٤- كيمياء الليبيدات (المواد الدهنية)

Chemistry of Lipids

الأستاذ الدكتور/عبدالحميد يوسف عبدالرحمن

مقدمة:

توجد الليبيدات أو المواد الدهنية فى جميع الكائنات الحية النباتية والحيوانية وموزعة فى الأنسجة النباتية بتركيزات مختلفة وتعتبر مجموعة غير متجانسة من المركبات فلا تذوب فى الماء وتستخلص من الأنسجة بواسطة مذيبات عضوية معينة وتسمى مذيبات الدهون مثل الكلوروفورم والايثير والبنزين ... والآيثير البترولى ... والمواد التى تذوب فى هذه المذيبات العضوية نجدها أكثر من مادة مثل الزيوت والدهون والشموع والفوسفوليبيدات وبعض الفيتامينات.

توجد الليبيدات فى بعض الأنسجة الحيوانية بنسبة تتراوح مابين ١-١٠٪ وفى بعض الأنسجة مثل المخ وصفار البيض نجد أن نسبتها ترتفع الى ٢٠-٣٠٪ أما الأنسجة التى تعتبر مخازن الغذاء فى جسم الحيوانات نجد أن نسبة الدهون بها تصل الى ٩٠٪ وهى كلها من نوع الدهون وتوجد تحت الجلد أو الأنسجة المغلفة للأجهزة الحساسة فى الفراغ البطنى مثل الكليتين والزيل أما فى النبات فنجد أنها مخزنة فى صورة زيت مثل البذور الزيتية.

الأقسام الرئيسية لليبيدات: تقسم الليبيدات الى ثلاثة أقسام رئيسية هى:

أولا: ليبيدات بسيطة Simple lipids

وهى أسترات الأحماض الدهنية مع الكحولات وتقسم لقسمين هما:

١- ليبيدات متعادلة Neutral lipids

وهى أحماض دهنية متحدة مع الجليسرول وتوجد فى الزيوت النباتية مثل زيت بذرة القطن، زيت فول الصويا، زيت الفول السودانى، زيت عباد الشمس، وهذه الأنواع من الزيوت سائلة على درجة حرارة الغرفة وتوجد كذلك فى الدهون الحيوانية مثل دهن البقر ودهن الغنم أو دهن الخنزير أو دهن الجمل وفى هذه الحالة يوجد معها أنواع أخرى من الليبيدات.

٢- الشموع Waxes

وهى أحماض دهنية متحدة مع كحول أحادى الأيدروكسيل والشموع قد تكون شموع نباتية مثل شمع قصب السكر أو شموع حيوانية مثل شمع خلايا عسل النحل.

ثانيا: ليبيدات مركبة Complex lipids

الليبيدات المركبة تشمل الفوسفاتيدات Phosphatides والجليسروفوسفاتيدات Glycerophosphatides والسفنجوليبيدات Sphingolipids.

ثالثا: ليبيدات مشتقة Derived lipids

هى نواتج مشتقات من الليبيدات البسيطة أو المركبة وقد تسمى Isoprenoid lipids وتشمل أستيرويدات Steroids والكاروتينات Carotenoids.

الأحماض الدهنية Fatty Acids

الأحماض الدهنية منتشرة فى الطبيعة ويوجد منها أنواع متعددة وخواص الزيت أو الدهن تتوقف على نوع وكمية الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيبه فاذا غذيت عدة حيوانات من أنواع مختلفة على غذاء واحد فان كل حيوان سيكون دهنا مختلفا عن الحيوان الآخر بل أنه يوجد اختلاف داخل أعضاء الحيوان فيوجد اختلاف بين دهن اللحم ودهن اللبن والدهن المخزن حول الكلية والدهن الموجود فى الجهاز العصبى وهذا الاختلاف يرجع للأحماض الدهنية المكونة لكل دهن.

التسمية Nomenclature

ومعظم الأحماض الدهنية معروفة باسمائها الشائعه وليست باسمائها العلمية فالاسم يدل فى بعض الأحيان على الاسم الكيماوى للحامض اللينوليك اسمه العلمى Octa deca-cis-9:cis-12-dienoic acid واسم اللينوليك لايدل على المشابه Cis-trans-or trans-trans Isomers الأحماض الدهنية الأليفاتية تسمى حسب نظام جنيفا للتسمية Geneva حيث أن الحامض المشبع يشتق اسمه من نفس اسم الهيدروكربون الذى له نفس عدد ذرات الكربون حيث أن حرف الـ e يستبل بمقطع Oic وقد يحذف حرف n أو لايحذف.

$CH_3(CH_2)_4CH_3$ n-hexane

$CH_3(CH_2)_4C0_2H$ n-hexanoic acid

$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$ n-octadecane

$CH_3(CH_2)_{16}C0_2H$ n-octadecanoic acid

وميزة هذه الطريقة أنها تبين مجموع عدد ذرات الكربون فى الأحماض الدهنية طويله السلسلة عند اعطاء ذرة الكربون الداخلة فى المجموعة الكربوكسيلية رقم واحد ثم باستخدام الحروف الهجائية اليونانية فان ذرة الكربون المجاورة للمجموعة الكربوكسيلية تسمى ألفا ∝ وآخر ذرة تسمى أميجا (omega)W وكلا الطريقتين تستخدم :

8 7 6 5 4 3 2 1

$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$

W(ح) ح ε δ γ β ∝

$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$

وعند تسمية الأحماض الدهنية الغير مشبعة تتبع نفس النظام الأن المقطع الأخير يستبدل بلفظ - enoic , -yonic والأمثلة توضح ذلك :

i - $CH_3 . [CH_2]_5 . CH : CH . [CH_2]_7 . CO_2H$

Hexa dec - cis - 9 - enoic acid

ii - $CH_3 . [CH_2]_5 . CH : CH . CH : CH . [CH_2]_7 . CO_2H$

Octa deca - 9:11 dienoic or 9:11 Octa deca dienoic acid

iii- $CH_3 : CH . [CH_2]_4 . C : C . C : C . [CH_2]_7 . CO_2H$

Octa deca - 17 - en - 9 : 11 - diynoic acid

يلاحظ أن cis أو trans يأتى قبل الاسم كله والعلامة Δ مع الرقم تستخدم للدلالة على المركز الغير مشبع مثلا حامض Δ9 يحتوى على مركز غير مشبع عند العلامة ٩ : ١٠.

بعض المجاميع الموجودة على الجزئ يدل على موقعها بالرقم أى رقم ذرة الكربون الموجود عليها المجموعة البديلة والأمثلة توضح ذلك :

$CH_3 . [CH2]_5 . CH(OH) . CH_2$ CH;CH . $[CH_2]_1 . CO_2H$

12 - Hydroxy oetadec . cis - 9 .enoic acid (ricinoleic)

$CH_3.[CH2]_3.CH;CH.CH;CH. CH;CH. [CH_2]_4. CO.[CH_2]_2.CO_2H$

4 - Keto - octadeca - 9:11:13 trienoic acid (Licanic)

obeikandl.com

تقسيم الأحماض الدهنية Classification of Fatty Acids

الأحماض الدهنية الطبيعية مركبات مستقيمة طويلة السلسلة وتحتوى على أعداد زوجية من ذرات الكربون وتقسم للمجاميع التالية :

١-أحماض دهنية مشبعة

٢-أحماض دهنية غير مشبعة

٣-أحماض دهنية متفرعة

الأحماض الدهنية المشبعة Saturated fatty acid

الأحماض الدهنية الأليفاتية المشبعة لها المعادلة العامة $C_nH_{2n}O_2$ وهى المركبات ذات السلسلة الطويلة ولكن يرمز اليها بالمعادلة العامة $CH_3\ (CH_2)_n\ CO_2H$ وهذه لمجموعة ذرات الكربون بها زوجية أما الأحماض الدهنية المشبعة ذات الرقم الأحادى فلا توجد فى الطبيعة ويمكن تحضيرها معملياأما زوجية عدد ذرات الكربون من C_4 الى C_{24} فتوجد فى الطبيعة والأحماض الدهنية العالية C_{38} فتوجد فى الشموع والجدول التالى يبين بعض الأحماض الدهنية المشبعة وخواصها الطبيعية .

أ - الأحماض الدهنية الواطية The lower fatty acids (CO_4-C_{10})

هذه المجموعة من الأحماض الدهنية تكون معظم مكونات دهن اللبن من الأحماض المشبعة فدهن اللبن البقرى يحتوى على ٨-١٠ ٪ أحماض مشبعة وأغلبها حمض البيوتريك مـ حمض الكابريك فيكون ٦٠ ٪ من زيت الـ Elm أما حمض الكابرليك C_8 وحمض الكابريك C_{10} فيوجد بنسبة عالية فى زيت جوز الهند وزيت النخيل .

ب -حمض اللوريك $CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$

يكون ٤٥ - ٥٠ ٪ من زيوت النخيل ودهن اللبن .

جـ - حمض الميرستيك $CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$

يوجد بكثرة فى الزيوت النباتية فيكون من ٦٠ - ٧٥ ٪ من زيت جوزة الطيب وهو الحمض الدهنى المشبع فى بعض الدهون الحيوانية .

د - حمض البالمتيك $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$

يكون ٢٠ ٪ من مجموع الأحماض الدهنية فى زيت بذرة القطن و ٣٥ - ٤٠ ٪ من زيت النخيل . ٦٠ - ٧٠ ٪ من الشحوم النباتية الصينية ودهن اللبن يحتوى على ٢٥ - ٣٠ ٪ وزيت السمك يحتوى على ١٠ - ١٨ ٪ ويوجد كذلك فى جميع دهون الحيوانات الأرضية .

obeikandl.com

جدول رقم ٤ – ١ الأحماض الدهنية المشبعة

عدد ذرات الكربون	الاسم العلمى	الاسم الدارج	الوزن الجزيئى	نقطة الانصهار	نقطة الغليان
٤	n-Butanoic	بيوتيريك	٨٨،١	-٧،٩	١٦٢
٥	n- pentanoic	فاليريك	١٠٢،١	-٣٤،٥	١٨٦
٦	n- Hexanoi	كابرويك	١١٦،١	-٣،٢	٢٠٦
٨	- Octanoic	كابريلنيك	١٤٤،٢	١٦،٣	٢٤٠
٩	n- Nonanoi	بلارجونيك	١٥٨،٢	١٢،٣	٢٥٦
١	n- Decanoic	كابريك	١٧٢،٣	٣١،٢	٢٧٠
١٢	n-Dodecanoi	لوريك	٢٠٠،٤	٤٣،٩	٢٩٩
١٤	n-Tetradecanoi	ميرستيك	٢٢٨،٤	٥٤،١	١٤٩/١مم
١٦	n-Hexadecanoic	بالمتيك	٢٥٦،٤	٦٢،٧	١٦٧/١مم
١٨	n-Octadecanoic	ستياريك	٢٨٤،٥	٦٩،٦	١٨٤/١مم
٢٠	n-Eicosanoic	أراكيديك	٣١٢،٥	٧٥،٤	٢٠٤/١مم
٢٢	n-Docosanoic	بهنيك	٣٤٠،٦	٨٠،٠	ـــــ
٢٤	n-Tetracosanoic	ليجنوسيريك	٣٦٨،٦	٨٤،٢	ـــــ
٢٦	n-Hexacosanoic	سيروتيك	٣٩٦،٧	٨٧،٧	ـــــ
٢٨	n-Octacosanoic	مونتانيك	٤٢٤،٧	٩٠،٩	ـــــ
٣٠	n-Tricontanoic	ميليسيك	٤٥٢،٨	٩٣،٦	ـــــ

obeikandl.com

هـ -حمض الاستياريك $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$

مكون أساسى فى معظم الشحوم الحيوانية ويكون من ١٠ - ٣٠ ٪ من بعض الزيوت النباتية ويوجد فى بذور المناطق الاستوائية فيكون ٣٥ ٪ من زبدة الكاكاو وهذا الحمض الناتج أساسا من هدرجة الأحماض الدهنية الغير مشبعة خاصة الأوليك واللينوليك واللينولينيك .

و - الأحماض الدهنية العالية Higher fatty acids

حمض الأراكيديك C_{20} وحمض C_{22}Behenic وحمض C_{24}Lignoceric تعتبر مكونات ثانوية فى بعض الزيوت النباتية ومكون أساس فى زيت بذور Sapindceae حيث تحتوى على ٢٥ - ٣٠ ٪ من هذه المجموعة - كذلك حمض Lignoceric يوجد فى زيوت بذور المحاصيل البقولية .

حمض البهنيك يمكن الحصول عليه من حمض Erucic بواسطة عملية الهدرجة والأحماض الدهنية التىتحتوى على أكثر من ٢٤ ذرة كربون توجد أساسا فى الشموع حيث توجد فى أسترات الكحولات ذات السلسلة الطويلة .

ز-الأحماض الدهنية ذات عدد ذرات الكربون الفردية Odd number of carbon atoms

بعض الدهون الحيوانية تحتوى على نسبة قليلة من الأحماض الدهنية ذات عدد ذرات الكربون الفردية ومن هذه الأحماض $C_{19},C_{17},C_{15},C_{13},C_{11}$ وجد أن الأحماض الدهنية المتفرعة تحتوى نسبة عالية من هذه المجموعة .

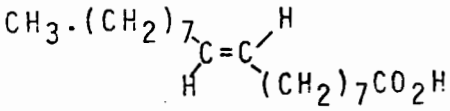
الأحماض الدهنية الغير مشبعة Unsaturated fatty acids

توجد روابط مزدوجة فى أماكن معينة وعدد الروابط المزدوجة فى الأحماض الدهنية الشائعة يتراوح مابين ١-٦ ويوجد عند ذرات كربون ٣،٦،٩،١٥ أو ١٨ ولسهولة دراستها تقسم لعدة مجاميع :

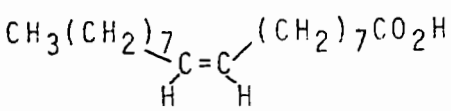
أولا : الأحماض الدهنية المحتوية على رابطه مزدوجة واحدة Monoethenoid acid

أ -حمض الأوليك $CH_3(CH_2)_7\ CH{:}\ CH(CH_2)_7.CO_2H$.

وهو المكون الأساسى لكثير من الزيوت النباتية فيكون ٧٧ ٪ من زيت اللوز و ٧٥ ٪ من زيت الزيتون وحمض الأوليك غير متماثل Umsymmetrically ويوجد فى صورتين هما الصورة cis والصورة trans والصورة الطبيعية لحمض الأوليك هى الشكل cis ونادرا ماتوجد الصورة trans وهو حمض الأليديك فى الطبيعة .



Octadec_trans_9_enoic acid
(Elaidic)



Octadec_cis_9_enoic acid
(Oleic)

وحمض Elaidic صلب وخواصهالكيماوية خواص الحمض الغير مشبع (Oleic)

ب - **حمض** $CH_3(CH_2)_5\ CH{:}\ CH.(CH_2)_9\ CO_2H$ Vaccenic

يوجد بكميات صغيرة فى بعض دهون الحيوانات كذلك فى دهون بعض البكتيريا.

جـ - **حمض** $CH_3(CH_2)_5.CH(OH)\ CH_2.CH{:}CH(CH_2)_7.CO_2H$ Ricinoleic

حمض دهنى طويل السلسلة يحتوى على مجموعة أيدروكسيل ويكون ٩٠ ٪ من زيت الخروع وهذا الحامض يحتوى على مركز Asymmetric ومن صفات هذا الحامض قلة ذوبانـــه فى الأيثير البترولى وشدة ذوبانه فى الكحول ويكون صورة Trans وهى Ricin elaidic acid عملية Dehydration لزيت الخروع تجعله أكثر عدم تشبعا ويستخدم كزيت جاف .

د - **حمض** $CH_3(CH_2)_5CH{;}CH(CH_2)_7CO_2H$ Palmitoleic

يوجد بكميات صغيرة فى الدهون ويكون من ١٥-٢٠ ٪ من الدهون الموجودة فى المناطق الاستوائية ويوجد فى دهون الزواحف والتماسيح ٧-١٥ ٪ ويكون ٥-٧ ٪ من دهـون القوارض والطيور والحيوانات الأرضية العالية يكون ٢-٥ ٪ من دهونها ويكون أقل من ١ ٪ فى معظم زيوت الخضروات ومعظم تفاعلاته مثل حمض الأوليك .

هـ - **حمض الأيروسيك** $CH_3(CH_2)_7CH{;}CH\text{-}(CH_2)_{11}CO_2H$ Erucic

وهو المكون الأساسى لزيت اللفت rape seed oil (٥٠ ٪) وزيت بذرة المستردة (٤٠ ٪) والصورة trans isomer لهذا الحمض هو حمض Brassidic

ثانيا : **الأحماض الدهنية المحتوية على رابطتين مزدوجتين Diethenoid acids**

obeikandl.com

- حمض اللينوليك Linoleic acid

مكون أساسى للكثير من البذور النباتية فهو ٤٥ ٪ من بذور القطن ، ٢٥ ٪ فى الفول السودانى ، ٤٠-٧٠ ٪ فى زيت عباد الشمس ، ٤٠ ٪ لزيت السمسم والحامض فى الزيوت الطبيعية يوجد على صورة Cis-Cis isomer .

تفاعلات حامض اللينوليك مهم حيث أنها تحتوى على رابطتين مزدوجتين أى على مركزين نشيطين .

ومجموعة CH:CH.CH_2CH: CH- Pentadiene group - مسئوله أساسيا عن تفاعلات وصفات الحامض خاصة أثناء الهدرجة والأكسدة وحالات هجرة هذه المراكز الفعالة .

ثالثا : الأحماض الدهنية المحتوية على ثلاث روابط مزدوجة Triethenoid acids

- حمض اللينولنيك

$CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CH:CH.[CH_2]_7COOH$ Linelenic acid

زيت الكتان Lin seed oil

يحتوى على ٥٥-٦٠ ٪ حامض لينولينك .

رابعا: الأحماض الدهنية المحتوية على أكثر من رابطة مزدوجةPolyethenoid acids

المثال حامض الأراكيدنيك Arachidonic acid

$CH_3.[CH_2]_4.CH:CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CH:CH.CH_2$

$CH:CH.[CH_2]_3.CO_2H$

Eicosa - 5; 8; 11; 14 - tetra enoic acid

هذا الحامض يحتوى على أربعة روابط مزدوجة ، الأولى تقع بين ذرتى كربون ٦،٥ والرابطة الثانية بين ذرتى كربون ٩،٨ والرابطة الثالثة بين ذرتى كربون ١٢،١١ والرابطة الرابعة بين ذرتى كربون ١٥،١٤ وعدد ذرات الكربون به ٢٠ ذرة كربون .

الأحماض الدهنية المتفرعة Branched Chain Fatty Acids

الأحماض الدهنية المتفرعة توجد بكثرة فى الشموع وبقلة فى الدهون وفى بعض الأحيان تقسم حسب مصدرها .

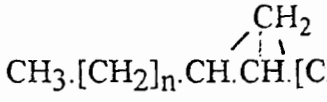
أ - حمض الأيزوفاليرك Isovaleric acid

$(CH)_2$ CH CH_2 - CO_2H

يوجد فى دهن الدرفيل وفى سمك يونس .

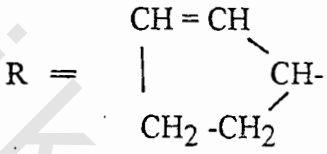
ب-أحماض تحتوى على حلقة البروبان الحلقى والمثال على ذلك حمض

Lactobacillic acid



ويوجد فى دهون بكتيريا Lactobacillus arabinosus

جـ - أحماض دهنية متفرعة تحتوى على Cyclo pentene ring والمثال علـى ذلك الجمض الدهنى Aleprolic $R.CO_2H$



تقدير تركيب الأحماض الدهنية

Structure determiation of the fatty acid

يقدر تركيب الأحماض الدهنية بالطرق الآتية :

أ - الهدرجة Hydrogenation

الهدرجة تنتج أحماض دهنية مشبعة وامتصاص الهيدروجين يبين درجة عدم التشبع والأحماض المشبعة تفصل بالتبلور ويمكن تقديرها بواسطة X-ray .

ب - الأكسدة Oxidation

طرق الأكسدة تعطى نتائج مختلفة حيث أن نواتج الأكسدة الصغيرة الوزن الجزيئى من الصعب فصلها أو يمكننا أن يزيد درجة تحطمها تحت نفس الظروف والنتيجة النهائية أن النتائج لاتؤدى الى تركيب متكافئ .

جـ - طيف الأشعة الفوق بنفسجية Ultra violet spectra

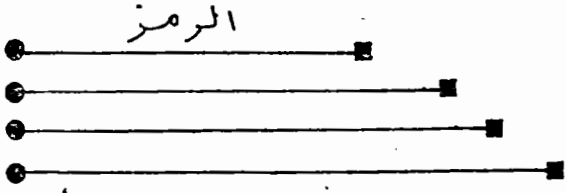
وجود أو غياب الرابطة المزدوجة أو مركز عدم التشبع يظهر بوضوح بواسطة طيف الأشعة فوق بنفسجية Ultra violet ووجد أن المركبات فى صورة trans يحدث لها امتصاص عند طول موجة منخفضة .

obeikandl.com

تركيب الأحماض الدهنية المختلفة

أحماض دهنية مشبعة

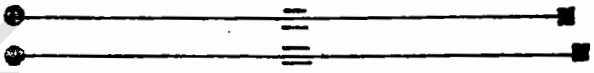
Saturated fatty acids



أحماض دهنية غير مشبعة

ذات رابطة مزدوجة واحدة

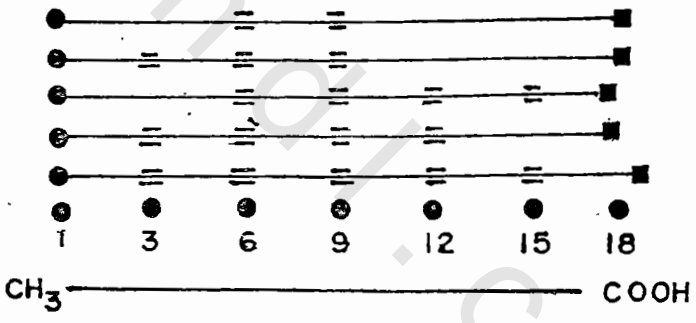
Monounsaturated fatty acids



أحماض دهنية غير مشبعة

عديدة الروابط المزدوجة

Polyunsaturated fatty acids



شكل ٤-١ يبين تركيب الأحماض الدهنية المختلفة

obeikandl.com

د - طيف الأشعة تحت الحمراء Infra red spectra

طيف هذه الأشعة أعطى دراسة كاملة لعدد الروابط المزدوجة وهل هى cis أم trans والطيف يبين كذلك اذا كان يوجد مجاميع أخرى أو حدث تغييرات تأكسدية Autoxidation .

هـ - دراسة Hydroxy and keto acids

موقع مجموعة keto أو أى مجاميع أخرى على جزئ الحامض الدهنى يمكن أن يكون دالة على تركيب الحامض الدهنى .

و - الدراسة بواسطة طرق التحليل الكروماتوجرافى .

تقسيم الدهون Classification of Lipids

الجليسرات الثلاثية Iriglycerids

الجليسرات الثلاثية يمكن أن توصف زيت أو دهن تعتمد اما على أنها مادة صلبة أو سائلة على درجة حرارة الغرفة والدهون الطبيعية مخلوط من الجليسريدات الثلاثية وعند تحللها تعطى الجليسرول ومخلوط الأحماض الدهنية .

الجليسريدات الثلاثية تنقسم الى نوعين

أ - جليسريدات ثلاثية بسيطة :

أى أن الثلاثة أحماض الدهنية الموجودة من نوع واحد فاذا كان الحمض الدهنى هو حمض الأوليك فان الجليسريد الثلاثى الناتج يسمى :

$CH_2.O.CO.OL$
|
$CH.O.CO.OL$ O Leic = $(CH_2)_7 .CH:CH. (CH_2)_7.CH_3$
|
$CH_2.O.COOL$

٢- جليسريدات ثلاثية مختلفة Mixed triglycerids

أى أن الأحماض الدهنية الموجودة فى الجليسريدات الثلاثية مختلفة :

$CH_2.O.CO.Pal$ $CH_2.O.CO.Ol$
| |
$CH.O.CO.Pal$ $CH.O.CO.pal$
| |
$CH_2.O.CO.Ol$ $CH_2.O.CO.Ol$

1-Oleo-2;3dipalmitin 2-palmito l: 3 diolein

obeikandl.com

ب - أسترات الشموع Ester-waxes

الدهون أسترات لأحماض دهنية طويلة السلسلة وكحولات أحادية طويلة السلسلة وتسمى أسترات الشموع Easter-waxes والكحول قد يكون أليفاتى Alicyclic or Aliphatic بعض هذه الكحولات مشبع مثل:

n-Hexadecanol (Cetyl alcohol) $CH_3(CH2)_{14}.CH_2OH$

n-Triacontanol $CH_3(CH2)_{28}.CH_2OH$

الكحولات الغير مشبعة Unsaturated alchols

n-Octadec-cis-enol (Oleyl alcohol)

$CH_3(CH_2)_7CH: CH(CH_2)_7CH_2OH$

الجلسيريدات الايثيرية Glyceryl ethers

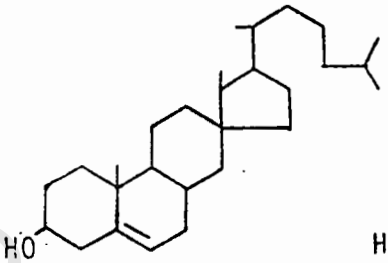
Chimyl alcohol $CH_3(CH_2)_{15}O.CH_2.CH(OH).CH_2OH$

Butyl alcohol $CH_3(CH_2)_{17}.O.CH_2.CH(OH).CH_2OH$

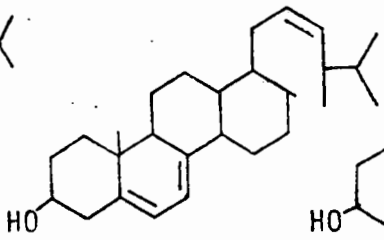
Selachyl alcohol $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_8.O,CH_2.CH(OH)CH_2O$

والكحولات Alicyclic وهى Triterpene, Sterols والموجودة فى الحالة الحرة أو تكون أسترات فى حالة حرة أو تكون أسترات حرة للأحماض الدهنية طويلة السلسلة وتكون مركبات polycyclic وهى مختلفة فى صفاتها عن الكحولات الطويلة المفتوحة.

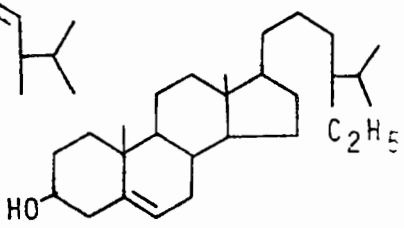
الكولستيرول هو أغلب الستيرولات الشائعة الموجودة فى الحيوانات بينما أسيتيجماستيرول stigmasterol والأرجستيرول Ergosterol فتعتبر من الأستيرولات المثالية وتوجد فى النباتات العالية والواطية وهذه المركبات لها علاقة بفيتامين D والهرمونات الجنسية وهرمونات الغدة الدرقية .



Cholesterol
$(C_{27}H_{46}O)$



Ergosterol
$(C_{28}H_{44}O)$



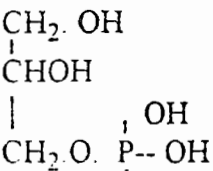
Stigmasterol
$(C_{29}H_{48}O)$

Complex lipids الليبيدات المركبة

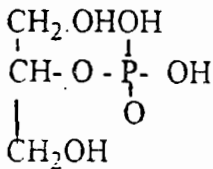
أ - الجليسروفوسفاتيدات Glycerophosphatides

الجليسروفوسفاتيدات تقسم الى مجاميع عديدة تشمل :

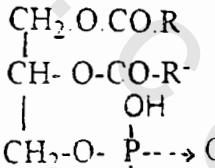
Phosphatidic acid , Plasmalogens , Lysophosphatides , Inositol phosphatides , Phosphatidyl esters وأبسط مجموعة هى phosphatidic acids حيث تعتبر Diester of 1-glycerophosphoric acid أو Triglycerides أى جليسريد ثلاثى به مجموعة واحدة من مجموعات الهيدروكسيل OH قد استبدلت بحمض الفوسفوريك والمركبات حمضية وتوجد فى الطبيعة فى صورة أملاح كالسيوم أو ماغنسيوم والرابطة Glycerol-phosphoric مقاومة للتحليل المائى بالقلوى .



1-Glycerophosphoric acid



2-Glycerophosphoric acid

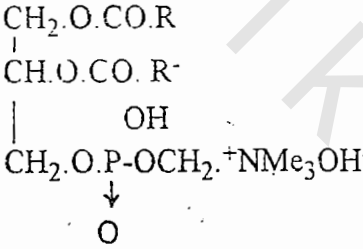


3-Phosphatidic acid

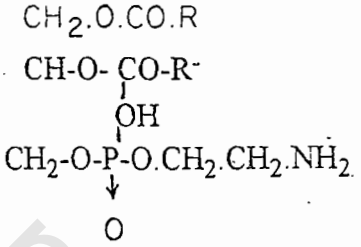
بعكس الجلسيريدات الثلاثية حيث Glycerol fatty acid تتحلل بسرعه بالقلوى لذا فان phosphat idic acid يتحلل بسرعه الى الاحماض الدهنية ومخلوط من 1 and 2 glycerophosphoric acid وهذا المخلوط يعتبر نتيجه للثبات العكسى القائم بين الحامضين ولايوجد دليل على وجود 2-glycerophosphoric acid فى الطبيعة وحيث أن 1-glycerophosphoric acid نتيجة تحلله يكون له نشاط ضوئى فهو ينتج من مشتقات 1-

1- glycerophosphoric acid وللتشابه السيمترى للحامض فانه يعطى glycerophosphoric acid الغير نشط .

و phosphatidyl esters مجموعة غير مهمة للدهون المحتوية على فوسفور وهى مجموعة اسيترات حمض الفوسفاتيديك phosphatidic acid وكحولات تحتوى على نيتروجين التى منها الكولين choline $HO\text{-}CH_2.CH_2.N^+ ME_3.OH^-$ الايثانول أمين Ethanol amine $HO.CH_2\ CH_2\ NH_2$ السيرين Serine $HO\text{-}CH_2\text{-}$ $CH(CO_2H).NH_2$ والأسماء التى تبين التركيب الكيماوى قد حلت محل الأسماء القديمة .

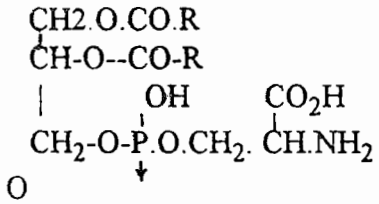


Phosphatidyl choline
(lecithin)



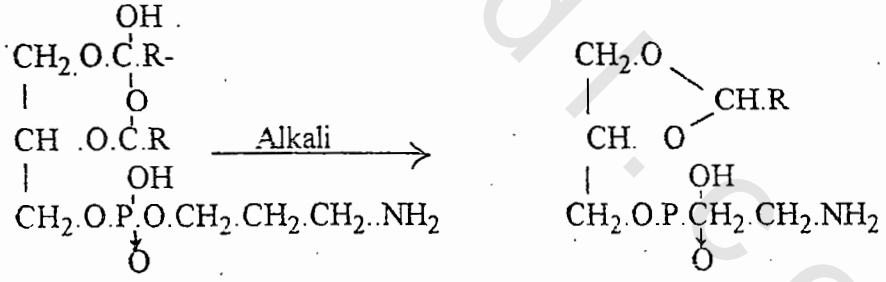
Phosphatidyl ethanol amino
(cephalin)

obeikandl.com



Phosphatidyl serine

الليزوفوسفاتيدات Lysophosphatides عبارة عن فوسفوليبدات تتحلل جزئيا بواسطة الأنزيمات الموجودة فى معدة الثعابين وتزال مجموعة الأسايل Acyl group واحدة وهذه المركبات توجد فى الدم ومن السهل تحللها Haemolytic وهذا يفسر ظاهرة التسمم نتيجة مهاجمة بعض الثعابين السامة للانسان والحيوان حيث ينتج مركبات Ysophosphatides البلازما لوجينات Plasma logens والاختلافات فيما بينها يكون راجع لطبيعة المركبات الالدهيدية الداخلة فى تركيبها والناتجة من تحلل المركبات المشبعة ذات السلسلة الطويلة (C14,C16,C18) ومن المركبات الغير مشبعة ذات السلسلة الطويلة (C_{18}) ويمكن أن يوجد قاعدة نتروجينية غير الايثانول أمين Ethanol amine ويوجد احتمال أن هذه المركبات تنتج من أسيتال الفوسفاتيدات Acetal phsophatides .



Acetal phosphatides

Plasmalogen

حيث أن الحمض الدهنى فى صورة Orthoform ويؤستر مع الجليسرول فى الموقع (١) ومع الألدهيد الدهنى فى Hemiacetal (الألدهيد الدهنى يتصل مع الموقع ٢) الأحماض الدهنية الموجودة فى الجليسروفوسفاتيدات Glycerophosphatides تختلف قليلا عن تلك الموجودة فى الجليسريدات الثلاثية Triglycerides خيث أن الأحماض الدهنية المشبعة C_{16} ,C_{18} تتواجد مع الأحماض الدهنية الغير مشبعة C_{22},C_{20} والتى تتواجد بكثرة فى هذه المركبات عن الجليسيريدات الثلاثية .

ب – السفنجوليبيدات Sphingolipids

Trans erythro

$CH_3.(CH2)_{12}.CH:CH.CH(OH).CH(NH_2).CH_2OH$

Sphingosine

trans orythro O

$CH_3.(CH_2)_{12}.CH:CH.CH(OH).CH.CH_2.O.P-O-CH_2.NMe_3$

R.CO.NH O

Sphingomylin

عند تحلل Sphingomylin يعطى Sphingosine أحماض دهنية ، حمض فوسفوريك وكولين والحمض الدهنى غالبا حمض Lignoceric (n-tetracosanoic) وفى بعض الأحيان قد يكون حمض بالمتيك أو حمض ستياريك أو حمض النرفونيك Nervonic acid . مركبات السربروسيدات Cerebrosides لاتحتوى على فوسفور ولكن تتحلل الى Dihydrosphingosine , Sphingosine وحمض دهنى أما حمض Nervonic أو حمض Lignoceric وسكريات سداسية وهى غالبا الجالاكتوز D-galactose وفى بعض الأحيان قد يكون D-glucose .

$CH_3(CH_2)_{12}.CH:CH.CH(OH).CH.CH_2-CH_2.$

NH.CO.R

O

O-CH.CH(OH).CH(OH).CH(OH)CH.CH_2OH

مركبات الجانجليوسيدات Ganhliosides تعتبر معقدات سفنجوليبيدية Complex Sphingolipids حيث تتكون من Sphingosine وحمض دهنى وجزئ أو أكثر من السكريات وحمض Neuraminic acid

O OH H H OH OH

$HO_2C-C-CH_2-C -- C --- C -- C -- C -- CH_2OH$

H NH_2 OH H H

Neuraminic acid

جدول ٤ - ٢ نواتج تحلل الليبيدات

١-الجلسيريدات الثلاثية	جليسرول	أحماض دهنية
٢-الشموع	كحول طويل السلسلة أوستيرول	أحماض دهنية

٣-الجليسروفوسفاتيدات

أ-حمض فوسفاتيديك	جليسرول	أحماض دهنية	حمض فوسفوريك
ب-أسترات الفوسفاتيديك	جليسرول	أحماض دهنية	حمض فوسفوريك كولين ايثانول أمين
جـ-أنيوسيينول الفوسفاتيدات	جليسرول	أحماض دهنية	حمض فوسفوريك اينوسيتول أوسيرين
د- أسيبتال الفوفاتيدات	جليسرول	أحماض دهنية	حمض فوسفوريك ايثانول أمين

٤-السفنجوليبيدات:

أ-سفنجوميلين	سفنجوزين	أحماض دهنية	حمض فوسفوريك كولين
ب-سيروبروسيدات	سفنجوزين	أحماض دهنية	سكر سداسى
جـ-جانجليوسيدات -	سفنجوزين	أحماض دهنية	سكر سداسى- حمض نيورامنيك

obeikandl.com

الخواص الطبيعية للدهون والأحماض الدهنية

The physicl properties of fats and fatty acids

١- نقطة الانصهار Melting point

نقطة الانصهار صفة مهمة لكثير من الأحماض الدهنية وكثير من مشتقاتها ولقد قدرة نقطة الانصهار لكثير من الأحمض الدهنية المشبعة ووضعت فى جدول ولم يمكن وصفها فى جدول بالنسبة للأحماض الدهنية الغير مشبعة فمن المفيد أن نلاحظ أن العلاقات التالية بين نقطة الانصهار والتركيب .

أ - نقطة الانصهار للأحماض الدهنية المشبعة ذات الأعداد الزوجية تقع على خط مستقيم ونقطة الانصهار تزيد بزيادة السلسلة ذرتين كربون لذا فان الأحماض الدهنية الزوجية تقع كذلك على خط مستقيم ويلاحظ أن نقطة انصهار الأحماض الدهنية المشبعة الزوجية تقع كذلك على خط مستقيم ويلاحظ أن نقطة انصهار الأحماض الدهنية المشبعة الزوجية أعلى من نقطة انصهار الأحماض الفردية مثلا حمض Heptadecanoic acid ينصهر على درجة حرارة (٦١،٣ م°) أقل من حمض البالمتيك ٦٢،٧ م° أو الأستياريك ٦٩،٦ م° ويلاحظ أن الارتفاع فى نقطة انصهار يرتفع تدريجيا بزيادة الوزن الجزيئى.

ب - دخول الرابطة المزدوجة فى الجزئ يسبب خفض نقطة الانصهار ويلاحظ أن الأحماض الدهنية الموجودة فى حالة Cis نقطة انصهارها أقل من Trans وزيادة عدم التشبع يؤدى لانخفاض نقطة الانصهار والأحماض Acetylininc لها نفس نقطة الانصهار Transethylic acid والجدول التالى يوضح هذه الظاهرة فى بعض الأحماض الدهنية المكونة من ١٨ ذرة كربون.

جدول ٤-٣ تأثير عدد الروابط المزدوجة على نقطة الانصهار:

موقع الرابطة المزدوجة	Δ9	Δ9·1	Δ9:12	Δ9·11 13	Δ9 12 15
Cis- Isomer	٣ر٥١٦ م	-٥	-	-١١ م°	
Trans-Isomer	٧ر٤٣ه	٥٤	-	٢٩-٢٨	٧٢-٧١ ٣٠-٢٩

Acetylic acid	٤٨	٤٦-٥ر٤٦	٤٢-٤٣	-

لذا فان الهدرجة أو التشابه Elaidinisation او تحرك الرابطة المزدوجة داخل الجزئ تكون مصحوبة بزيادة نقطة الانصهار .

جـ- تأثير الاحلال على سلسلة الحمض الدهنى يختلف حسب طبيعة المجموعة المحلة فوجود مجموعة أيدروكسيل محل سلسلة الحمض الدهنى المشبع ترفع نقطة الانصهار بينما وجود مجموعة ميثايل يخفض نقطة الانصهار وفى كلا الحالتين فان التأثير يكون ملحوظ عند احلال مجموعتين ونقطة الانصهار تكون فى أقل حالتها عندما تكون المادة المحلة قريبة من مركز السلسلة الكربونية .

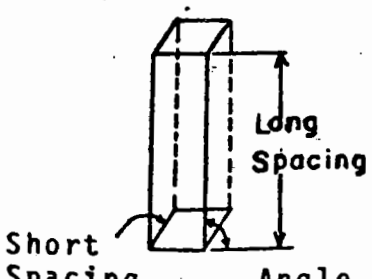
أسترات الأحماض الدهنية لها نفس الاتجاه حسب طول السلسلة ونقطة انصهارها نسبيا أقل من نقطة انصهار الأحماض الدهنية .

٢- ظاهرة مقدرة المادة الدهنية على التواجد فى أكثر من حالة من الحالات البللورية Polymorphism :

ظاهرة Polymorphism أى مقدرة المادة على التواجد في أكثر من حالة من الحالات البللورية تحدث فى السلاسل الكربونية الطويلة فبواسطة الدراسة بأشعة X أمكن قياس أبعاد الخلية فالمركبات ذات السلاسل الطويلة تحتوى على منشور طويل وله مقياسين صغيرين وهما The short or side spacing الثانى The long spacing والثانى غالبا مايزيد فى الطول عن طول الجزئ لذا فان الجزيئات تكون مرتبطة فى أزواج خلال البللورة ولكن Long spacing غالبا أقل من ضعف طول الجزئ ، بعض الأحيان قد تكون الجزيئات عمودية وفى هذه الحالة يكون لها Short spacing فقط Polymorphism هذه المركبات يزداد لاختلاف الأشكال البللورية ويكون زوايا ميل تسمى Tilt وتغير الصفات الطبيعية لهذه المركبات يكون مرتبط مع الأشكال الغير عمودية β ولاتوجد الأشكال ∝ العمودية .

الأحماض الدهنية وأستراتها :

الأحماض الدهنية واستراتها البسيطة هى وحدة الخلية فى الحمض الدهنى طويل السلسلة فالخلية تحتوى على أربعة جزيئات من الحامض حيث أن جزيئات الأحماض

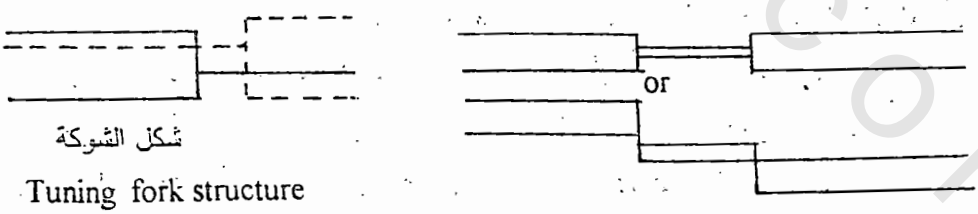


تترتب فى أزواج وتكـــون مشتركة عند مجمـــوعة الكاربوكسيل وأربعة أزواج تقـــع على حواف المنشور وتكون مرتبطة مع ثلاثة خلايا قريبة بينما الزوج الخامس يكون مرتبط مع خلية أخرى ويقع فى المركز . ومعظم الأحماض الدهنية الزوجية توجد فى شكلين هما C,B فالشكل الأول يحصل عليه بواسطة التبلور فى مذيب غير قطبى والشكل الثانى نحصل عليه بواسطة التبلور فى مذيب قطبى أو بواسطة التجمد من الحمض المنصهر وبعض الأحماض قد توجد فى صورة ثالثة A والأشكال A,B تتغير الى الشكل C عند التسخين لدرجة ١٠ - ١٥ °م حيث أن هذه الدرجة هى نقطة انصهار المركب الثابت C والتى غالبا يمكن قياسها وهذا الشكل له أقصر Long spacing وأصغر زاوية ميل Tilt والأحماض الدهنية الفردية توجد فى ثلاثة أشكال A و B و C ووجد بعض الأدلة على وجود الشكل الرابع D .

أسترات الأحماض الدهنية Methyl esters تشبه الأحماض الدهنية وتتبلور فى جزئ مزدوج وجزء من هذه التغيرات تحدث فى نقطة الانصهار وبعض استيرات الأحماض الدهنية الزوجية لاتظهر خاصية Polymorphism واستيرات الأحماض الدهنية الفردية تكون Dimorphic .

الجليسريدات - Glycerides

الجليسريدات سواء الأحادية أو الثنائية أو الثلاثية توجد فى العديد من أشكال polymorphic والدراسة بأشعة X أثبتت ذلك كما هو واضح بالشكل .



شكل ٤-٢ أشكال الجليسريدات الثلاثية

والشكل ∝ عمودى ويظهر Short spacing فقط حيث أن السلسلة تدور حول العمود المركزى بينما الأشكال β غير عمودية ولها اثنين من short spacing وتختلف عن بعضها البعض فى زاوية الميل Tilt والتحول فى نقطة الانصهار واضح فى الشكل β فقط ويلاحظ أن المشابهات cis تظهر ميل أكبر نحو أشكال Triple chain length.

٣ - نقطة الغليان Boiling point

الأحماض الدهنية ومشتقاتها تزداد درجة غليانها بزيادة طول السلسلة ولكن استرات الأحماض الدهنية نقطة انصهارها أقل ولايوجد خلاف فى نقطة غليان الأحماض الدهنية الغير مشبعة واستراتها لذلك تستخدم نقطة الغليان فى فصل الأحماض الدهنية عن بعضها البعض بواسطة التقطير والاختلاف بين نقطة الانصهار ونقطة الغليان أن نقطة الغليان صفة غيرمتغيرة والجدول التالى يبين نقط الغليان المثالية عند ١ مم.

جدول ٤ - ٤ درجة غليان بعض الأحماض الدهنية واستراتها

	الميرستيك	البالمتيك	الاستياريك	أوليك	لينوليك	ليولنيك
الحمض	١٤٩	١٦٧	١٨٤	--	--	--
استر الحمض	١١٥	١٣٧	١٥٨	١٥٤،٤	١٥٤	١٥٥

٤- الأفلام أحادية الجزئ Monomolecular films

الأحماض الدهنية الدنيا تذوب فى الماء والأحماض الدهنية العالية لاتختلط باماء وتكون طبقة سطحية وهذه الأفلام تتكون نتيجة أن مجموعة الـ Hydrophilic وهى مجموعة الكربوكسيل ومجموعة Hydrophilic وهى السلسلة الدهنية الطويلة تكونان هذا الفيلم ومعظم هذه الأفلام ذات طبقة واحدة حيث أن سمك الفيلم عبارة عن سمك جزئ واحد متكون على سطح الماء .

٥- معامل الانكسار وحجم الانكسار Refractive index and Molecular refraction

معامل الانكسار صفة مميزة لكل زيت أو دهن أو حمض دهنى وبعد حساب معامل الانكسار للأحماض الدهنية المشبعة مابين C_8 و C_{18} على درجات حرارة مابين ٢٠-٨٠ م أمكن حساب معامل الانكسار الجزيئى Molar Refractivities (RM) باستخدام معادلة Lorenz-lorentzy :

$$Rm = \frac{(n^2 - 1)\, M}{(n^2 + 2)\, d}$$

n=refractive index , M=molecular weight , d=density

بالنسبة للأحماض الدهنية على درجة ٨٠ ٥م فهذه القيمة تقدر حسب المعادلة التالية :

$$Rm = 4.654\ c + 3.83$$

حيث C عدد ذرات الكربون فى الجزئ .

معامل الانكسار لبعض الأحماض الدهنية

جدول ٤-٥ معامل الانكسار لبعض الأحماض الدهنية

أحماض دهنية مشبعة	معامل الانكسار	أحماض دهنية غير مشبعة	معامل الانكسار
الكابريليك	١،٤٠٨٩	أوليك	١،٤٤٨٧
كابريك	١،٤١٦٩	الأيديك	١،٤٤٦٨
لوريك	١،٤٢٣٠	لينوليك	١،٤٥٨٨
ميرستيك	١،٤٢٧٣	لينولنيك	١،٤٦٧٨
بالمتيك	١،٤٣٠٩	ألفا اليوستياريك	١،٥١١٢
ستياريك	١،٤٣٣٧	بيتا اليوستياريك	١،٥٠٠٢(٧٥° م)

من الجدول يتضح أن معامل الانكسار يزداد بزيادة طول السلسلة ومع زيادة عدم التشبع أى زيادة عدد الروابط المزدوجة يزيد معامل الانكسار .

٦-الذوبان

الذوبان فى الماء : الأحماض الدهنية المكونة من أكثر من ستة ذرات كربون تذوب بقلة فى الماء ولكنها أكثر ذوبانا من الهيدروكربونات نظرا لوجود مجموعة الكربوكسيل hydrophilic والذوبان يقل بزيادة طول السلسلة ولكنه يزيد بارتفاع درجة الحرارة ولكن لحد معين فكلما زادت طول السلسلة وارتفعت الحرارة لدرجات عالية فلا يحدث ذوبان .

الذوبان فى المذيبات العضوية : الذوبان يقل بزيادة طول السلسلة ولكن الأحماض الدهنية الزوجية أكثر ذوبانا من الأحماض الفردية وأكثر المذيبات اذابة الكلوروفورم وأقلها نيتروايثان وأسيتونيتريل ، وعامة فان الأحماض الدهنية تكون أكثر ذوبانا مع المذيبات غير القطبية .

obeikandl.com

جدول ٤-٦ : ذوبان الأحماض الدهنية المشبعة فى المذيبات المختلفة

(لذوبان على درجة ٢٠ °م ومعبرا عنه على أساس حجم حمض دهنى لكل ١٠٠جم من المذيب)

الحمض الدهنى	الماء	البنزين	كحول	كحول ميثايل	كحول ايثايل	كلوروفوم	اسيتونتريل
كابريك	٠ر٠١٥	٨ر٣٩	٥١٠	-	٤٠٧	٣٢٦	٦٦
ميريستيك	٠ر٠٠٥٥	٦ر٩٣	١٢٠	١٠٥	٥ر٦٠	٨ر٣	٦ر٧
لوريك	٠ر٠٠٢٠	٢ر٢٩	٣ر١٧	٩ر٢٣	٩ر١٥	٥ر٣٢	٨ر١
بالمتيك	٠ر٠٠٠٧	٣ر٧	٧ر٣	٢ر٧	٤ر٥	١ر١٥	٤ر٠
ستياريك	٠ر٠٠٠٣	٥ر٢	١ر٠	٣ر٢	٥ر١	٠ر٦	أقل من ١ر٠

على درجات الحرارة المنخفضة الذوبان يقل بزيادة طول السلسلة ولكنه يزيد بزيادة درجة عدم التشبع ، والجدول ٤-٧ يوضح ذلك.

الحمض الدهنى	درجات الحرارة صفر-٢٠ °م	-٣٠ °م	-٥٠ °م	-٦٠ °م
	(الذوبان فى الأسيتون - جم/١٠٠ من المحلول)			
بالمتيك	٠ر٦٦	٠ر١٠	٠ر٠٤	--
ستياريك	٠ر١١	٠ر٠١٠	--	--
أوليك	--	٥ر٢١	١ر٦٨	٠ر١٧
لينوليك	--	--	--	٤ر١٠
لينولنيك	--	--	--	--
	(الذوبان فى الميثانول - جم/١٠٠ من المحلول)			
بالمتيك	٠ر٤٦	٠ر٠٥	--	--
ستياريك	٠ر٠٩	٠ر٠١	--	--
أوليك	--	٤ر٠٢	٠ر٨٦	٠ر١٠
لينوليك	--	--	--	٣ر١٠
لينولنيك	--	--	--	--

obeikandl.com

درجة الحرارة	لينوليك	أوليكبالمتيك	أوليك/بالمتيك لينولينك/أوليك	جم/كجم من المحلول المذيب	
أسيتون +٣٠ °م	–	–	٠ر٤٨	١:٣٠	–
ميثانول –٣٠ °م	–	–	٠ر٢	١:٣٥	–
ايثير –٤٠ °م	–	–	أقل من ٠ر١	أكثر من ١/٤٥٠	–
أسيتون –٧٠ °م	٥ر١٩	٠ر٤٠	–	–	١٣:١
ميثانول –٧٠ °م	٣ر٩٤	٠ر٣٢	–	–	١٢:١

٧- الطيف Spectra

استخدمت الدراسة الطيفية حديثا حيث أن لكل مركب طيف خاص به وبدراسة هذا الطيف خاصة Infra red absorption و Ultra violet absorption أمكن حل كثير من مشاكل الزيوت والدهون خاصة بالنسبةللأكسدة والهدرجة .

Ultra violet absorption : يمكن بها التفريق بين الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة ودرجة عدم التشبع وعدد الروابط المزدوجة حيث أن لكل حمض دهنى طول موجة معينة يظهر عندها .

Infra red absorption : الجزء المهم فى مدى Infra red بين ٢و٥ –١٥ر ويمكن تقدير عدد الروابط المزدوجة وكذلك المتشابهات سواء Trans isomer أو Cis isomer

الخواص الكيماوية للدهون والزيوت والأحماض الدهنية وطرق تقديرها :

عند اختيار الزيوت والدهون توجد عدة مشاكل يجب أن تؤخذ فى الاعتبار فمشكلة التعرف على زيت أو دهن تجارى فيجب أن تعلم أن الزيوت والدهون تنقسم الى عدة مجموعات على أساس صفات فيوجد بعض اختبارات خاصة تعتمد على أساس صفات الآثار من مواد غير دهنية حيث تبين طبيعة هذه الدهون كذلك معرفة المكونات الأساسية من الأحماض الدهنية وجليسريداتها قبل الدخول فى معرفة الثوابت المعروفة حيث تعطينا رأى عام عن طبيعة الزيوت أو الدهون .

١- الصفات المستخدمة للتعرف فى تحليل الزيوت والدهون :

من الطبيعى معرفة الصفات الطبيعية للزيوت والدهون قبل مناقشة الصفات الكيماوية حيث أن الصفات الكيماوية مهم فسوف نناقش كل صفة بالتفصيل :

أ - مكافئ التصبن أو رقم التصبن

Saponification eqivalent or Saponification value

مكافئ التصبن أو رقم ا لتصبن هو مقياس لمتوسط طول سلسلة الأحماض الدهنية التى تدخل فى تركيب الدهن أ و الزيت ومكافئ التصبن هو كمية المواد الدهنية المتصبنة بواسطة جرام مكافئ من أيدروكسيد البوتاسيوم بينما رقم التصبن Saponification value هو عدد ملليجرامات أيدروكسيد البوتاسيوم المحتاج اليها لتحلل Hydrolyse واحد جرام من المادة الدهنية .

والقيمتين تجمعهم العلاقة :

$$S.E = \frac{5610}{S.V}$$

والطريقة هى تحلل Hydrolyse بواسطة كمية زائدة من المحلول القلوى (O.5.N) ثم تقدير الجزء الزائد بواسطة محلول حمض قياسى قوته نفس قوة القلوى والدهون التى تحتوى كمية كبيرة من الأحماض ذات عدد ذرات الكربون C18 مع بعض حمض البالمتيك وقليل من المواد الغير متصبنه وقليل من الأحماض الدهنية الحرة فأن مكافئ تصبنها حوالى ٢٩٠ والقيمة العالية تدل على وجود بعض الكميات من الأحماض العالية فحمض اللفت الزيتى مكافئ تصبنه ٣٢٠ أما الاحماض الهيدروكسيلية كزيت الخروع مكافئ تصبنه ٣١٠ .

الموادالغير متصبنة لها قيم منخفضة والقيم المنخفضة هى صفات الدهن الغنى فى الأحماض الدهنية المنخفضة فمكافئ تصبن زيت النخيل ٢٦٠ - ٢٨٠ ومكافئ تصبن الزبد ٢٤٠ - ٢٦٠ .

ب - الأحماض الدهنية الحرة Free fatty acid

الأحماض الدهنية الحرة فى الدهن تقاس بواسطة التنقيط المباشر للدهن وفى وجود المذيب المناسب مع المحلول الكحولى ويمكن هذه القيمة تقدر على أساس رقم الحموضة أو قيمة الحموضة Acid value والتعريف هو عدد ملليجرامات أيدروكسيد البوتاسيوم التى تستخدم لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة لجرام واحد من الدهن أو يمكن أن تقدر على أساس نسبة مئوية للأحماض الحرة Percentage of free fatty acids وهذه الأخيرة تتطلب معرفة الوزن

الجزيئى للحامض وعادة يعبر عنـــها على أساس حمـــض أوليك أو بعـض المكونـات الأخرى التالية والقيمتين لهم علاقة بالمعادلة :

$$\% \text{ Free fatty acids} = \text{Acid value} \times \frac{M}{561}$$

حيث أن M هى الوزن الجزيئى لحمض الأوليك أو أى حمض آخر .

جـ - الرقم اليودى Iodine value

Iodine Number , Iodine value يعرف على أساس عدد الجرامات اليودين التى تمتص Absorbed بواسطة ١٠٠ جرام من الدهون وحيث أن الروابط المزدوجة التى تدخل فى هذا التفاعل هى مقياس لمتوسط عدم التشبع فى العينة وحيث أن الأيودين نفسه يتفاعل ببطئ لذلك يوضع معه مواد نشـطة Reactive compounds لكى تساعد التفاعل والآن تستخدم محاليل عديدة للمساعدة فى التفاعل فيضاف البروم أو الكلورو المحلول الزيادة ينقط بواسطة الثيوسلفات بعد اضافة يوديد البوتاسيوم لتحطيمه وفى طريقة Wijs نحتاج ٣٠ - ٦٠ دقيقة أما اذا أضيف خلات الزئبق Mercuric acetate فانها تحتزل الوقت لثلاث دقائق .

الأحماض الدهنية المشبعة رقمها اليودى صفر والمركبات الغير مشبعة لها قيم تختلف حسب درجة عدم تشبعها .

جدول ٤-٨ الرقم اليودى لبعض الأحماض الدهنية :

Methy oleate	85.6	Methyl ricinoleate	81.2
Methyl linoleate	173.2	Methyl hexadecenoate	94.6
Methyl linolenate	260.3	Methyl erucate	72.0

ويوجد العديد من الطرق لتقدير الرقم اليودى بغرض اختصار الوقت وطريقة Rosenmend تختصر وقت التفاعل لثلاث دقائق .

وبتقدير الرقم اليودى فانه يمكن معرفة صفات وخواص المركب ودرجة تشبعه .

د- رقم البولى بروميد Polybromide number

هذه الطريقة تعتمد على اختلاف درجات الذوبان للأحماض الدهنية بعد تفاعلها مع البرومين وتستخدم هذه الطريقة فى الوقت الحالى للتفرقة بين حمض اللينوليك واللينولنيك.

obeikandi.com

هـ - طريقة طيف الأشعة فوق البنفسجية Ultra violet absorption

حمض الأوليك يحتوى على رابطة مزدوجة واحدة تمتص عند منطقة معينة من طيف الأشعة تحت البنفسجية والأحماض اللينوليك واللينولنيك تحتوى على اثنين أو ثلاثة من الروابط المزدوجة وتمتص تقريبا عند نفس منطقة حمض الأوليك لذا يعرف أماكن الروابط المزدوجة فى الأحماض الدهنية الغير مشبعة وتقدر بواسطة Spectrophotometer بعد معاملة الحمض بالتسخين مع القلوى حيث أن حمض اللينوليك يعطى مخلوط من Diene acids وحمض اللينولنيك يعطى مخلوط من Triene and diene acids وبالعمل تحت ظروف قياسية وكمية ثابتة من المادة المراد اختيارها فيمكن تقديرها بواسطة مركبات نقية معلومة فمن هذه الطرق تسخين كمية بسيطة من محلول أيدروكسيد البوتاسيوم ٧،٥ ٪ فى جليكول الايثلين وعل درجة ١٧٠ ٥م لمدة ١٥ دقيقة أو على درجة ١٨ ٥م لمدة ساعة والناتج بعد التخفيف بالكحول تختبر Spectrophoto metrically على طول موجة mu ٢٦٨ بالنسبة لحمض اللينوليك وطول موجة mu ٢٣٤ بالنسبة لحمض اللينولنيك .

و - تقدير الأحماض الدهنية الطيارة Determination of volatile fatty acids

تقدير الأحماض الدهنية الطيارة فى الزبد وجوز الهند للتفريق بين هذه المركبات والتفرقة لمعرفة الأحماض المتطايرة الذائبة فى الماء والأحماض الدهنية المتطايرة والغير ذائبة فى الماء

رقم ريخرت مايسل Reichert-Meissl value

عدد ملليمترات ٠،١ N من الصودا الكاوية الازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الذائبة والناتج من ٥ جم من الزيت والدهن .

رقم بولنسكى Polenske value

عدد ملليمترات ٠،١ عيارى من الصودا الكاوية الازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المتطايرة والغير ذائبة فى الماء والناتجة من ٣ جم من الزيت أو الدهن .

رقم كرتشنر Kirchner value

عدد ملليمترات ٠ر١ N من الصودا الكاوية الازمة لمعادلة حمض البيوتيريك المتطاير الناتج من ٥ جم من الدهن .

ز- رقم الأسيتايل ورقم الهيدروكسيل Acetyl and Hydroxyl value

رقم الاسيتايل هوعدد ملليجرامات هيدروكسيد البوتاسيوم التى يحتاج اليها لمعادلة حمض الخليك المتحرر من جرام واحد من المادة المؤستلة Acetylated material وهى مقياس لعدد مجاميع الأيدروكسيل فى الدهن والموجودة فى مجموعات احلالية Substituted groups فى

الأحماض الدهنية (حمض الريسينوليك Ricinoleic acid) فى المواد الغير متصبنة أو كمجموعات أيدروكسيل حرة فى الجليسريدات الأحادية والثنائية أو فى المواد المؤكسدة .

رقم الهيدروكسيل : هو عدد ملليجرامات أيدروكسيد البوتاسيوم التى تحتاج اليها لمعادلة حمض الخليك القادر على الاتحاد بالأسئلة Acetylation مع جرام واحد من المواد وهذا الرقم له علاقة برقم الاستيل ويعبر عنه بالاصطلاح التالى :

$$OAC\ val = \frac{OH\ value}{1 + 0.00075\ OH\ val}$$

وتوجد طريقة لعمل الاستلة بواسطة أندريد الخليك والبيريدين ثم التقدير مع القلوى القياسى لمعادلة الكمية الزائدة من أندريد الخليك بعد تحلل حمض الخليك والمواد المؤستلة تعزل ثم تجرى عملية التصبن ويقارن رقم التصبن للمواد المؤستلة والمواد الغير مؤستلة .

المواد الغير متصبنة Unsaponifiable matters

المواد الدهنية تحتوى على مواد غير متصبنة لاتتأثر بالقلوى ويقدر باستخلاصها بالاثير بعد تحللها بالقلوى ثم الغسيل لازالة آثار الصابون ثم باستخدام طرق التحليل الكروماتوجرافى لتقدير مكونات المواد الغير متصبنة .

الأكسدة Autoxidation

الأكسدة Autoxidation هى امتصاص المركبات الاوليفتية للأكسجين الجوى وينتج عنها التزنخ Rancidity للزيوت والدهون الغذائية وظهور الروائح الغير مرغوبة فى الزيوت والدهون الغذائية وأكسدة الزيوت والدهون الغذائية تتم في ثلاث مراحل :

١- المرحلة التمهيدية Initiation

تتكون الجزيئات النشطة من المادة RH بواسطة عامل منشط مثل الحرارة،الضوء، المعادن ، البيروكسيدات وتركيز الأكسجين والرطوبة.

٢ - مرحلة الانتاج Propagation

وفيه الأصل المتكون R يتفاعل مع الأكسجين ليعطى أصل بيروكسيد $ROO^{\cdot}$ الذى يتفاعل مع مادة التفاعل RH ليعطى أصلا حرا آخر R يحدث له نفس التفاعل مع الأكسجين أو البيروكسيد .

فى عديد من الأحوال يكون البيروكسيد المتكون قادر على تكوين أصلين حرين هما $OH^{\cdot}$ $RO^{\cdot}$ وكل أصل منهما له المقدرةعلى التفاعل مع جزئ آخر من الـ Substrate ليكون أصل

حر R جديد فتبدأ سلسلة أخرى من التفاعلات فتكوين الأصل الحر الى تكوين العديد من الأصول الحرة الأخرى فالبيروكسيد المتكون يعتبر منشط فى مرحلة الانتاج وقد يحدث له انكسار أثناء التفاعلات فيتكون الدهيدات وكيتونات فتزداد رائحة الزيوت والدهون المزنخة وكذلك ظهور الطعم المميز لهذه الحالة .

٣ - المرحلة النهائية Termination

فى هذه الحالة تتجمع الأصول الحرة R مع بعضها البعض وينتج RR ويسمى Dimer وفى هذه المرحلة عمليات الأكسدة تقل سرعتها.

الزيوت والدهون تتزنخ نتيجة تسلسل عمليات الأكسدة ووجد أن الأكسدة هى السبب الرئيسى فى تغير الزيوت والدهون أثناء التخزين والتغييرات الأخرى نتيجة التلوث بالكائنات الحيه الدقيقة وحدوث تفاعلات أنزيمية وهذه ممكن منعها بواسطة التحكم فى درجة الحرارة ولكن لاتستطيع منع الأكسدة حيث أن قليل من الطاقة يمكن أن تبدأ سلسلة من التفاعلات التأكسدية خاصة فى وجود القليل من الأكسجين.

التغيرات التأكسدية فى الأغذية الدهنية تبدأ بتفاعلات الأكسدة الذاتية والتى تكون غالبا مصحوبة بتفاعلات ثانوية عديدة والتى لها خواص تأكسدية وخواص غير تأكسدية فوجود الأحماض الدهنية الغير مشبعة خاصة الأوليك واللينوليك واللينولنيك فمعدل تأكسد هذه الأحماض يزداد بمعدل رياضى حسب وجود هذه الأحماض الغير مشبعة فى المواد الدهنية.

الهيدروبيروكسيد ROOH هو مكون التفاعل الغالب الناتج من الأحماض الدهنية مع الأكسجين وسلسلة التفاعلات وهى التى تتحكم فى معدل التفاعل وفى طبيعة الناتج المتكون حيث أن هذه المكونات تكون مسئولة عن تطور الرائحة الغير مرغوبة فى المواد الدهنية .

طرق قياس الأكسدة

الطرق الكيماوية Chemical Methods

١- رقم البيروكسيد Peroxide value

المنتجات الأولية لأكسدة الدهون غالبا تعرف بمركبات البيروكسيدات لذا من المعقول تقدير تركيز البيروكسيدات كمقياس لامتداد الأكسدة حيث أن البيروكسيد يعتبر مركبات وسطية فى تكوين الكاربونيل Carbonyl المركبات الهيدروكسيلية Hydroxy compounds والعلاقة بين المركبات المحتوية على أكسجين ووقت الأكسدة فمن الواضح أن رقم البيروكسيد يمر خلال مرحلة قصوى ذات حساسية شديدة لدرجات الحرارة.

العديد من الطرق الاحصائية لقياس رقم البيروكسيد مذكورة فى المراجع والنتائج وملاءمتها للاختيار تعتمد على الظروف التجريبية والمواد المستخدمة وكنتيجة أو كمقياس لخلو الزيت من العيوب فيعبر عنه برقم البيروكسيد Peroxide value والطريقة المستخدمة يجب أن تذكر.

الطريقة الأيودومترية : مبنية على أساس تقدير الأيودين الناتج من يوديد البوتاسيوم (التى وضع أسسها العالمان Wheeler & Lea بواسطة البيروكسيدات الموجودة فى الزيت والخطان الأساسيان فى هذه الطريقة هما :

أ - امتصاص الأيودين فى الروابط المزدوجة للأحماض الدهنية الغير مشبعة فى المواد الدهنية.

ب - تحرر الأيودين من يوديد البوتاسيوم بواسطة الأكسجين الموجود فى المحلول أثناء عمليات التنقيط .

وهذا العامل يشار اليه على أنه خطأ أكسجينى ويؤدى لنتائج عالية من البيروكسيد المقدر والعالم Lea حاول تقليل هذه الأخطاء عن طريقة ملئ أنبوبة العينة بواسطة النيتروجين فى بداية الاختبار وعلى افتراض أن حركة الكلوروفورم قد تمنع دخول الأكسجين بعد ذلك استخدم محلول متجانس لتقليل الاحتياج للتقليب والهز وبالتالى تقليل تأثير الأكسجين .

من المصادر الأخرى للأخطاء فى الطريقة الأيودومترية تشتمل على الاختلاف فى وزن العينة كذلك نوع ودرجة المذيبات المستخدمة والاختلافات فى ظروف التفاعل مثل الوقت ودرجة الحرارة والمكونات ودرجة نشاط البيروكسيدات المقدرة .

وقدر مستوى البيروكسيدات باستخدام ثلاث طرق وهى :

١ - الطريقة الأيودومترية Iodometric Method

٢ - طريقة Ferric Thiocyanate

٣ - طريقة 2,6 Dichlorophenol indophenol

ففى الطريقة الأيودومترية وفى غياب الأكسجين فان ٩١٪ من الأكسجين يمتص بواسطة Methyl linoleate ويتحول لمركبات بيروكسيدية واقترح أن الأيودين المتحرر يتفاعل مع الأحماض الدهنية الغير مشبعة أو مع منتجات التأكسد وتعطى قيم منخفضة والطرق التجريبية تحتاج للتفاعلات الداخلية ونظام متوازن بحيث تتعادل مع حرارة الأكسدة وهى ٣٧,٥م ومادة التفاعل الدهنية الخالية من المواد المضادة للأكسدة والخالية من الأكسجين أثناء قياس البيروكسيد. أما الطريقتان الأخريتان فانها تعطيان رقم بيروكسيد عالى عندما تكون ذات علاقة أو متمشية مع امتصاص الأكسجين وبالرغم من هذا فان طريقة Ferric thiocyanate تعطى نتائج ممتازة تحتاج كمية أقل من العينات ووجد أنها تعطى نتائج ممتازة ودقيقة خاصة فى المراحل الأولى من

التأكسد هذا بمقارنتها بالطريقة الأيودومترية أما طريقة 2 ,6 Dichlorophenol indophenol فليس لها أى مميزات والاختلاف فى الطريقة الأيودومترية بحث بواسطة العديد من العلماء ووجد أن قياس لون الأيودين المتحرر عن طريقة اتحاده مع النشا وتكوين معقد ذو لون أزرق من الأيودين والنشا وكمية العينة المحتاج اليها فى الاختبار كانت ١ - ٥٠ مجم وهذه الطريقة لهاميزة للعينات الصغيرة جدا أو نقطة نهاية التفاعل واضحة . حديثا عند مقارنة الطريقة الأيودومترية مع طريقة Ferric thiocyanate ,وجد أن النتائج متشابهة .

طريقة AOCS الأيودومترية وهى الطريقة الرسمية لتقدير رقم البيروكسيد تطبق على جميع الزيوت والدهون وهذه الطريقة طريقة عملية وتعتمد على الخبرة وهذه الطريقة لاتستطيع تقدير البيروكسيد المنخفض نتيجة الصعوبة فى تنقيطه وضبط نقطة نهاية التفاعل وتعديل الطريقة يعتمد على استخدام الطريقة الكهربية الكيماوية Electrochemical technique بدلا من التنقيط حيث أن الأيودين المتحرر يختزل بواسطة الكترود بلاتين على جهد ثابت وقيم البيروكسيد فى المدا ٠٫٠٦ الى ٢٠ أمكن قياسها بهذه الطريقة والمهم أن تكون العينة خالية من الهواء لعدم زيادة رقم البيروكسيد .

العالم Stamm وجد أن التزنخ يمكن قياسه فى الزيوت والدهون بقياس اللون الأحمر الناتج من تسخين الزيت مع مادة 1,5 Diphenyl carbohydrazide واشتق معادلة رياضية لتحويل درجة قياس لون مادة Diphenyl carbazone الى رقم بيروكسيد .

$$Pv = \frac{8{,}324\ A}{FW\ (15{,}71\text{-}0.1806\ t)}$$

حيث أن F عامل تجريبى يقدر لكل زيت وهو ١٣٦٫٢ لزيت فول الصويا، W وزن العينة بالجرامات، t درجة حرارة التجربة، A امتصاص اللون الأحمر .

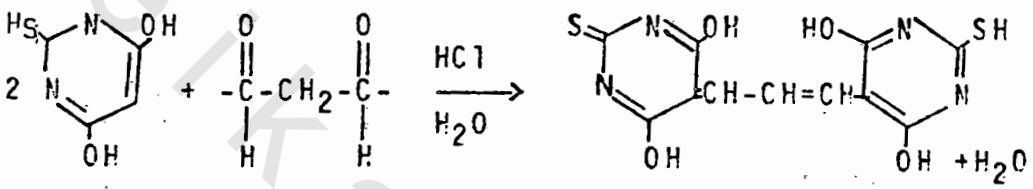
هذه الطريقة حساسة لقيم البيروكسيد المنخفض ويمكن بها الكشف عن المراحل الأولى من الأكسدة ولكن هذه الطريقة تعتمد على الخبرة فأى تغيرات فى الجواهر المستخدمة أو الكيماويات أو درجات الحرارة أو التسخين أو تركيز حمض الخليك أو اختلاف فى قطبية المذيبات فانها سوف تؤثر على النتائج وعامة فالطريقة بها مساوئ عديدة .

رقم البيروكسيد يعتبر مقياس عادى لأكسدة المواد الدهنية ولكن استخدام محدد فى المراحل الأولى من الأكسدة والبيروكسيدات تفاعلاتها ممتدة فتفاعلات الأكسدة لاتقف عند تكوين البيروكسيد ووجد علاقة بين الطريقة الرسمية لتقدير البيروكسيد وبين تقدير الخواص العضوية

الحسية Organoleptic flavour score للدهون التجارية المختلفة مثل دهن الخنزير وزيت فول الصويا المهدرج وزيت الذره .

٢ -اختبار حمض الثيوباربيستيوريك Thiobarbituric acid test

اختبار حمض الثيوباربيستيوريك TBA أحد الاختبارات الكيماوية الشائعة للكشف عن أكسدة الدهون وبالرغم من شعبية الطريقة وانتشارها فهى ليست دليل على كفايتها لجميع أغراض ونواتج الأكسده :



TBA Malon aldehyde TPA Chromagen

شكل ٤-٣ يوضح كيفية تفاعل TBA مع منتجات الأكسدة (Malon aldehyde)

ففى الأبحاث المبدئية وضح العلماء طبيعة التفاعل اللونى الممكن حدوثه أثناء اختبار TBA وافترضوا أن الكروماجين يتكون خلال تكثيف جزيئين من TBA مع جزئ من المالون الدهيد كما هو موضح بالشكل وبالرغم من عدم وجود دليل على أن الألدهيد يمكن أن يوجد فى كل نظم الأكسدة لذا افترض نظام لميكانيكية تكوين المالون ألدهيد والذى يعتبر كناتج ثانوى لأكسدة الأحماض الدهنية الغير مشبعة والعديدة الروابط وهذا النظام وضع على أساس الأبحاث التى أظهرت أنه لايحدث تطور فى لون اللينوليت Linoleate حتى رقم بيروكسيد ٢٠٠٠ أو اكثر ولكن بالنسبة للأحماض الدهنية التى تحتوى على ثلاث روابط أو أكثر فان درجة تركيز اللون للـ TBA تزداد بزيادة درجة عدم التشبع والنتائج أظهرت أن البيروكسيدات التى لها روابط مزدوجة فى β، γ فلها المقدرة على عمل نظام حلقى وممكن مع المالون ألدهيد وبعض البيروكسيدات يمكن أن تنتج من الأحماض الدهنية المحتوية على ثلاث روابط مزدوجة أو أكثر لذا يجب معرفة تركيب الدهون من أحماض دهنية .

اختبار TBA قد ركز على عدة نقاط ومن هذه النقاط تأثير الحمض والتسخين ونواتج الأكسدة على جوهر TBA ولقد أقترح تقطير المواد المختبرة بالبخار لازالة المواد المتطايرة والتى يفترض أن تكون مسئولة عن الاحساس بالتزنخ واستنتج من الدراسة أن تركيب TBA يحدث تحول نتيجة تأثير الحامض والمعاملة الحرارية ولوجود البيروكسيدات لذلك يجب عمل

تجربة مقارنة تحت نفس ظروف الاختبار وللتغلب على تلك الاعتراضات اقترحوا التصحيحات التالية :

أ – التداخل اللونى يرجع لوجود الشوائب فى الأحماض.

ب–الهيدروجين بيروكسيد يتفاعل فقط مع TBA اذا كان تركيز الحامض عالى .

جـ–حيث أن اللون يتكون عندما جوهر TBA يمر خلال عمود من السيليلوز فهذا يبين أهمية استخدام مواد كيماوية نقية .

اختبار TBA يمكن أ، يتم بطريقتين , اما طريقة مباشره على المنتجات الدهنية ثم استخلاص الصبغة الملونة أو على أجزاء من التقطير بالبخار للأغذية وكلا الطريقتين تستخدمان مع الحامض والتسخين وبعض الباحثين لم يقدروا على اجراء اختبار بكلا الطريقتين السابقتين لتقدير الزناخه فى زيوت الأسماك حيث أن النتائج الضعيفة تعزى الى نظام الوجهين للطريقة المباشرة ولعدم كفاءة استخلاص المالون آلدهيد بالتقطير والطريقة عدلت الى طريقة الوجه الأوحد بالايثانول ووجد علاقة جيدة بين رقم TBA ورقم البيروكسيد المتحصل عايه والملاحظ أن كلا القيمتين على درجات متشابهة من الأكسدة أدت للاستنتاج أن رقم TBA ليس له أهمية كبيرة كصفه من صفات التزنخ بالمقارنة برقم البيروكسيد وبعد المراحل الأولى من الأكسدة وبالرغم من ذلك فان نظام الوجه الواحد وجد حساسية أخف عند قياسه عن طول موجة ٥٣٠ nm

بعض العلماء لاحظ أثناء تسخين جوهر TBA فان طبقة رقيقة تتكون على جوانب الأنبوبة وقالوا أن هذا ممكن أن يكون مصدر للخطأ وأن الدلائل لاتتصل مع الفيلم وتحدث أكسدة للفيلم وللتغلب على هذا العيب يغطى سطح الزجاج بواسطة السليكون ولمنع أكسدة العينة تحت ظروف الاختبار يضاف مواد مضادة للأكسدة وتحت هذه الظروف المعدله فان رقم TBA لزيوت الاسماك يزيد بزيادة رقم البيروكسيد حتى رقم ٨٠٠

حديثا بمقارنة طريقة TBA المباشرة مع طريقة التقطير لتقدير الزناخة فى سمك الماكريل فوجد علاقة بين الاثنين بالرغم من أن الرقم المقدر بواسطة التقطير ضعف المقدر بواسطة الاستخلاص المباشر ووجد أن من الأفضل استخدام الطريقة المباشرة بدلا من طريقة التقطير فى تقدير زناخة الماكريل.

وجدت أدلة على أن مركبات أخرى يمكن أن تتفاعل مع TBA وتنتج صبغات حمراء فوجد أن السكروز ونواتج مركبات تدخين الخشب تتفاعل مع TBA لتعطى لون أحمر فى الأسماك واللحوم المدخنه تحتاج لتصحيح محتوياتها من السكر كذلك وجد أن مخاليط الأسيتالدهيد

والسكروز عندما تتعرض لاختبار TBA فانها تعطى صبغات مثل التىتنتج من المالون ألدهيد مع TBA وهذا التفاعل يتداخل مع بيروكسيدات الليبيدات . وجدت علاقة ضعيفة بين قيمة TBA ومركبات الأكسدة الأخرى خاصة المركبات الحيوية مثل الموجودة فى الأنسجه الحيوانية ووجد كذلك أن المركبات الأمينية تؤثرعلى قيمة TBA .

ويوجد تداخل بين مجموعة المالون ألدهيد ومجموعة Sulphydryl لذلك فان الحمض الأمينى Cysteine يؤثر على هذا الاختبار ، PH ، حرارة التفاعل وتركيز المالون ألدهيد فكل هذه العوامل تؤثر على درجة اللون المتكون .

يوجد محاولات عديدة لكى تؤسس العلاقة بين قيمة TBA والتغير فى الروائح الخاصة بالدهون ووجد أن درجات الرائحة لايمكن أن تقدر من أى قيمه TBA معطاه حيث أن المستوى التقريبى يختلف من ناتج لآخر لذا فالعلاقة بين قيمة TBA والتغير فى الرائحة يمكن أن تؤسس على أساس الزيت المعطى قبل تقدير قيمة TBA والتى تستخدم كدليل على الرائحه ولكن لاتوجد علاقة مؤكدة بين قيمة TBA وتغير الرائحة .

٣ - اختبار كرايس Kreis test

اختبار كرايس فى أوائل الاختبارات التىاستخدمت لتقدير أكسدة الدهون حيث يتكون لون أحمر عند تفاعل الفلوروجلوسينول مع الدهن المؤكسد فى بيئة حمضية والكثير من الأبحاث على الدهون والزيوت قبل عام ١٩٥١ أظهرت بدون تحفظ أن المركبات المسئولة عن لون كرايس نتيجة تفاعل الدهون ألمؤكسدة وهى Epoxy aldehyde أو Acetals بعد ذلك بعض الباحثين اقترحوا أن Epihydrin aldhyde (2,3 epoxy propanol) ومشتقاته ليست ضرورية بمفردها لتكوين لون Kreis ووضحوا كذلك أن Malon aldhyde يعطى أيضا تفاعل موجب فى اختبار كرايس واللون الناتج طيفيا مشابه للون كرايس المتحصل عليه من مركبات Diethyl acetal ,2,3 epoxy propanol,acrolein والمعاملة بواسطة فوق أكسيد الأيدروجين فى دهن الخنزير المزنخ ودهن اللبن المزنخ لذا العالم Lea اقترح أن مركبات 2,3 epoxy propanol و2,3البروبانول هى مشابهات والمركب 2,3 epoxy propanol يمكن أن يتكون عن طريق اعادة ترتيب مركب malon aldehyde عند تأكسد بعض الأحماض الدهنية الغير مشبعة . الاعتراض الهام لاختبار كرايس أن تطور اللون ليس من الضرورى أن يكون موازيا لتطور التزنخ ففى بعض العينات الخالية من التزنخ يظهر بعض التغير الطفيف فى اللون عند تفاعلها مع جوهر كرايس بالاضافه الى ذلك هذا الاختبار

يعتبر مفيد فى اعطاء دليل على خدوث تغيرات بسيطة فى صفات الدهون تحت ظروف مختلفة ولكنه لايعطى دليل كاف على مقدار التغيرات الحادثة .

٤ - تقدير المواد الكربونيلية المتطايره:

قياس المواد الكربونيلية المتطايرة يعتبر داله على امتداد أكسدة الدهون والزيوت والطريقة الشائعة لقياس هذه المواد هى طريقة Henick وأساس الطريقة مبنى على أساس تكوين معقد من 2,4 Dinitro phenol hydrazone الكربونيلية فى وجود مركب Trichloro acetic acid كعامل مساعد وهذه الطريقة لها حدود حيث أن الهيدروبيروكيسيدات تتحطم تحت الظروف التجريبية ونتيجة التداخل فى الطرق التقديرية لتقدير نواتج الأكسدة لذا اقترح عدة طرق العالم Holm عمل طريقة على أساس تفاعل الألدهيدات المشبعه والغير مشبعة مع مركب Benzidine acetate والتفاعل يحدث على عينة الدهن بدون رفع درجة الحرارة أو اضافة أحماض قوية حيث أن كلا منها يحطم الهيدروبيروكسيدات ولكن مركب Benzidine له خواص سرطانية لذا اقترحت طريقة بديلة على أساس استخدام مركب (p- Anisidine methoxyaniline) ووجد أنه يوجد ارتباط بين رقم الانيسيدين لزيت فول الصويا الناتج من بذور فول الصويا السليمة وبين الخواص العضوية الحسية وبعد ذلك استخدم مركب Trichlorophenyl hydrazine كدليل واستخدم كطريقة تقديرية لتقدير التزنخ .

التفاعل بين المجاميع الكربونيلية ومركب Hydroxylamine hydrochloride

استخدم كأساس لاختبار تقدير الزيوت المزنخه وهذا الاختبار وضع على أساس التفاعلات التالية :

$$RCOH + H_2NOH \cdot HCl \longrightarrow RCH=NOH + HCl + H_2O$$

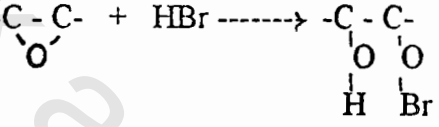
$$RCOR' + H_2NOH \cdot HCl \longrightarrow RRC=NOH + HCl + H_2O$$

الحامض الحر بعد ذلك ينقط ونقطة انتهاء التفاعل يمكن أن تقدر بالنظر أو potentiometrically والعيب الأساسى فى هذه الطريقة هو عدم ثبات مركب hydroxylamine لذلك الهيدروبيروكسيدات يمكن أن تتداخل فى التفاعل وتعطى نتائج مختلفة وممكن أن تكون عالية جدا والهيدروبيروكسيدات يمكن أن تختزل مرة أخرى قبل تقدير المركبات الكربونيليه ووجد أن الأسترات والكربوكسيلات والأمينات الأولية والثانوية والألفا جليكول والايثيرات لاتتداخل مع هذه الطريقة ولكن وجد أن بعض الدهون والتى تحتوى على روابط مزدوجة متتالية فبعد تأكسدها وجد أن طريقة Hydroxyl amine غير مناسبه لتقدير درجة تأكسدها .

العالم Gaddis قارن فقد مركبات Carbonyl 2,4 dinitrophemyl hydrazone بواسطة التقطير بالبخار حيث أن هذه الطرق غير محدوده مثل طريقة البيروكسيد فى المراحل الابتدائية من التزنخ لذا فمن الضرورى أن تؤسس الطريقة على أساس عدم تحطيمها المواد الكربونيليه المراد تقديرها .

٥ – تقدير الأكسيران Oxirane determination

مركبات الأكسيران تحتوى على مجموعة epoxy - وتتكون أثناء أكسدة المواد الدهنية الغير مشبعة ومجموعات epoxy - غالبا تقدر بواسطة التفاعل مع المركبات مع زيادة الهالوجين فى المذيب المناسب والهالوجين المستهلك يقاس على أساس epoxide - والتفاعل يحدث كما يلى :



طريقة حمض البكريك وجدت أنها من أفضل الطرق الحمضية اللونية فى تفاعلها مع الايبوكسيدات وبالرغم من أن التفاعلات الغير كميه فان تركيز نواتج التفاعل يتبع قانون بير Beer's law وهذه الطريقة وجدت مناسبه جدا لتقدير الايبوكسيدات فى الدهون الساخنه حيث أن مستوى الأكسيدات غالبا أقل من ١٠٪

الطرق الطبيعية Physical Methods

طريقة Conjugated diene methods

أكسدة الأحماض الدهنية العديدة الروابط المزدوجة يكون مصحوبا بامتصاص فى منطقة الأشعة الفوق بنفسجية فالأحماض الدهنية الغير مشبعة عديدة الروابط المزدوجة تمتص بقوة فى منطقة ٢٣٠-٢٧٠ nm أما ثنائية الروابط المزدوجة فتمتص عند ٢٣٤ nm أما ثلاثية الروابط المزدوجه فتمتص عند ٢٦٨ nm والتغير الكبير لايكون راجع لدرجة الأكسده لأن التأثيرات على اختلافات الأحماض الدهنية الحرة يختلف فى القيم والتغيرات فى طيف الأشعه فوق البنفسجيه يمكن أن يستخدم كمقياس تقريبى لقياس الأكسدة

الزيوت التى تحتوى حمض اللينولينيك أو الزيوت العديدة الروابط المزدوجة فانها تتأكسد الى نظام ثنائية الروابط المزدوجة المتبادلة والتى يمكن أن تستخدم فى القياس عند الامتصاص عند طول موجه ٢٣٤ nm فالامتصاص يزداد بزيادة امتصاص الأكسجين وتكوين البيروكسيدات فى المراحل الأولى من الأكسده ففى أكسدة Ethyl linoleate فان Monohydro peroxide المتكون يظهر فى امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وكذلك يظهر فى المركبات التى تحتوى

على حوالى ٧٠٪ من المشابهات المتبادلة Conjugated Isomers وثبت أن ظهور الامتصاص فى الأشعة فوق البنفسجية يحدث قبل نهاية الفتره التمهيدية Induction period .

طريقة Conjugated diene hydroperoxide (CDHP) يمكن أن تستخدم كدالة على تقدم زيادة رقم البيروكسيد حيث أن هذه الطريقة أسرع من طريقة رقم البيروكسيد وأبسط ولاتحتاج لكيماويات حيث أنها لاتعتمد على تطور اللون وتجرى على عينات صغيرة ويمكن اجراء هذه الطريقه فى تقدير البيروكسيدات للزيوت النباتية المحتويه على روابط مزدوجة عديدة

١ – الطريقة الفلورسنس Fluorescence

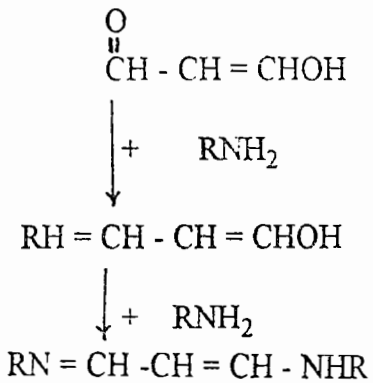
طريقة الفلورسنس تستخدم لقياس امتداد تزنخ الدهون وتحطم الأنسجه البيولوجيه فمواد الفلورسنس ذات التركيب

$$(R - N = CH - CH = CH - NH - R)$$

N,N,disubstituted 1- amino 3- amino propene

ممكن أن تتفاعل مع البيروكسيدات فى الخلايا الدهنية كذلك مع الفوسفوليبيدات فمن مزايا الطريقه الفوروسنسية أنها طريقه حساسه وتكشف عن المواد الفوروسنسية لمقدار جزئ من البليون ووجد أن حساسيتها تعادل من ١٠ – ١٠٠ مثل طريقة TBA كذلك يمكن الكشف عنها فى المراحل الأخيره من الأكسده وممكن حسابها كميا .

الألوان الفوروسنستة والتى تنتج من تفاعل المجموعه الأمينية مع المجموعات الكربونيليه وهى أساسها مجموعة المالون ألدهيد ولقد وجد أن ناتج الاحلال الفردى لايظهر خواص فلوروسنسية حيث أن هذا يحتاج الى قاعدة شيف التبادلية Conjugated Schiff base كما هو موضح باشكل التالى :



Monomer Amine-Malonaldehyde
(Non-fluorescent)

Conjugated Schiff base
(Fluoresoent)

شكل ٤–٤ يوضح انتاج الألوان الفلوروسنتيه نتيجة تفاعل نواتج الأكسده مع الأمينات.

ولزيادة التأكد ولمعرفة تركيب نواتج مواد الأكسده فان الطريقة الفلوروسنتية تحتاج لدراسة أكثر حيث يتم الفصل الكروماتوجرافى بالطبقة الرقيقة للمواد الفلورسنتيه وبذا تفصل فى صورة نقيه والمواد المفصوله تختبر بواسطة الأشعة تحت الحمراء Infra-red spectrophotometric أو بواسطة الكروماتجرافى الغازى أو بطريقة Gas chromatography-mass spectrometry والنتيجه النهائية الحصول على التركيب الدقيق لهذه النواتج حيث تعتبر من الطرق الأكثر فاعلية لدراسة نواتج الأكسده .

٢ - استخدام الأشعة تحت الحمراء Infra-red spectroscopy

الدراسه بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء له دلالة خاصه حيث يعطى قيم مميزه ويوضح المحاميع الغير مألوفةوويبين الأحماض الدهنية الموجودة بها الروابط المزدوجه فى صورة Trans كذلك يمكن استخدام هذه الطريقه لمعرفة المكونات التى تكونت أثناء الأكسدة وممكن تلخيص أهمية استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء فى النقاط التالية:

أ - ظهور Bands عند طول موجة u ٢،٩٣ يدل على تكوين الهيدروبيروكسيدات.

ب- اختفاء الـ Bands عند طول موجة u ٣،٢ يدل على احلال الهيروجين على الرابطة المزدوجة مع بعض الأصول الأخرى وغالبا يدل على التجمع Polymerization.

جـ - ظهور Bands الاضافية عند طول موجة u ٥،٧٢ فالرابطة الاستيرية C = O تدل على تكوين الألدهيدات والكيتونات أو الأحماض .

د - تغير الـ Bands فى المنطقه ١٠-١١ u يدل على وجود التشابه Trans, Gisوغالبا يدل على تكوين روابط تبادليه Conjugated linkages .

وطريقة Infra-red spctroscopy دقيقة جدا وبسيطه وسريعة وتحتاج لكميات بسيطة من العينات ودقتها مثل دقة الطرق الكيماوية الأخرى وهى تبين المراحل الأولى من التزنخ خلال المرحلة التمهيدية وقبل تكوين البيروكسيدات بكمية عالية وظهور الرائحة الزنخة المميزة فتستخدم فى الكشف عن المنتجات اللبنية والدهون والمركبات المحتويه على مواد دهنية .

٣ - طريقة البولارجرافى Polargraphy

الطرق البولارجرافية تطورت فى السنين الأخيرة فيها يقدر كميا كل من بيروكسيدات الدهون والهيدروكربونات ففى المراحل الأولى من أكسدة الدهون يوجد علاقة خطيه بين طول الموجه ورقم البيروكسيد ودقة هذه الطريقة ٥ ٪ للدهون ذات رقم بيروكسيد خمسة أو أكثر فالعلاقة الخطيه توجد بين رقم البيروكسيد المقدر وطول الموجه فى حالة عدم زيادة رقم

البيروكسيد عن ٢٥٠ بعد ذلك فان طول الموجة لايزيد بسرعه مثل رقم البيروكسيد وهذه الطريقه تعتبر مفيدة فى دراسة المراحل الأولى من أكسدة الدهون .

وطريقة البولارجرافى ممكن أن تميز بين تركيبات البيروكسيدات H 00-,0- 0- وتعطى نتائج أكثر دقه عن طريقة تقدير رقم البيروكسيد .

٤ - طريق الكروماتوجرافى فى الغاز Gas chromatography

طريقة الكروماتجرافى الغازى تستخدم الآن على نطاق واسع فى فصل والتعرف على منتجات الدهون المتاكسده بغرض دراسة ميكانيكية التأكسد وفى قياس التزنخ فى الزيوت النباتية واللحم المفروم والجبن .

والدراسات أظهرت أن الهيدروكربونات المشبعه نسبتها ترتفع فى المراحل الأولى من الأكسدة وفي وجود الألدهيدات أو فى غيابها ويوجد علاقة بين كمية الميثان المتكون عند حقن الزيت أو الدهون فى عامود الكروماتجرافى الغازي وبين مدى تزنخ الزيوت والدهون.

ويمكن الكشف عن وجود كمية بسيطة من الهيدروبيروكسيدات فى الزيوت والدهون الزنخة بواسطة هذه الطريقه ويوجد علاقة بين الاختبارات العضوية الحسيه وقيمة التزنخ المقاسه بواسطة الكروماتوجرافي الغازى طريقة الكروماتوجرافى الغازىطريقة مفيدة جدا فى تقدير تقدم التزنخ فى المواد النقيه مثل الزيوت النباتية ولكن فى مخاليط المواد الغذائية المحتوية على دهون توجد صعوبات فى التعرف على مدى التزنخ الحادث وقياسه بهذه الطريقة .

٥- طريقة قياس معامل الانكسار Refractometry

وجد أن معامل الانكسار يزيد بحده عند تزنخ الزيوت والدهون والتغير فى معامل الانكسار راجع للمراحل الثلاثه التى تمر بها الزيوت والدهون خلال التزنخ ففى المرحلة التمهيدية Induction period عندما يكون رقم البيروكسيد منخفض فان معامل الانكسار يظل ثابت أما فى المرحلة الثانية وعند زيادة تكوين البيروكسيدات فان معامل الانكسار يزيد بحدة الى أن يصل حجم البيروكسيد الى أقصى مدى له فالزيادة فى معامل الانكسار تكون راجعة الى تبادل الروابط المزدوجه Conjugation والتى تسبق مرحلة تكوين الهيدروبيروكسيدات أما فى المرحلة الثالثة وهى تحطيم البيروكسيدات فان معامل الانكسار يستمر فى الازدياد بمعدل ثابت ولكن معدل الزياده أقل من المرحلة الثانية والتجمع polymerization الجزئى للدهون المؤكسده يكون المسئول عن التغير فى معامل الانكسار .

مكونات الدهون من الأحماض الدهنية

نتيجة استخدام طرق التحليل المعروفة فأمكن معرفة الأحماض الدهنية الداخلة فى تكوين الأحماض الدهنية الشائعة وأمكن تقسيم هذه المكونات كمكونات أغلبيه Major component ومكونات ثانويه Minor component كذلك يمكن تقسيمهم على أساس النسبة المئويه (عدد الجرامات من الحمض لكل ١٠٠ جم من مخلوط الأحماض الدهنية) وبعض الأحيان يعبر عنها على أساس نسبة جزيئيه Molar percentage (عددالجزئيات Moles للحمض لكل ١٠٠ جزئ من مخلوط الأحماض) وهذه حقيقة عندما تكون الأحماض الدهنية مختلفة اختلافا كبيرا فى أوزانها الجزيئية . وجدعلاقة بين تركيب الدهن ومصدره الطبيعى حيث أن الدهون الطبيعية تميل لتنظيم نفسها مع مكوناتها من الأحماض وفى مجموعات تبعا لمصدرها الحيوى,فالدهون البسيطة المكونه بواسطة الكائنات الحيه الدقيقة عادة تصنع من مخلوط معقد وهو الأحماض الدهنية.أما فى المملكة الحيوانيه فالتغير فى النوع يكون ملحوظ ففى الحيوانات الراقية نجد أن الدهن يتكون من أحماض الأوليك والبالمتيك والأستياريك وأنواع أخرى . وقد يكون حمض الأستياريك هو الغالب . أما فى الزيوت النباتيه فالحمض السائد هو حمض بسيط وهذا ملاحظ فى كل عائله من العائلات النباتيه الموجودة فى الطبيعه والدراسات أوضحت مايلى :

أ - الدهون البحرية التى تحتوى على مجموعة كبيرة من الأحماض الدهنية والأحماض الغالبه هى أحماض دهنية غير مشبعه خاصة الطويلة السلسلة مثل C_{22}, C_{20}.

ب - دهون الحيوانات الراقية تحتوى أساساعلى حمض البالمتيك ٢٥ - ٣٠ ٪ وحمض الأوليك مع نسبة عالية من حمض الأستياريك ومجموعة الأحماض الدهنية المتكونة من ١٨ ذرة كربون حوالى ٧٠ ٪ . أما الأحماض الدهنية المكونه لدهون الزواحف والتماسيح والطيور والحيوانات الرمية الأخرى فيقع بين الحيوانات الراقية الأرضية والحيوانات البحرية .

جـ - دهن اللبن يمتاز باحتوائه على أحماض دهنية مشبعة قصيرة السلسلة (من ٤ الى ١٠ ذرات كربون C_4 - C_{10}) وحمض البالمتيك والأوليك من الأحماض الدهنية العالية .

د - دهن غلاف الفواكه يحتوى على حمض البالمتيك والأوليك وبعض الأحيان حمض اللينولييك تبعا للمصدر النباتى .

و - معظم ليبيدات البذور الزيتيه تحتوى على أحماض البالمتيك،الأوليك،اللينولييك أو اللينولنيك ومعظم العائلات النباتيه لها صفات كمية ووصفيه متشابهة وبعض البذور النباتية تحتوى مكونات غالبة أخرى من الأحماض الدهنية والتى هى صفة مميزة لكل العائلة النباتيه أو لبعض أجناسها .

النظريات الخاصة بتوزيع الأحماض الدهنية على الجليسريدات الثلاثية :

ظهرت نظريات عديدة خاصه بتوزيع الأحماض الدهنية بين وخلال الجليسريدات الثلاثية فى الدهون الطبيعية منذ فترة طويله وذلك قبل أن تصبح طرق التحليل مرضية.

كانت معظم النظريات تركز فقط على توزيع الأحماض الدهنية على الجليسريدات الثلاثية ولاتذكر شيئا عن التوزيع داخل الجليسريدات الثلاثية .

ظهرت النظرية الأولى فى أوائل القرن العشرين وكانت تفترض أن الدهون الطبيعية تتكون من مخاليط من الجليسريدات الثلاثية ذات الحمض الدهنى الواحد .

العالم Hilditch ١٩٢٧ درس التركيب الكيماوى للجليسريدات بالطرق الكيماوية بالاضافة الى طرق البلورة الجزيئيه ولعدم التقدم بسرعة فى مجال التعرف على تركيب الدهون يعزى لسببين رئيسيين وهما :

١ - التعقيد الكبير للجليسريدات الثلاثية الطبيعية .

٢ - نقص الوسائل الفعالة اللازمة للبحث .

وبالرغم من تلك الصعوبات فلقد تقدموا تقدما كبيرا فى هذا المجال .

فالعالم Collin والعالم Hilditch اقترحا توزيع الأحماض الدهنية على الجليسريدات الثلاثية يتمشى مع التركيزات الخاصه بها فاذا الحمض كون الثلث أو أكثر بالنسبة للأحماض الدهنية الكلية الموجودة فان جزئ واحد على الأقل من هذا الحمض يدخل فى تركيب كل جلسريد . وعندما يكون الحمض الدهنى ثلثى الأحماض الدهنية الكلية فان جزيئين منه يدخلان فى تركيب كل جليسريد .

أما اذا كان الحمض الدهنى أكثر من ثلثى الأحماض الدهنية الكلية فتعتبر هذه الحاله الوحيدة التى تظهر فيها الجليسريدات الثلاثية ذات الحمض الدهنى الواحد وعند تطبيق هذه النظرية تماما بهذه الصورة فتسمى نظرية التوزيع المتساوى ويمكن حساب S_2 , S_2U , U_3 ومع ذلك فلقد اعترض العالم Hilditch على تطبيق هذه النظرية وأعطى أمثلة توضح لماذا تكون هذه النظرية غير قابلة للتطبيق .

استخدم عدد من الطرق الحسابية التى تعتمد على قواعد التوزيع المتساوى وذلك بغرض الوصول لتركيب الجليسريدات الثلاثية الذى يتفق مع النتائج التحليلية والتى يتم الحصول عليها عن طريق البلورة الجزيئية .

بعد ذلك ظهرت نظرية التوزيع العشوائى والتى تفترض أن الأحماض الدهنية تتوزع على الجليسريدات الثلاثية أو داخل الجليسريدات الثلاثية توزيعا ثلاثيا عشوائيا ويمكن من التركيب

الاجمالى للأحماض الدهنية فى الدهن الطبيعى حساب تركيب الجليسريدات الثلاثية بدون أى مصاعب ولكن اتضح عدم صحة هذه النظرية عند استخدام أنزيم ليبز البنكرياس فى تحليل الدهون النباتية حيث أن الأحماض الدهنية غير المشبعه تفضل احتلال الموضع رقم ٢ فى الجليسريدات الثلاثية . كماأن كمية الجليسريدات الثلاثية المشبعة المتحصل عليها بالطرق التجريبية فى الدهون الطبيعية (خاصة الدهون النباتية) كانت أقل كثيرا عن تلك المحسوبه بنظرية التوزيع العشوائى .

أما فى عام ١٩٥١ الغالم Kartha وضع نظرية التوزيع العشوائى المحدودة Restricted and random theory والنظرية مبنية على أساس مجموعة من المعادلات الرياضيه لحساب النسب المئوية لأنواع الجليسريدات الثلاثية S_3 , Su_2 , S_2u وذلك بالاستعانه بالنسبة المئوية للنوع المتبقى S_3 وبالنسبه المئوية الكلية من الأحماض المشبعة (هاتين النسبتين S3,S) يتم الحصول عليهم بالطرق التحليلية .

العالم Youngs ١٩٥٩ افترض أن توزيع الأحماض الدهنية خلال الجليسريدات الثلاثية ليس عشوائيا فان التخليق الحيوى لها يجب أن يكون عشوائيا . وبدأ بحساب كميات 2 , 1 diglycerides الأربعه المحتملة بفرض أن التوزيع عشوائى كما افترض بالنسبة للدهون النباتية أن الجليسريد الثنائى 1-unsaturated 2-saturated يتحول الى مشابهه الذى يحتوى على الحمض الدهنى غير المشبع فى المركز C كما أن كمية الجليسريدات الثنائية المشبعة (SS) تكون محددة بواسطة مدى تبادلها مع الجليسريدات الثنائية غير المشبعة (uu) بحيث تصبح الكمية المحسوبة من هذه الجليسريدات الثلاثية المشبعة (SSS) هى نفسها المتحصل عليها بالتحليل ومن ثم فان مجموعة الهيدروكسيل المتبقية فى كل من هذه الجليسريدات الثنائية (SS, SU, UU) 1,2 diglyceride تحتل بكميات متساوية من الأحماض الدهنية المشبعة (S) وغير المشبعة(U) نظرية 1 ,3 Random, 2 Random pattern

اذا حدث أسترة لجميع جزيئات الجليسرول فى الموضع ٢ بمخلوط من الأحماض الدهنية ثم حدثت بعد ذلك أسترة للموضعين ١ ، ٣ (بفرض أنهما متماثلين) بطريقةعشوائية ولكن بمخلوط آخر من الأحماض الدهنية فان الناتج يمثل الحالة التى تسمى 1,3 random , 2 random pattern تشغل المواضع ١ ، ٣ بنسبة مئوية وأنواع متماثلة من Fatty acyloxy gropus بحيث توزع هذه المواضع عشوائيا كما تشغل المواضع ٢ بتوافيق أخرى من Acyloxy groups توزع أيضا عشوائيا .

يعتبر التوزيع العشوائى الكلى حالة خاصه من توزيع 1,3 Random, 2 Random حيث أنه فى حالة التوزيع العشوائى الكلى توزع مجاميع Acyloxy على موضع رقم ٢ كذلك توزع على المواضع ١، ٣.

وضع العالم Richardson ١٩٥٧ احتمال حدوث توزيع 1,3 Random, Random 2 فى الدهون النباتية الطبيعية وابتكر وسائل لحساب التركيب الجليسريدى فى هذه الدهون وفقا لهذا النموذج والبيانات التجريبية التى تحتاجها لذلك هى النسبة المئوية من S , S_3 فى الدهون الكلى وبذلك يمكن الوصول للنسبة المئوية لأنواع الجليسريدات الخمسة الباقية وهى, SSU , SUS , USU , UUS . UUU ,

طريقة Vander wal ١٩٦٠ والخاصة بحساب 1,3 random , 2 random

SSS , SUS , USU , UUS , UUU

باستخدام بيانات تحليل ليبز البنكرياس والخاصة بتقدير أنواع ونسب مكونات مجاميع Acyloxy فى المواقع ٢ ، ٣ ، ١ فى الجليسريدات الثلاثية . كانت النتائج المتحصل عليها متفقة جيدا مع القيم التجريبية الموثوق بها بالنسبة للأربعة أنواع من U_3 , SU_2 , S_2U , S_3 .

كما اتفقت القيم التحليلية المتحصل عليها بواسطة Youngs ١٩٦١ مع النسبة المئوية لكل من SSS , SUS , SSU , USU , UUS , UUU والمحسوبه بطريقة 2 , 1,3 random والخاصه بـ Vander wal .

وتلخص طريقة ليبيز البنكرياس الخاصه بـ Vander wal فى أن مجاميع الـ Acyloxy على المواضع ١ ، ٣ فى الدهون يكون لها الأفضلية فى الازالة عند اجراء تحلل مائى بواسطة ليبيز البنكرياس وبذلك يمكن تقدير النسبة المئوية لكل نوع من مجموعة الـ Acyloxy التى تشغل المواضع ١ ، ٣ معا والموضع ٢ منفصلا وذلك فى أى دهن طبيعى أو خلافه فيمكن عن طريق ليبيز البنكرياس تقدير النسب المئوية للتوافيق العشوائية الخاصة بالمواضع ١ ، ٣ فى عينة الدهن وهى S-U , U-S , U-U , S-S كما توزع الأحماض الدهنية المشبعة ، وغير المشبعة U المتبقية على الموضع ٢ توزيعا عشوائيا وبذا يمكن تقدير النسب المئوية للأشكال الجزيئية الستة .

وجد أن تركيبات الجليسريدات الثلاثية الخاصة بعدد من الدهون النباتية والمتحصل عليها بواسطة الطرق التجريبية الحديثة تتلاءم أو تتفق جيدا مع النموذج , random 3, 1 2random وقد حدث انحرافات طفيفة يمكن أن تعزى لعدم الدقة فى الطرق التحليلية .

الدهن النباتى الذى لايتمشى مع نظرية Vander wal هو الخاص ببذور القرع كما يوجد شك فى تمشى دهن بذرة Cupheal lavia مع هذه النظرية .

والجدير بالذكر أن بذور القرع تحتوى على أكثر من ٥٠ ٪ من أحماضها الدهنيـــة فى صورة (9,11,13 Octa decatrienoic Elaeostearic) كمـــا أن بـذرة Capheal lovia تحتوى على أكثر مـن ٩٠ ٪ حمض Decanoic كما ظهر بطريقة مماثلة بالنسبه للدهون الحيوانية أن التركيبات الجليسريدية الخاصة بها والمتحصل عليها تجريبيا تتفق بطريقة مرضية مع التركيبات الجليسريدية والمحسوبة بهذه الطريقه ووجدت اختلافات فقط فى حالة دهن البشر المخزن وشحم البقر ولم توجد اختلافات فى دهن كل من الكلب والسنجاب الأرضى والدجاج والخنزير والفأر وخنازير غينيا .

ومن جهة أخرى وجد كل من Jurriens , Kroesen ١٩٦٥ أنه فى حالة دهن الخنزير تبين أن الأحماض الدهنية المشبعة كمجموعة (S) والأحماض الدهنية الغير مشبعة تتوزع بحيث تتطابق مع توزيع 1,3 random, 2 random ولكن وجد أن نظرية الأحماض الدهنية المشبعة الفردية لم تتفق مع النتائج التجريبية .

العالم Gunstone ١٩٦٢ اقترح نظريه لتوزيع الأحماض الدهنية فى حالة الدهون النباتية وافترض فيها (على أساس البيانـات التجريبيـة) أن الموضـع ٢ يفضـل حـدوث Acylation بواسطة أحماض C_{18} الغير مشبعة ثم يحدث Acylation بعد ذلك للمواضع ١،٣ بواسطة كل الأحماض المتبقية بالاضافة الى أن أحماض C_{18} الغير مشبعه تكون متبقية أو غير مطلوبة على الوضع ٢ ، ويكون التوزيع الخاص بمجاميع الأسيل على كل موضع فى حدود هذا التنظيم توزيع احصائى .

تبين أنه بالنسبة للدهون النباتية السائلة التى لاتحتوى جليسريدات ثلاثية مشبعة أن توزيع الأحماض الدهنية وفقا لهذه النظرية يتفق مع التركيب الجليسريدى المقدر تجريبيا. ولم تفسر هذه النظرية أن الدهون التى تحتوى أقل من ٧ر٦٦ ٪ أحماض دهنية مشبعة مثل زبد الكاكاو وزيت النخيل لماذا تحوى ٢ر٨ ٪ من S_3 على الترتيب .

كما لم تفسر لماذا يوجد ٤ ٪ من SSU ١ ٪ من USU فى زبت النخيل، وبالرغم من مخالفة هذا النص النظرية الذى يفترض عدم شغل الموضع رقم ٢ بحامض دهنى مشبع . كما وجد تعارض آخر حيث أنه يجب أن تتناسب الأحماض الدهنية C_{18} الغير مشبعة والتى يحدث لها Acylation على الموضع ٢ مع تركيزها الكلى فى الدهن ، ولكن ظهر من بيانات أو نتائج التحلل الدهنى أنه يوجد تفضيل لأحماض اللينوليك على أحماض الأوليك واللينولينيك

بالنسبة للموضع ٢ ولم توضح النظريه أنه يوجد أى تفضيل لحامض غير مشبع على آخر غير مشبع فى الموضع رقم ٢ بل اكتفت بذكر أن الموضع رقم ٢ يشغل بحامض دهنى غير مشبع من C_{18} .

وكنتيجة للأخطاء التى وقعت فيها هذه النظريه والتى تسببت فى فشلها (نظرية Gunstone) فى نفس الوقت التى لازالت فيه نظرية Vander wal تتفق بطريقة مرضية مع النتائج التجريبية .

بعض الرموز التى استخدمت فى هذا الموضوع :

S =الحامض الدهنى أو الأحماض الدهنية المشبعة

U =الحامض أو الأحماض الدهنية غير المشبعة

S - S =جليسريد ثنائى يحتوى حامضين مشبعين

S - U =جليسريد ثنائى يحوى حامضين أحدهما مشبع والآخر غير مشبع

U - U =جليسريد ثنائى يحوى حامضين غير مشبعين

S3 =جليسريد ثلاثى يحوى ثلاث أحماض دهنية غير مشبعة

S2 U =جليسريد ثلاثى يحوى حامضين مشبعين وحامض غير مشبع

S U2 =جليسريد ثلاثى يحوى حامضين غير مشبعين وحامض مشبع

U3 =جليسريد ثلاثى يحوى ثلاثة أحماض دهنية غير مشبعة

obeikandl.com

المراجع

1- Boekenoogen, H.A. (1968). Analysis and characterization of oils and fats products Vol. 2.

2- Granner, D.K. (1985). Lipids- Harper's Review of Biochemistry California, U.S.A.

3- Karlson, P. (1976). Introduction to modern biochemistry. Academic Press, New York and London.

4- Muhler, H.R. and Gordon, E.H. (1971). Biological chemistry Harper & Raw Publishers, New York, U S.A.

5- Vander Wal, R.J. (1964). Triglyceride structure. Reprinted from advances in lipid research Vol.. 2. Academic Press Inc., New York and London.

6- Vander Wal, R.J. (1963). The determination of glyceride structure. J.A.O.C.S. 1963, Vol. 4, No. 6, 242-246

obeikandl.com