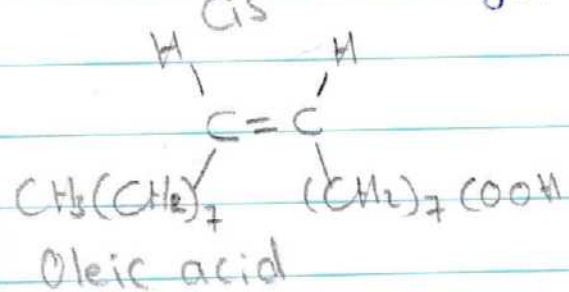
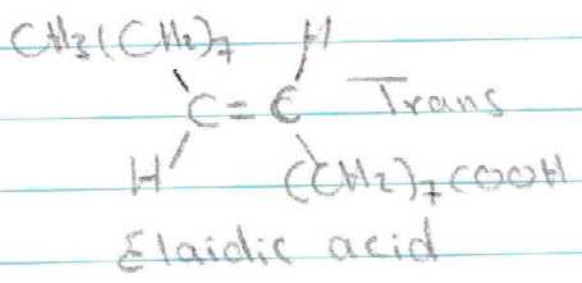
أغلب الأحماض الدهنية لها عدد زوجي من ذرات C ، ويتراوح عدد ذرات C للأحماض الدهنية المشبعة 4-30 كما الأكثر تكون نادرة ، يعتبر حامض palmitic و Stearic من أكثر الأحماض الدهنية شيوعاً في الدهون الحيوانية.
أما الأحماض الدهنية التي تقل عن 16 توجد في الدهون النباتية.
تحتوي الدهون الحيوانية والنباتية ودهون الحيوانات البحرية على الأحماض الدهنية غير المشبعة إضافة للأحماض الدهنية المشبعة. يوجد كل من حامض linoleic وحامض linolenic بصورة رئيسية في الدهون والزيوت النباتية ويطلق عليها بالأحماض الدهنية الأساسية.

من الناحية الكيميائية تعتبر الأحماض الدهنية غير المشبعة أكثر فعالية من الأحماض الدهنية المشبعة. إذ وجود الأواصر المزدوجة يكون لها القدرة على إضافة H بوجود العوامل المساعدة (بلاتين، نيكل، نحاس) للحصول على أحماض دهنية مشبعة وترتفع درجة انصهار الدهن نتيجة لعملية الهدرجة.
تكون الأحماض الدهنية غير المشبعة عرضة لعملية الأكسدة لوجود الأواصر المزدوجة فيؤدي تفاعل هذه الأحماض للهواء O_2 إلى تكون البيروكسيدات مع خليط من مركبات طيارة وهي الألدهيدات والكيتونات وبعض الأحماض الطيارة. ويساعد في عملية الأكسدة وجود أنزيم lipoxidase وتأثير بعض المعادن.
تظهر الأحماض الدهنية غير المشبعة نوعين من isomerism
1- Geometric isomerism : المتشابهة الهندسي وتارة يكون الحامض الدهني بشكلين cis المتاخر، Trans المتقابل



Oleic acid



Elaidic acid

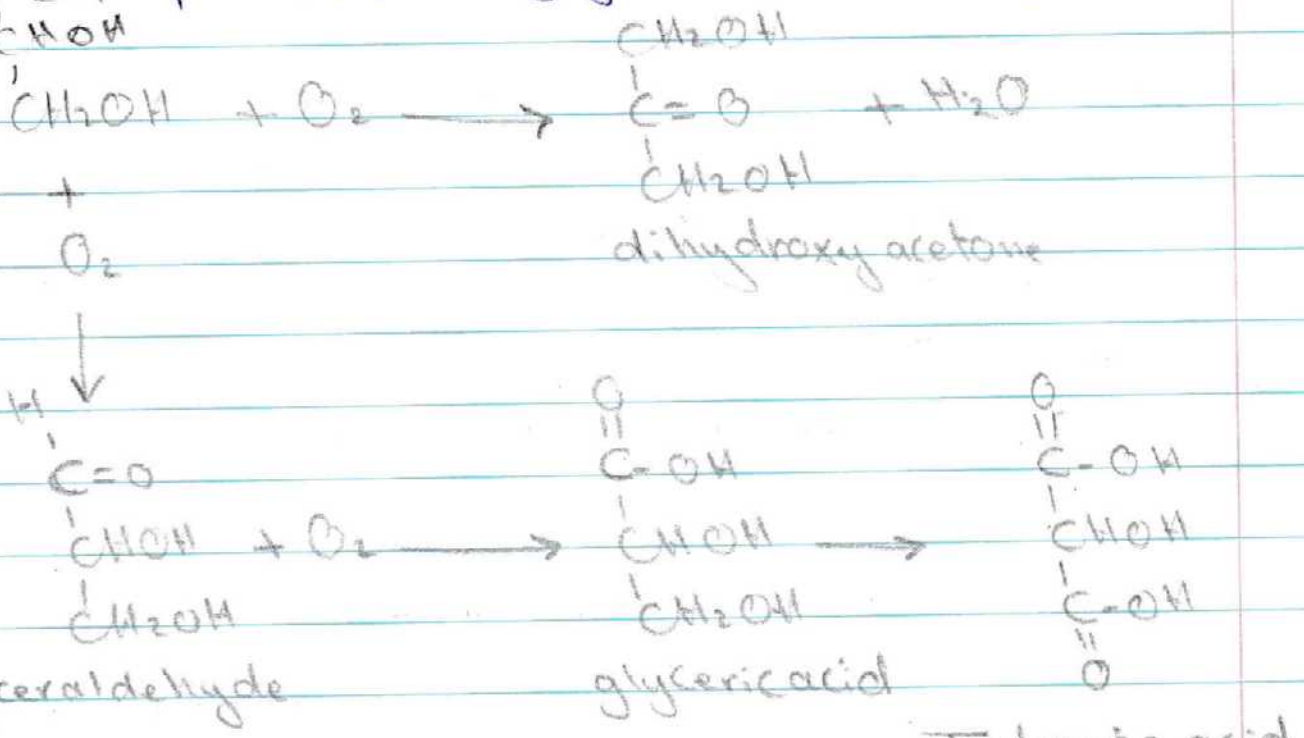
2- positional isomerism المتشابهة الموضعي ويوجد
3- Conjugated system وتارة تتبادل الآصرة المفردة مع الآصرة المزدوجة
$-CH=CH-CH=CH-$

Non conjugated system - وفيها تكون اصرتين مزدوجة تفصلها مجموعة واحدة او اكثر من مجاميع الميثيل

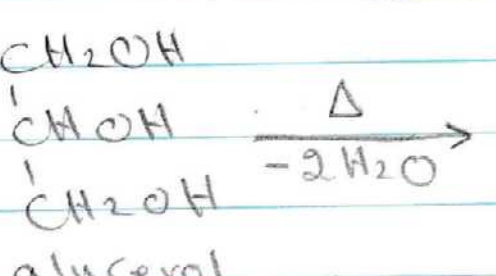
$$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$$

Glycerol

يوجد في جميع انواع الزيوت والدهون. هو كحول ثلاثي الهيدروكسيل سائل زيتي القوام، قابل للامتزاج بالماء والكحول، عديم الذوبان بالايثر، حلو المذاق. يتحول glycerol بتأثير حامض HNO_3 و H_2SO_4 المركزين الى glycerin، يتأكسد glycerol الى المركبات التالية



يفقد glycerol $2H_2O$ عند تعرضه لدرجات حرارية عالية ويتحول الى مركب هو acrolein ذو رائحة نفاذة



ان glycerol هو ناتج ثانوي لصبونة الدهون والزيوت.

الشموع Waxes

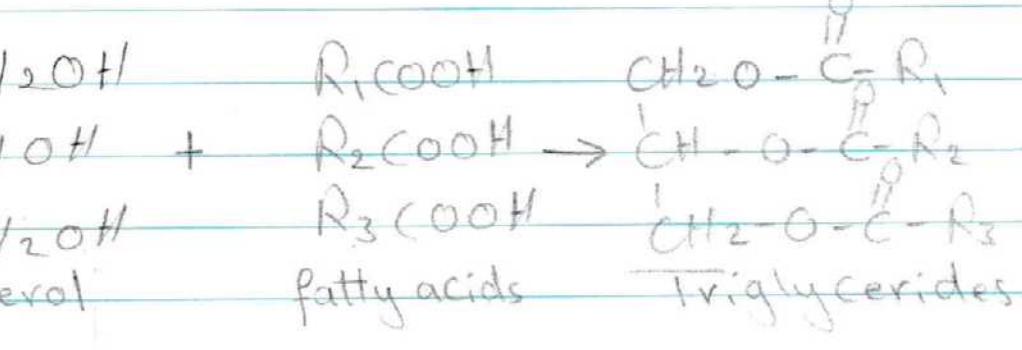
عبارة عن استرات لاحماض دهنية طويلة السلسلة مع كحولات احادية الهيدروكسيل. تكون الشموع اكثر مقاومة للتحلل مقارنة بالدهون والزيوت اذ تحتاج الى درجات حرارية عالية ووسط اكثر قاعدية. تحوي الشموع الطبيعية على paraffins واحماض دهنية غير مشبعة تحوي على مجاميع هيدروكسيل وتحوي ايضا على كحولات ثانوية وكيتونات. للشموع انتشار واسع في الطبيعة ولكن بكميات قليلة، فهي تغطي اسطح الشعر والصوف والريش اما في النباتات فتغطي اسطح الاوراق والفواكه والسيقان

$$C_{30}H_{61}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_{15}H_{31}$$

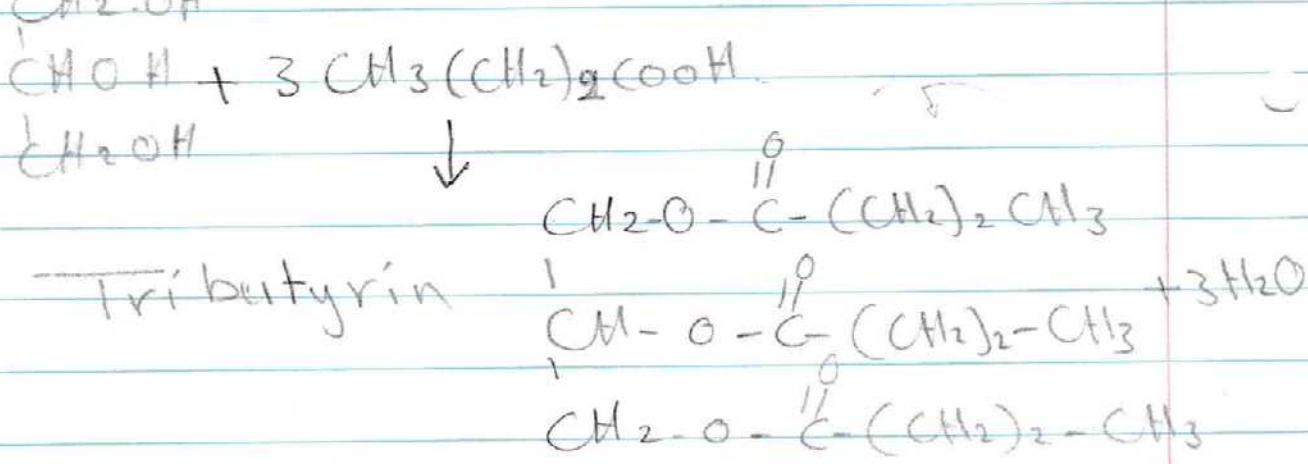
Bee wax (myricyl palmitate)

Triglycerides الدهون الثلاثية

الدهون الثلاثية هي جزيئة كليسيرول وثلاث جزيئات من الأحماض الدهنية، إذ ترتبط الأحماض الدهنية بالكليسيرول بواسطة أواصر استرية



ان الدهون الموجودة في الطبيعة تكون عبارة عن خليط من الكليسيريدات الثلاثية المختلفة وهذه تحوي على ثلاث احماض دهنية مختلفة ويطلق على الكليسيريدات المختلطة والتي تحوي على ثلاثة احماض دهنية من نفس النوع تعرف الكليسيريدات الثلاثية البسيطة فيوضع المقطع Tri في بداية الاسم والمقطع in بدل المقطع الاخير ic في الحامض الدهني الاصلي. "مثلاً" يسمى الدهن الذي يحوي على ثلاث جزيئات من حامض butyric بـ Tributyrin

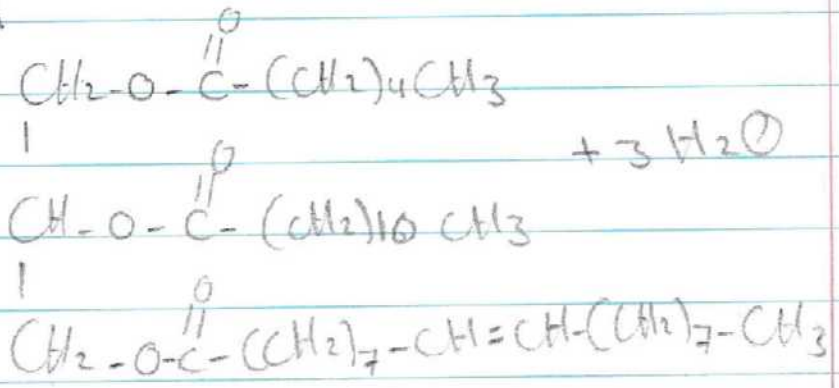


اما في حالة الكليسيريدات الثلاثية المختلطة والتي تحوي على ثلاثة احماض دهنية مختلفة فيوضع المقطع yl في حالة الحامضين الاولين ويوضع المقطع in في حالة الحامض الدهني الثالث

α CH_2OH $CH_3(CH_2)_4COOH$
caproic acid
β $CHOH$ + $CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Lauric acid
α CH_2OH

$CH_3(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7COOH$ ↓

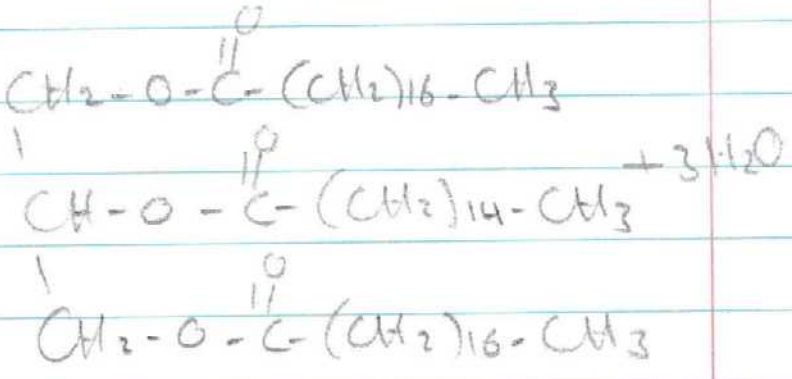
Oleic acid



α-caproyl-β-Lauryl-α-Olein

CH_2OH $CH_3-(CH_2)_{16}COOH$
Stearic acid
$CHOH$ +
CH_2OH $CH_3(CH_2)_{14}COOH$
palmitic acid ↓

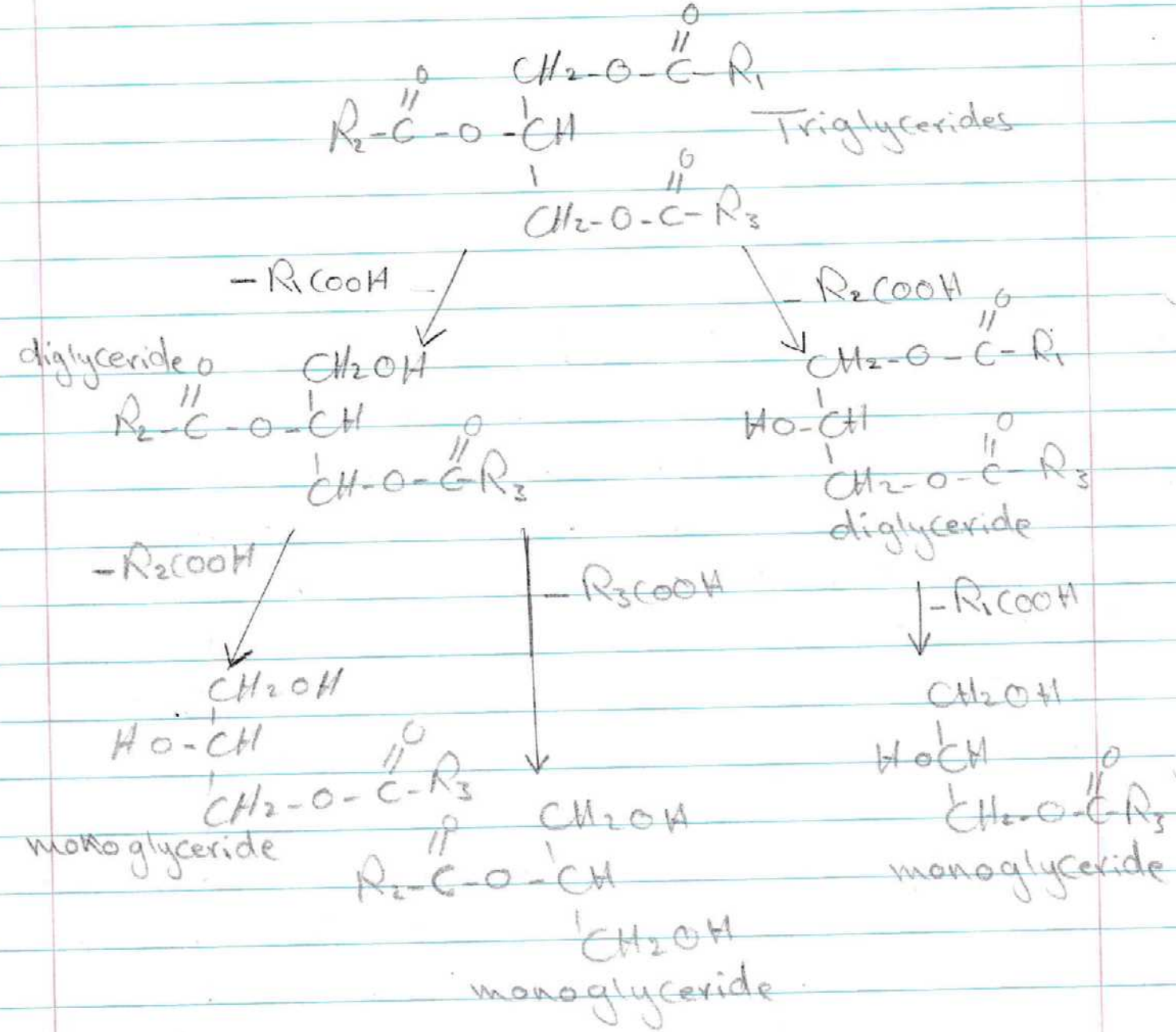
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Stearic acid



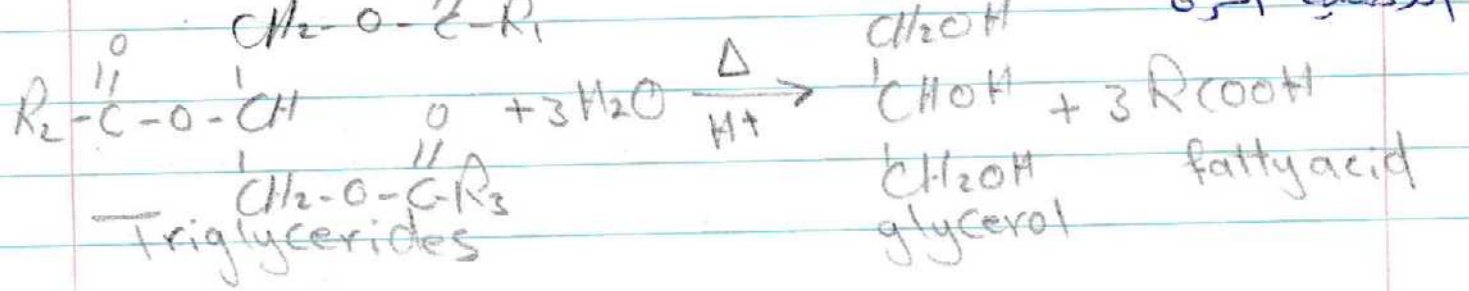
β-palmityl, αα-distearin

تكون الكليسريدات البسيطة والمختلطة

تتحلل الكليسريدات الثلاثية أثناء الهضم جزئياً لتعطي الكليسريدات الثنائية والأحادية، ويعتمد مدى التحلل على وجود الماء ودرجة الحرارة / وجود أيونات H^+ و OH^-. توضح المعادلات التالية أنواع التحلل الجزئي للكليسريدات الثلاثية.

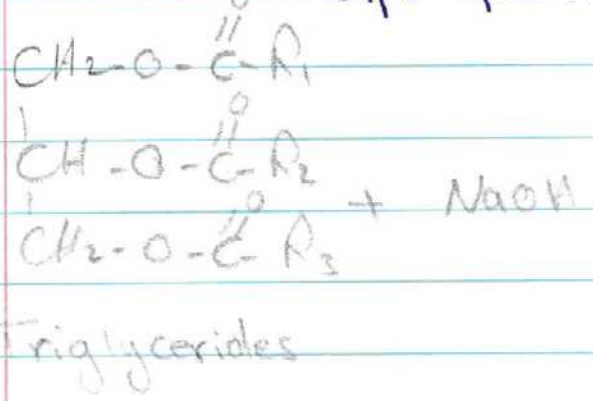


بينما ينتج عن التحلل الكامل والتام للكليسريدات الثلاثية كل من الكليسرول والأحماض الدهنية الحرة



التحلل Hydrolysis

تتحلل الكليسريدات الثلاثية بسرعة الى املاح الاحماض الدهنية والكليسرول في الوسط القاعدي وتعرف املاح القاعدية للاحماض الدهنية بالصابون soap وتعرف هذه العملية بالصوبنة Saponification



تلف الكليسريدات الثلاثية (الدهون)

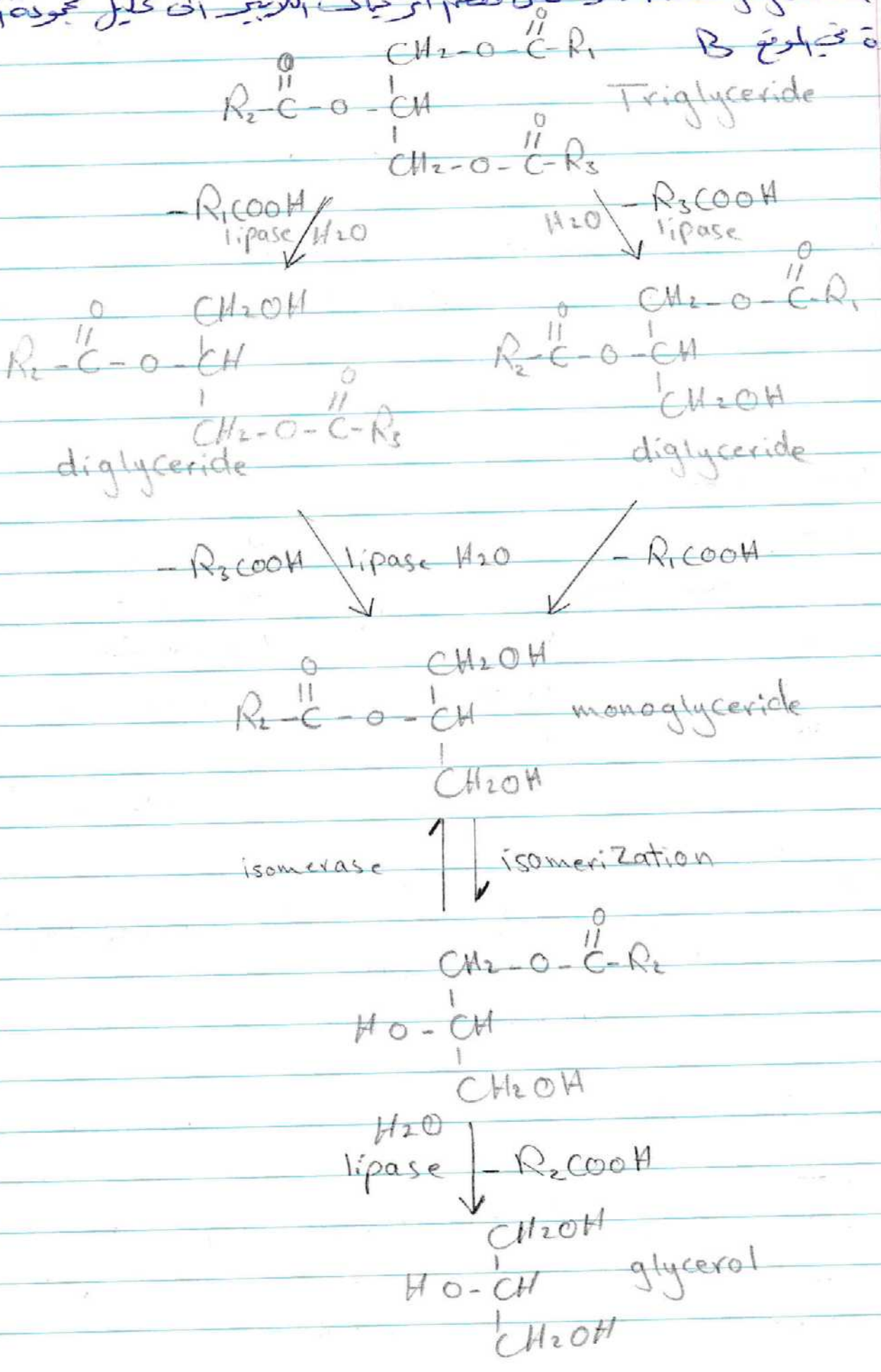
تشكل مشكلة تلف الدهون أو التزنخ واحدة من أهم المشاكل التقنية لصناعة الأغذية. وتحدث التلف من خلال التحلل المائي للأحماض الأسترية بواسطة Lipases الموجودة (التزنخ التحللي) أو من خلال الأكسدة الذاتية لكليسريدات الأحماض الدهنية غير المشبعة بواسطة O_2 الجوي (التزنخ التأكسدي) أو من خلال الأكسدة الأنزيمية لكليسريدات الأحماض الدهنية غير المشبعة (تزنخ Lipoxidase) أو الأكسدة الذاتية لكليسريدات أحماض دهنية معينة (تزنخ كيتوني).

التزنخ التحللي Hydrolytic rancidity

تعود الرائحة الردية في التزنخ التحللي إلى التحلل المائي للدهون مع تحرر الأحماض الدهنية الحرة. ويلاحظ هذا التزنخ بشكل واضح وبدرجة عالية في الزبد والزيتون والكسرات بسبب الرائحة والطعم غير المرغوبين للأحماض الدهنية القصيرة السلسلة المتطايرة أما المركبات الوسطية الناتجة من فعل أنزيم Lipase على الدهون هي الكليسريدات الثنائية والأحادية فهي ذات أهمية كبيرة في التصنيع الغذائي وتستعمل كمواد استحلاب.

تقوم الأنزيمات lipase الموجودة في الأنسجة النباتية والحيوانية بتحليل الكليسريدات الثلاثية وتكون هذه الأنزيمات متخصصة نوعاً ما بتحليل الأواصر الأسترية. فتقوم أولاً بتحليل الأواصر الأسترية الموجودة في ذري (

الأولى والرئيسية (α, α) لينتج عنها diglyceride والتي بدورها تتحلل إلى monoglyceride، لا تتمكن معظم إنزيمات الليبيز إلى تحليل مجموعة الأسيل الموجودة في الموقع B



الترنخ التأكسدي Oxidative rancidity

أو تعرف الأكسدة الذاتية Autoxidation

يعتبر من أكثر أنواع تلف الدهون أهمية لدى جميع الدهون الصالحة للأكل تحتوي على كليريدات ثلاثية غير مشبعة وينتج عن تلف التأكسدي تحطيم الفيتامينات (A، D، E، K، C) وتحطيم الأحماض الدهنية الأساسية وظهور نكهة حادة ومنفرة off-flavor.

الرغم من أن بدء عملية الترنخ وتغير الطعم يعتبر أول نتيجة لعملية الأكسدة الذاتية للدهون، إلا أنه يعقب ذلك تأثر لون المادة الغذائية نتيجة للتفاعلات البنية وأيضاً تتأثر القيمة الغذائية وتكون مواد سمية وتأثر القوام نتيجة لحدوث بعض التفاعلات الجانبية بين البروتينات ونواتج أكسدة الدهون. تؤثر الأكسدة الذاتية للدهون على درجة تقبل المستهلك للمادة الغذائية.

ان أكثر المكونات الدهنية تعرضاً للأكسدة الذاتية هي الأحماض الدهنية غير المشبعة وخاصة التي تحتوي على أكثر من اصرة مزدوجة واحدة، اذ تتأكسد الأحماض الدهنية متعددة الاواصر المزدوجة بصورة أسرع من الأحماض الدهنية احادية الاصرة المزدوجة. وعلى الرغم من ان تفاعلات الأكسدة الذاتية تحدث بين الدهون و O_2 فقط، فأن عدد المركبات الوسطية يكون كبير جداً وهي الميكانيكية التي اقترحها العالم Farmer والتي تشمل على تكوين Hydroperoxides كمركبات وسطية وتتضمن الميكانيكية مايلي:

يبدأ التفاعل من خلال ميكانيكية الجذر الحر Free radical والتي تشمل الخطوات التالية RH تمثل جزيئة دهن

Step 1 Initiation بدء تفاعل السلسلة

$$RH \xrightarrow{\text{activation}} R^\circ + H^\circ$$

في المرحلة الاولى: ينشط عدد قليل من جزيئات الدهن RH بفعل اشارة او الضوء أو المواد الدهنية التي تعمل كعوامل مساعدة، وبذلك تتحلل هذه الجزيئات الى جذور حرة غير مستقرة R° و H°، ان الجذور الحرة تختفي بسرعة باعادة اتحادها لتكوين RH، RR، H_2، H_2O.

Step 2// Propagation تفاعل تفاعل السلسلة

$$R^\circ + O_2 \longrightarrow ROO^\circ$$
$$ROO^\circ + RH \longrightarrow R^\circ + ROOH$$

الا انه بوجود O_2 الجزيئي يكون احتمال كبير اتحاد الجذر الحر R° مع O_2 لتكوين جذر peroxide ROO° يعقب ذلك اتحاد هذا الجذر ROO° مع جزيئة دهن جديدة RH مكونا hydroperoxide ROOH وجذر حر آخر R° وهكذا تستمر سلسلة التفاعلات وتتكون جذور حرة جديدة بصورة مستمرة دون الحاجة الى وجود منشط initial activator وتستمر التفاعلات بتحول جزيئات اخرى من الدهن الى hydroperoxides .

Step 3// Decomposition تفكك السلسلة

$ROOH \longrightarrow RO^\circ + OH^\circ$ R° ، ROO° ايضا يكون

يدخل hydroperoxide في تفاعلات ~~اختزال~~ اذ يتفكك الى جذور حرة اخرى وهذه الجذور تتفاعل مع جذور حرة اخرى او تدخل hydroperoxide بسلسلة من التفاعلات تؤدي الى تكوين جذور حرة اضافية وانواع مستقرة تشمل المركبات الكاربونيلية القصيرة السلسلة او تحطام الجذور الحرة مع بعضها البعض والتي تكون مسؤولة عن الترنخ وعن تفاعلات اخرى جانبية تؤدي في النهاية الى تلف الدهون في المادة الغذائية

$$ROO^\circ + R^\circ \longrightarrow ROOR$$
$$R^\circ + R^\circ \longrightarrow RR$$
$$ROO^\circ + ROO^\circ \longrightarrow ROOR + O_2$$

Step 4// Termination

$$ROO^\circ + X \longrightarrow \text{Stable compounds}$$

لا تتوقف هذه التفاعلات الا عند اتحاد هذه الجذور مع منشطات الجذور الحرة وينتج عن ذلك انتاج مركبات مستقرة .