم الدقيق بالثيامين احد العوامل الهامه لمنع امراض نقص هذا الفيتامين ويظهر جدول 2-17 انواع المغذيات ونسبها التى يوصى باستخدامها لتدعيم دقيق القمح والذرة والارز .

جدول 2-17: المغذيات الموصى بها لتدعيم منتجات الحبوب .

المغذى	التركيز (مجم/100 جم)	المغذى	التركيز (مجم/100 جم)
فيتامين A*	0.48	حمض فوليك	0.07
ثيامين	0.64	الحديد	8.81
ريبوفلافين	0.40	الكالسيوم	198.2
نياسين	5.29	الماغنسيوم	44.1
فيتامين B ₆	0.44	الزنك	2.2

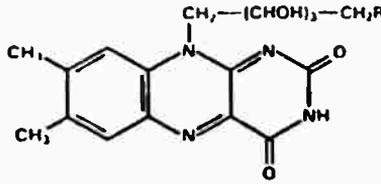
المصدر : (National Academy of Sciences (1974)

* 1 مكافىء ريتينول .

ج-فيتامين B₂ (ريبوفلافين Riboflavin):

يتكون جزئ الفيتامين من وحدة د-ريبينول d- ribitol تتصل بحلقة ايزو اللوكسازين isoalloxazine (شكل 2-6-12) . ويتميز محلوله المائى بلون اصفر مع فلوريسنت اخضر مصفر ويكون الفيتامين مرافقين انزيميين هما أحادى نوكليويتيد فلافين (Flavin mononucleotide (FMN) وثنائى نوكليويتيد الفلافين Flavin adeninedinucleotide (FAD) . وال FMN عبارة عن ريبوفلافين . 5'-فسفات ويكون جزءاً من عدة إنزيمات بما فيها سيتوكروم C ريدلاكتاز C-reductase cytochrome . ويعمل

الفلافوبروتين كحامل للإلكترونات ويشارك في أكسدة الجلوكوز والاحماض الدهنية والأحماض الأمينية والبيورينات . ومن مصادره الغذائية الهامة كل من اللبن ومنتجاته واللحم البقري والكبد والكلى والدواجن والطماطم والبيض والخضروات الخضراء والخميرة. وتختلف الاحتياجات اليومية من الريبوفلافين باختلاف النشاط الميتابوليزمي ووزن الجسم ويتراوح بين 1-3 مجم/يوم. وعادة يتواجد الريبوفلافين في الأغذية على هيئة ثنائي نوكلوتيدات أو كاستر لحمض الفوسفوريك أو مرتبطا بالبروتين. ويوجد الريبوفلافين على حالة حرة في اللبن فقط.



شكل 2-37: الصيغة التركيبية للريبوفلافين حيث $\text{OH}=\text{R}$ ، الريبوفلافين فوسفات حيث $\text{R} = \text{NaOH} \cdot \text{PO}_3$.

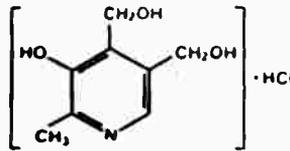
والريبوفلافين ثابت تجاه الأكسجين والـ pH الحامضي ولكنه غير ثابت في الوسط القلوي وشديد الحساسية للضوء . وعندما يعرض للضوء يزداد تحطمه بارتفاع درجة الحرارة والـ pH ولا يتأثر بالتسخين تحت ظروف التعادل أو الحامضية ويتحول الريبوفلافين بتأثير الضوء والوسط القلوي إلى مركب اللوميفلافين lumiflavin غير الفعال بينما يتحول في الوسط الحامضي إلى مشتقات غير فعالة هي اللوميكروم lumichrome والريبيتول التي تتميز بفلورسنت أزرق . ويحدث التحول إلى اللوميفلافين في اللبن كنتيجة لتحطم حمض الاسكوريك.

وعندما يتعرض اللبن لضوء الشمس لمدة ساعتين فإنه يفقد 50% من محتواه من الريبوفلافين. وتؤثر طبيعة مادة العبوة على هذا الفقد. وأمكن تحديد طول موجة الضوء المسؤولة عن تحطم الريبوفلافين بأنها أقل من 500 إلى 520 نانومتر وغالبا لا تؤثر الأشعة فوق البنفسجية على تحطم الفيتامين. ويكون الريبوفلافين ثابتا في اللبن المجفف عند تخزينه لفترة تصل إلى 16 شهرا وكذلك فإن تأثير عملية البسترة عليه لا يذكر .

د.فيتامين B₆ (البيريدوكسين Pyridoxine) :

توجد ثلاثة مركبات لها فاعلية فيتامين B₆ لولهما البيريدوكسين pyridoxine (شكل 2-38) والبيريدوكسال pyridoxal حيث تستبدل مجموعة الكحول الأولى في الموضع 4 بمجموعة CHO - والبيريدوكسامين pyridoxamine الذى يحتوى على CH₂NH₂ فى هذا الموضع. وتتواجد هذه المركبات الثلاثة كأملح. ويلعب فيتامين B₆ دورا هاما فى ميثابوليزم الأحماض الأمينية كمرافق إنزيمى فى صورة بيريدوكسال 5-فوسفات. وثبت فاعلية هذه المركبات الثلاثة كفيتامين B₆ بطريقة متساوية فى الفئران ويفترض أنها كذلك فى الانسان رغم عدم التأكد حتى الآن.

وينتشر فيتامين B₆ انتشارا واسعا فى كثير من الأغذية ومن غير المشاع حدوث نقص لهذا الفيتامين . والاحتياج اليومى للبالغين حوالى 2 مجم/يوم. وتزداد الاحتياجات بزيادة الاستهلاك من الوجبات عالية البروتين . ويوجد فيتامين B₆ فى الانسجة الحيوانية فى صورة بيريدوكسامين وبيريدوكسال أو كمشتقاتهما الفوسفاتية - ويتواجد البيريدوكسين فى المنتجات النباتية.

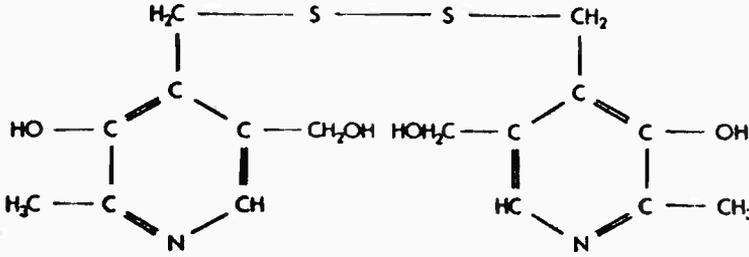


شكل 2-38: الصيغة التركيبية للبيريديوكسين

ويعتبر البيريدوكسين ثابتا عند تعرضه للتسخين والقلويات والاحماض القوية ، ولكنه حساس للضوء وخاصة الأشعة فوق البنفسجية فى الوسط القلوى. ويتحطم كل من البيريدوكسال والبيريديوكسامين بسرعة عند تعرضهما للحرارة أو للضوء أو للهواء كما يتحطم البيريديوكسامين بسرعة خلال عمليات التصنيع الغذائى . ونظرا لصعوبة تقدير هذا الفيتامين فى الأغذية فإن المعلومات عن وجوده فى الأغذية قليلة . وتظهر النتائج الحديثة أنه يتواجد فى اللبن واللحوم والكبد والخضروات وحبوب الغلال الكاملة وصفار البيض والخميرة الجافة .

وتؤدى البسترة الحرارية للحليب إلى فقد حوالى 36-49% من فيتامين B₆. ولا يحدث الفقد فقط خلال المعاملة الحرارية ولكن أثناء تخزين الحليب . ويرجع الفقد أثناء التخزين إلى تحول البيريدوكسال إلى البيريديوكسامين ثم إلى صورة مختلفة من

الفيتامينات مع انه سا ثنائي 4-بيريدوكسال ثنائي الكبريتيد
bis-4-pyridoxal disulfide (شكل 2-39) وتنتج من تفاعل البيريدوكسال مع
 مجموعات السلفهيدريل . ويؤدي تعريض اللبن في زجاجات راتقة لمدة 8 ساعات إلى
 فقد 21% من فيتامين B₆.

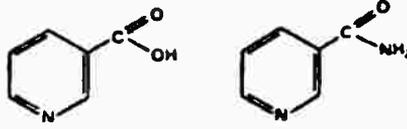


شكل 2-39: الصيغة التركيبية لمركب *bis-4-pyridoxal disulfide*

وتؤدي عملية التعليب عادة إلى فقد 20-30% من فيتامين B₆ ، ويؤدي طحن
 القمح إلى فقد مايزيد عن 80-90% بينما تؤدي عملية خبز الرغيف إلى فقد مايزيد عن
 17%.

ذ- النياسين Niacin:

النياسين مصطلح عام لكل من حمض نيكوتينيك *nicotinic acid* والنيكوتين
 أميد *nicotinamide* (شكل 2-40) الذي يعمل كمكون لنوعين من المرافقات
 الإنزيمية الهامة هما NAD و NADP التي تشارك في مسار التحلل الجليكوليبي
glycolysis وتخليق الدهون وتنفس الأنسجة . كما يعرف النياسين أيضا بالعامل
 المانع للبلاجرا *pellagra* التي قل حدوثها رغم انها مازالت تمثل مشكلة هامة في
 الشرق الأدنى ، وإفريقيا وشمال شرق أوروبا وشمال أمريكا وصعيد مصر حيث يعتمد
 السكان على وجبات الذرة . وتؤدي معاملة الذرة بالقلوي أو الجير إلى زيادة المتاح من
 النياسين في الذرة في صورة مرتبطة مع البروتين تسمى نياسين *niacytin* (والتي
 تتحرر بالقلوي) . ويتحول الحمض الأميني تربتوفان في الجسم إلى النياسين . وعادة
 فإن بروتين الذرة يكون فقيرا في التربتوفان وكذلك فإن الوجبات المسببة للبلاجرا تكون
 منخفضة في محتواها من البروتين عالي الجودة والفيتامينات .



شكل 2-40: الصيغ البنائية لحمض نيكوتينيك (يسار) وأميد النيكوتين (يمين).

وترتبط احتياجات الانسان من النياسين بمقدار مايتأوله من الترتبوفان حيث يحتوى البروتين الحيوانى والنباتى على 1.4 ، 1.0 ٪ من الترتبوفان على الترتيب . وإذا تناول الانسان 60 مجم ترتبوفان فإن ذلك يعادل 1 مجم من النياسين ويبلغ المتاح منه يوميا 6.6 مجم / 1000 كيلو سعر ويجب الا يقل عن 13 مجم عندما تقل السرعات المأخوذة عن 2000 كيلو سعر . ومن أهم مصادر النياسين فى الوجبة الغذائية . الكبد ، الكلى ، اللحم الأحمر ، الدجاج ، السمك ، القمح ، الشعير ، البسلة الخضراء ، الخميرة ، الفول السودانى ، والخضروات الورقية .

ويعتبر النياسين أكثر مجموعة فيتامين B ثباتا حيث لا يتأثر بالحرارة والضوء والأكسجين والأحماض والقلويات . وتؤدى حرارة عمليات التحميص أو الخبز إلى زيادة المتاح من النياسين نتيجة تحرر النياسين المرتبط . ويحدث الفقد الرئيسى خلال التصنيع من ارتشاحه leaching فى الماء خلال عملية سلق الخضروات . حيث يبلغ الفاقد منه 15٪ و 30٪ عند اجراء عملية السلق فى الماء والمحلول الملحى على الترتيب .

ز- فيتامين B₁₂ (سيانوكوبالامين Cyanocobalamine):

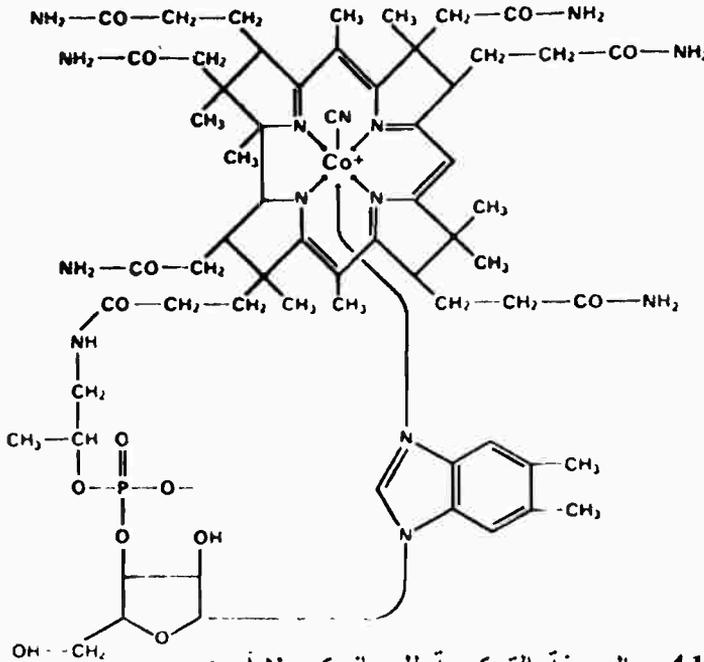
يعتبر هذا الفيتامين أكثر تركيبات الفيتامين تعقيدا ويفرد باحتوائه على عنصر معدنى وهو الكوبلت فى تركيبه الجزيئى (شكل 2-41) حيث يبنى هذا الجزيئ كمعقد ممول من جانب واحد حول الكوبلت ويتكون من جزئين رئيسيين : تركيب حلقى معقد يشبه البورفيرينات porphyrins وجزء مشابه للنوكليوتيدات، 5،6-ثنائى ميثيل-1-(α -D-ريبوفورازول)-بنزيميدازول-3-فوسفات :

5,6-dimethyl-1-(α -D-ribofuranosyl)benzimidazole-3'-phosphate

ويتصل فوسفات النوكليوتيد برابطة استرية. 1-أمينو-2-بروبانول ، كما يتصل

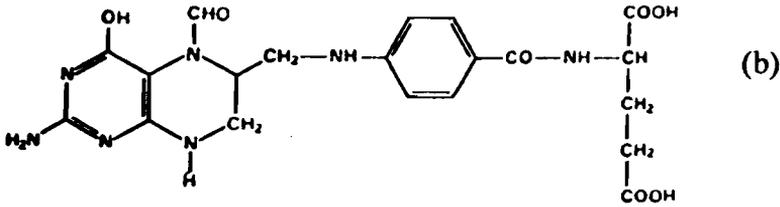
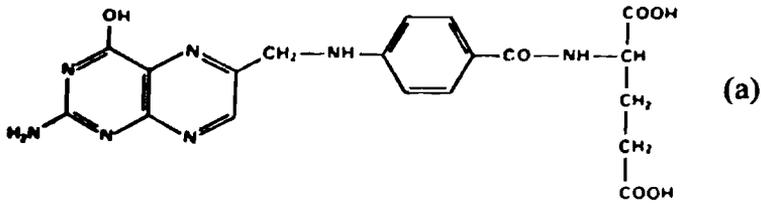
برابطة أميدية بالسلسلة الجانبية لحمض البروبيونيك بالتركيب الحلقى الكبير . ويتم ارتباط ثنائي بالتركيب الحلقى الكبير من خلال رابطة ممولة من جانب واحد بين الكوبلت و ذرات نيتروجين في للبنزايمايدازول. ويساعد ضوء النهار على انفراد مجموعة السيانييد بسهولة ويمكن عكس التفاعل بإزالة مصدر الضوء . كما يمكن إستبدالها بمجموعة ايدروكسيل ، ماء، والنيترو . ويمكن تحويله إلى صورة السيانييد بمعاملته بالسيانيد . وكل هذه الصور لها نشاط بيولوجى . ويدخل السيانوكو بالامين كمكون لعدة مرافقات إنزيمية تؤثر على تكوين أحماض النوكليك من خلال تأثيره فى غلق 5-cycling- ميثيل نترا هيدروفولات 5-methyl-tetrahydrofolat فى بركة الفولات folate pool . ويتكون الفيتامين أيضا بواسطة الأحياء الدقيقة ومن أهم مصادره الغذائية المنتجات الحيوانية وبالتالي يحدث نقص هذا الفيتامين عند النباتيين vegetarians . ويرتبط الفيتامين فى الغذاء بالبروتين برابطة ببتيديّة ويمكن امتصاصه من الأمعاء الدقيقة . ويبلغ الاحتياج اليومي المتاح منه 3 ميكروجرام للبالغين والمرهقين .

ولا يتحطم الفيتامين كثيرا بالطبخ إلا إذا غلى الغذاء فى محلول قلوئى . فعند غلى الكبد فى الماء لمدة 5 دقائق يفقد حوالى 8% من هذا الفيتامين ويزداد الفقد فى حالة غلى اللحوم . ولا يسبب التعقيم السريع للبن عند درجة حرارة عالية فقداً أعلى من البسترة أى لا يزيد الفقد عن حوالى 10% .



س- حمض الفوليك (فولاسين Folacin) :

يمثل حمض الفوليك مجموعة من المركبات المتقاربة التي تتكون من ثلاثة أجزاء : البترين pterin وحمض بارا أمينوبنزويك وحمض الجلوتاميك (شكل 2-42) والذي يسمى تجاريا بترويل حمض جلوتاميك pteroylglutamic acid (PGA) والصور المتواجدة طبيعيا إما PGA أو مشتقات ثلاثية أو سباعية حمض الجلوتاميك . وقد توجد الفولات folate في صورة أكثر فعالية عن PGA تسمى حمض فولينيك folinic acid وهو عبارة عن ن-5-فورميل-5،6،7،8- PGA رباعي هيدرو N5-formyl-5,6,7,8-tetrahydro PGA ويسمى citrovorum factor (شكل 2-42) .



شكل 2-42 : الصيغة التركيبية لحمضى (a) الفوليك (b) الفولينيك .

ويحدث نقص هذا الفيتامين في النساء الحوامل وكذلك يشيع في أمريكا الشمالية وأوروبا . ويتواجد هذا الفيتامين في مختلف الأغذية كاللحم والكبد والفاكهة والخضروات والخميرة على صورة عديد جلوتامات . ويتحرر الفولات في الغشاء المخاطي المبطن للأمعاء الدقيقة بتأثير إنزيم كونجوجاز conjugas ليشارك في النشاط الميتابوليزمي .

وتقسم الأغذية المحتوية على الفولات إلى مجموعتين رئيسيتين . بناء على المتاح منه لبكتيريا *L. casei* الأولى هي مجموعة الفولات الحرة والتي تكون متاحة لهذه البكتيريا بدون المعاملة بانزيم conjugas كما في الكبد ومجموعة الفولات الكلية التي تحتوى على تبادليات conjugatse التي لا تكون غير متاحة طبيعياً لبكتيريا *L. casei* كما في الخضروات . وتتواجد الفولات في الأغذية بنسبة 25% على حالة حرة . ويحتاج البالغون إلى 400 ميكروجرام وتحتاج الحوامل إلى 400 ميكروجرام إضافية / يوم وتحتاج المرضعات إلى 200 ميكروجرام إضافية / يوم . وتكون الفولات الموجودة في الأغذية حساسة بشدة ويسهل هدمها بالطبخ . ونجد أن حمض الفوليك ثابت ضد الحرارة في الوسط الحامض ولكنه يتحطم في الوسط المتعادل والقلوى . وكذلك يتحطم بسرعة في محاليله بالضوء ولا تؤثر عملية البسترة أو التعقيم للحليب على محتواه من الفولات بينما يؤدي غلى البطاطس والكرنب إلى فقد 90 ، 98% من الفيتامين على الترتيب . ويؤدي تخمر اللبن ومنتجاته إلى زيادة مستوى الفولات . ولا تؤثر عملية سلق الخضروات أو طبخ اللحوم على فقد الفيتامين .

ص- حمض بانتوثينيك Pantothenic acid :

عادة فإن الحامض الحر (شكل 2-43) يكون غير ثابت بشدة وله مظهر الزيت الهيجروسكوبى ، اما املاح الكالسيوم والصوديوم فهي أكثر ثباتاً . وللصورة الكحولية (بانثينول panthenol) فعل حيوى ممثل للحامض ، وصورته D فقط هي التي لها فعل حيوى . ويلعب حمض البانتوثينيك دوراً هاماً كمكون للمرافق الإنزيمى coenzyme A وعلى هذه الصورة تتواجد في معظم الأغذية :



شكل 2-43: الصيغة التركيبية لحمض بانتوثينيك : $\text{R} = \text{COOH}$ ؛ البانثينول :



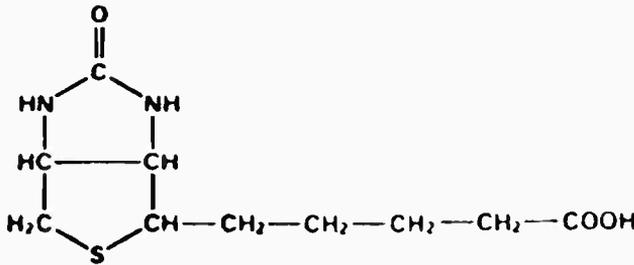
ويوجد حمض بانتوثينيك في جميع الخلايا والأنسجة الحية وبالتالي يوجد في جميع منتجات الاغذية (على صورة مرتبطة في المنتجات الحيوانية) . ومن مصادره الجيدة اللحوم والكبد والكلى والحليب وصفار البيض والخميرة والفاكهه والخضروات وحبوب الغلال الكاملة والنقل . ويعتبر تناول 5-10 مجم / يوم مناسباً .

والفيتامين غير ثابت في الهواء وحساس للحرارة الجافة وثابت في المحلول عند pH 5-7 وخارج هذا المدى يكون غير ثابت . وتؤدي عملية تضييع الجبن إلى فقد

كبير في هذا الفيتامين ، ولكنه يزداد بإجراء عملية الانضاج نتيجة تخليقه بالكائنات الحية الدقيقة . وتؤدي عملية سلق الخضروات إلى فقد حوالي 30% من هذا الفيتامين وترتبط كمية الفقد بكمية الماء المستعمل .

م- البيوتين Biotin :

تحتوى الصيغة التركيبية (شكل 2-44) ثلاث ذرات كربون غير متماثلة وبالتالي توجد 9 مشابهاً فراغية محتملة والمشابه D فقط الموجود في الطبيعة يعتبر الصورة النتي لها فاعلية بيولوجية . ويوجد البيوتين في الخضروات والحليب والفاكهة على حالة حرة بينما يتواجد مرتبطاً بالبروتين في لحوم الأعضاء والبنور والفاكهة . ومن مصادره الجيدة اللحوم والكبد والكلى والحليب وصفار البيض والخميرة والخضروات وعيش الغراب . ويلعب البروتين دوراً هاماً في عدد من التفاعلات الميتابوليزمية خاصة تخليق الأحماض الدهنية . ويحصل الإنسان على جزء من احتياجاته من الوجبة الغذائية والباقي يخلق بميكروبات الامعاء الدقيقة . ويبلغ المأخوذ اليومي من البيوتين بين 100-300 ميكروجرام ولا توجد توصيات بالكميات اللازمة يوميا . ويثبط البيوتين بالأفيدين avidin (عبارة عن جليكوبروتين موجود في بياض البيض الطازج) الذي يتحطم بتسخين بياض البيض .



شكل 2-44 : الصيغة التركيبية للبيوتين .

والمعلومات عن ثبات البيوتين محدودة ويظهر أن الفيتامين ثابت بدرجة كبيرة ولا تؤدي المعاملة الحرارية إلا إلى فقد بسيط ، ويكون ثابتاً في الهواء وفي الوسط الحامضي والمتعادل . وتؤدي عملية بسترة وتعقيم اللبن إلى فقد حوالي 10% أو أقل من الفيتامين ولا يزيد عن 15% في اللبن المجفف.