Hydroperoxides

لا تتساوى جميع مناطق الجزيئة الدهنية في درجة تعرضها لعملية التأكسد
اذ تكون مجموعة CH_2 المجاورة للاصرة المزدوجة حساسة تجاه ذلك.
يكون oleic acid حيث ذرة على شكل اربع نظائر resonant

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COOH$$

$$CH_3-(CH_2)_6-\overset{11}{CH_2}-\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}-\overset{8}{CH_2}-(CH_2)_6COOH$$

(8) $$H^\circ + CH_3-(CH_2)_6-\overset{11}{CH_2}-\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}-\dot{C}H-(CH_2)_6COOH$$

(9) $$H^\circ + CH_3-(CH_2)_6-CH=CH-\dot{C}H-CH_2-(CH_2)_6-COOH$$

(10) $$H^\circ + CH_3-(CH_2)_6-CH_2-\dot{C}H-CH=CH-(CH_2)_6-COOH$$

(11) $$H^\circ + CH_3-(CH_2)_6-\dot{C}H-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOH$$

اي تكون اربع hydroperoxide تحوي على مجاميع COOH- بالواقع
8، 9، 10، 11

ينتج linoleic acid ثلاثة نظائر من hydroperoxide بالواقع
linolenic acid فيتكون ستة نظائر بالواقع 9، 11، 13 أو
9، 11، 12، 13، 14، 16. تكون الاكسدة الذاتية لحامض اللينولينيك اسرع بكثير من حامض الاوليك.

تعتبر hydroperoxide من النواتج الاولية المهمة في الاكسدة الذاتية للدهون وهذه المركبات تكون عديمة الرائحة وعديمة الطعم ولكنها غير مستقرة ويقاس تكوينها وتراكمها بواسطة peroxide value الذي يعطي مؤشر على الاكسدة الذاتية للدهون.

تكون hydroperoxide غير مستقرة نسبياً وتبدأ بالتحلل عند زيادة تركيزها. وان احد التفاعلات المحتملة هو تحللها الى جذور alkoxy و hydroxy

$$R_1-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-R_2 \longrightarrow R_1-\underset{\underset{O^\circ}{|}}{CH}-R_2 + OH^\circ$$

hydroperoxide alkoxy hydroxy

وهناك عدة احتمالات لتفاعلات تدخل فيها جذور alkoxy

أ- تكوين الالدهيدات

$$R_1-\underset{\underset{O^\circ}{|}}{CH}-R_2 \longrightarrow R_1-\underset{\underset{O}{||}}{CH} + R_2^\circ$$

قد تكون الدهيدات ذات سلاسل قصيرة غير طيارة لذلك ينتج الدهيدات تحوي على 8 أو 9 أو 10 أو 11 ذرة كربون وان الجذر الاخر R_2° يبدأ سلسلة من التفاعلات. وقد يتأكسد الالدهيد الى حامض او كحول مختزل او قد يتفاعل مع الجاميع الامينية.

ب- اختزال جذر alkoxy الى كحول

اذ يتفاعل جذر alkoxy مع جزيئة دهن اخرى كونا كحولا وجذر حر

$$R_1-\underset{\underset{O^\circ}{|}}{CH}-R_2 + R_3H \longrightarrow R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R_2 + R_3^\circ$$

ج- تكوين الكيتونات

قد يتأكسد جذر alkoxy بواسطة جذر حر اخر ويطلق على التفاعل بتفاعل الانهاء termination reaction

$$R_1-\underset{\underset{O^\circ}{|}}{CH}-R_2 + R_3^\circ \longrightarrow R_1-\underset{\underset{O}{||}}{C}-R_2 + R_3H$$

العوامل المؤثرة على عملية الاكسدة الذاتية

1- درجة الحرارة

تزداد سرعة الاكسدة الذاتية للدهون بزيادة درجة الحرارة اذ تعمل على تسارع تكوين الجذور الحرة.

٣- الضوء

تمتص الأشعة فوق البنفسجية U.V. بقوة بواسطة المركبات غير المشبعة وخاصة اذا كانت الاواصر المزدوجة مقترنة conjugated ويكمن تأثير الضوء في تسريع عملية تحلل البيروكسيدات.

٢- O_2 الجوي (الجزيئي)

تزداد سرعة الاكسدة الذاتية بزيادة ضغط الـ O_2 حتى الوصول الى سرعة ثابتة للاكسدة ويكون تأثيرها بزيادة سرعة تحلل hydroperoxides ثم سرعة تكون الجذور الحرة RO° ، ROO°.

٤- الرطوبة

يتطور التزنخ عند المستويات العالية جداً والمنخفضة جداً من الرطوبة.

٥- الاشعة المؤينة

وجد ان الاغذية المتعرضة للاشعة ذات الطاقة العالية β، γ لا تتعرض للتزنخ بصورة اسرع مقارنة بالاغذية غير المعرضة للاشعاع عند خزن هذه الاغذية اذ تعمل الاشعاعات على تحفيز تكوين الجذور الحرة.

٦- العوامل المساعدة (المواد المساعدة)

تعتبر ايونات العناصر الفلزية النقيلة من العوامل المساعدة القوية في اكسدة الدهون اذ تعمل على تقصير فترة التحفيز وزيادة سرعة التفاعل مثل ايونات Sn ، Co ، Mn ، Cu ، Fe

٧- مضادات الاكسدة Antioxidant

هي عبارة عن مواد تؤخر عملية الاكسدة الذاتية للدهون اذ تعمل بعدة طرق، اذ تتنافس بعض هذه المواد على ربط الـ O_2 قبل غيرها، او تأخير عملية البدء او منع نمو الجذور الحرة او تكوينها وذلك بتخطيم او ربط هذه الجذور، او تثبيط العوامل المساعدة او العمل على استقرارية hydroperoxide. ان اهم عمل تقوم به مضادات الاكسدة هو منعها لنمو الجذور الحرة او تكوينها، اذ تقوم مضادات الاكسدة كماخذ لـ H او مستقبلات للجذور RO° ، ROO°

$$AH + ROO^\circ \longrightarrow ROOH + A^\circ$$

or $$AH + R^\circ \longrightarrow RH + A^\circ$$

ان الجذر الحر للمادة المضادة للاكسدة A° يكون غير فعال، اي انه لا يتمكن من البدء بسلسلة من عملية تفاعل او تكوين الجذور الحرة او تكوينها هو يدخل في بعض تفاعلات الانهاء termination reaction

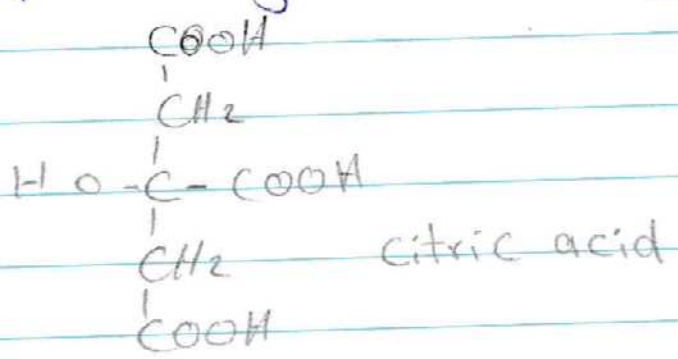
$$A^\circ + A^\circ \longrightarrow AA$$

or $$A^\circ + ROO^\circ \longrightarrow ROOA$$

وعند تواجد مادة ثانوية وافية لـ H في النظام الغذائي BH فانه يمكن ان يعمل على تنشيط مضادات الاكسدة مرة اخرى.

$$A^\circ + BH \longrightarrow AH + B^\circ$$

تعتبر المركبات الفينولية الطبيعية او المخلقة (الصناعية) احد الاصناف الرئيسية كمضادات الاكسدة من اهم مضادات الاكسدة الطبيعية هي مشتقات الكاتيكول Catectol derivatives, Tannins, tocopherols, gallic acid. اما المركبات الفينولية الصناعية Synthetic Butylated hydroxy (BHT), Butylated hydroxy anisol (BHA), toluene, propyl gallate PG تعرف هذه المواد بمضادات الاكسدة الاولية. وهناك مواد اخرى لها تأثير مباشر ولكنه ضعيف على الاكسدة الذاتية للدهون ولكنها تتمكن من تسريع فعل مضادات الاكسدة الاولية ويطلق على هذه المواد المعاونات Synergists ويعتقد ان فعل هذه المواد يرجع الى قابليتها على تكوين مركبات معقدة مع الايونات المعدنية التي تساعد في عملية الاكسدة ومنها حامض الستريك citric acid, phosphoric acid وحامض Ascorbic acid فلها تركيب حامض الستريك على شكل مجاميع كاربوكسيلية ومجموعة OH تعمل هذه المجاميع على تكبيل او ربط Chelating الايونات المعدنية



citric acid

الهدرجة Hydrogenation

تكون الزيوت النباتية عادة سائلة في درجة حرارة الغرفة الاعتيادية لاحتوائها على الكليسريدات الثلاثية وغيرا نسبة عالية من الاحماض الدهنية غير المشبعة وعند تحويل الاحماض الدهنية غير المشبعة إلى مشبعة يتحول الزيت الى دهن صلب القوام ويتم هدرجة الزيوت النباتية باستعمال غاز H_2 وبوجود عامل مساعد مثل Ni وتستعمل هذه الطريقة لانتاج المارجرين Shortening agents.

تتم عملية الهدرجة على الطور البخاري في اوعية كبيرة تحت ضغط (2 - 10 ضغط جوي) وفي درجات حرارية تتراوح بين 110 - 119 °C بوجود عامل مساعد Ni المفتت. خلال تفاعلات الهدرجة يضاف H_2 الى الاواصر المزدوجة للسلاسل الاحماض الدهنية غير المشبعة في جزيئات الكليسريدات الثلاثية

linolenic acid → linoleic acid → Oleic acid → Stearic acid

وجد ان الاواصر المزدوجة الابعد عن الاصرة الاسترية تكون اكثر عرضة للهدرجة مقارنة بالاصرة المزدوجة القريبة من الاصرة الاسترية. وتكون درجة linoleic acid تحتوي على اصرتين مزدوجتين اسرع مقارنة بحامض oleic acid تحتوي على اصرة مزدوجة واحدة بالرغم من ان الحامضين يكونان ترايكليسريد triglyceride.

يمكن السيطرة على عملية الهدرجة بالتحكم ببعض الظروف مثل نوع العامل المساعد والضغط المستعمل ودرجة الحرارة مما يساعد في زيادة صلابة الزيوت إلى الدرجة المرغوبة فيها والتقليل من تفاعلات الاحماض الدهنية المتعددة الاواصر المزدوجة ان عملية الهدرجة لا تغير تقاطن الحوامض الاصطناعية للدهن، بل تزيد من النباتية الكيميائية لان الاواصر المزدوجة تتفاعل بسرعة لتفاعلات الاكسدة.

Sterols

عبارة عن كحولات ذات اوزان جزيئية عالية توجد في الجزء غير المتصبن من الدهن، لا تتزوب في الماء ولكنها قابلة للذوبان بالكحول البارد او الايثر البترولي وسريعة الذوبان بالدهون ومذيبات الدهون.

يتكون الهيكل العام لذرات الكربون في الستيرولات من حلقة

cyclopentano perhydro phenanthrene

ويعتبر Cholesterol احد انواع sterols، توجد الستيرولات في الدهون الحيوانية والنباتية. وتصنف الستيرولات حسب وجودها، يطلق على الستيرولات النباتية phytosterol والحيوانية تعرف بـ Zoosterol والستيرولات من النباتات الواطئة mycosterol. وتحتوي الفول السوداني على نوع من الستيرولات يطلق عليها Ergosterol.

يعتبر Cholesterol من اكثر الستيرولات شيوعاً في الحيوانات ويوجد في جميع الخلايا الحيوانية، ويعتبر حامض مركب 7-dehydro Cholesterol الذي له فعالية فيتامين D_3 ويدخل Cholesterol في تكوين املاح الصفراء والهرمونات مثل الهرمونات الجنسية وهرمونات الغدة الكظرية ويساعد املاح الصفراء في استقلاب المادة الدهنية.

phospholipids

او phosphatides عبارة عن كليسريدات ثنائية تحتوي على حامض الفوسفوريك وقاعدة نتروجينية Choline، ethanol amine، Serine. توجد الفوسفوليبيدات في دهون النباتات والحيوانات وتشكل حوالي 1-2٪ من الزيوت النباتية ونسب اعلى في الدهون الحيوانية.

اما وظائف phospholipids البايولوجية المهمة هي

١- تعتبر عناصر تركيبية اساسية في الخلايا الحية
٢- مركبات وسطية في عمليات نقل وامتصاص دايفن الاحماض الدهنية
٣- تشكل من اشكال هذه الاحماض الدهنية والفوسفات
٤- مكونات اساسية في الاكسدة البايولوجية
٥- مركبات وسطية في نقل واستخدام ايونات K^+، Na^+

٦- تشترك في عملية تخثر الدم

تشمل الـ phospholipids على

١- phosphoglycerides (plasmalogens، Cephalin، Lecithin)

٢- Sphingolipids (Sphingomyelins)

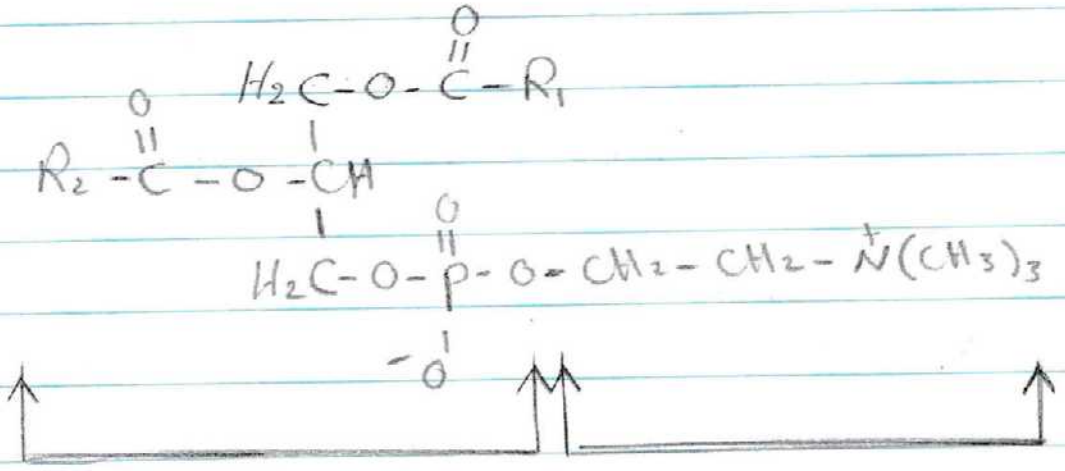
٣- phosphoinositides

Lecithin

تتميز بأنها مواد دهنية شمعية، عديمة اللون تتحول إلى الإصفرار ثم إلى البني عند تعرضها للضوء، تذوب في مذيبات الدهون، مواد فعالة تجاه السطح وذلك لوجود القاعدة النيتروجينية Choline ذات قطبية عالية إضافة إلى الأحماض الدهنية غير القطبية.

توجد في الأنسجة الحيوانية وخاصة البيض والكبد وفول الصويا والعديد من الزيوت النباتية إذ تعمل على إبقاء الجزيئات غير القطبية مثل Sterols بحالة معلقة. وتستخدم على النطاق التجاري كمواد استحلاب وعوامل مؤكسدة في المنتجات الغذائية

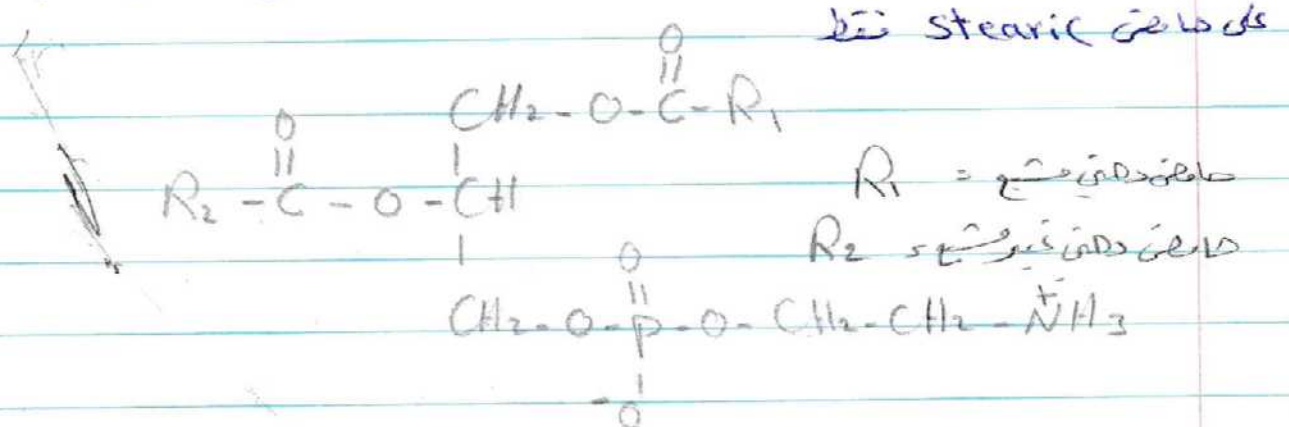
وكقاعدة عامة يكون الحامض الدهني في الموقع α حامض دهني مشبع أما Stearic acid أو palmitic، بينما يكون الحامض الدهني في الموقع β غير مشبع مثل Arachidonic، linolenic acid، linoleic acid، Oleic acid



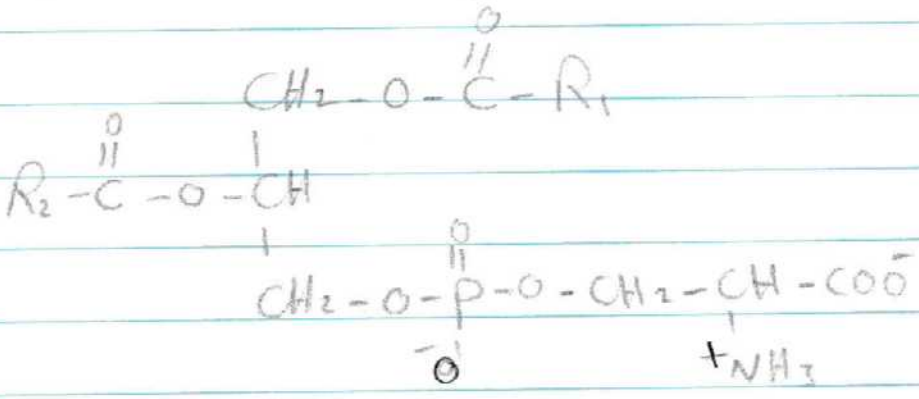
L-α- Lecithin (phosphatidyl choline)

Cephalin

تختلف هذه المركبات عن lecithins في احتوائها على ethanol amine أو Serine بدلاً من Choline فقط. غالباً ما يكون توزيع الأحماض الدهنية والسلسلة وغير السلسلة متساوياً في phosphatidyl ethanol amine وتحتوي على حامض stearic فقط



L-x-Cephalin (phosphatidyl ethanolamine)

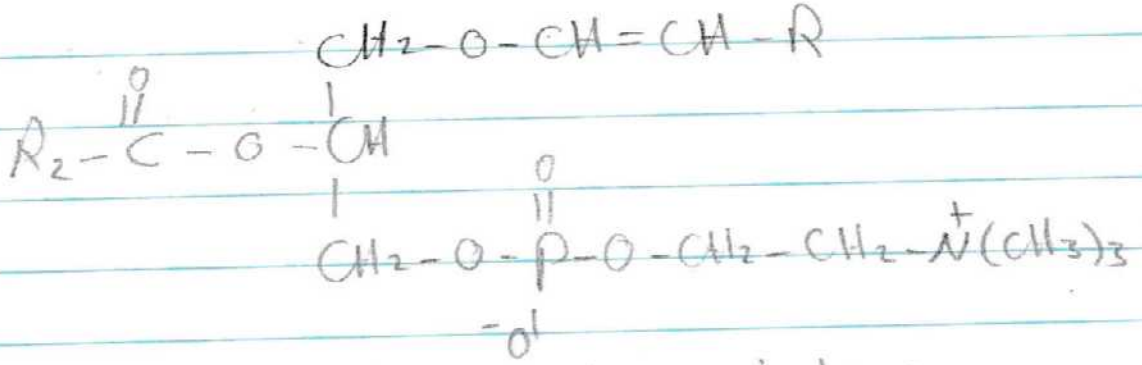


L-x-phosphatidyl Serine

Cephalin عبارة عن مادة دهنية عديمة اللون يتحول لونها بسرعة إلى بني محمر عند تعرضها للضوء والهواء. لا تذوب في الكحول لكنها تذوب في المذيبات الدهنية الأساسية. توجد بكثرة في الكبد والمخ والخميرة.

plasmalogens

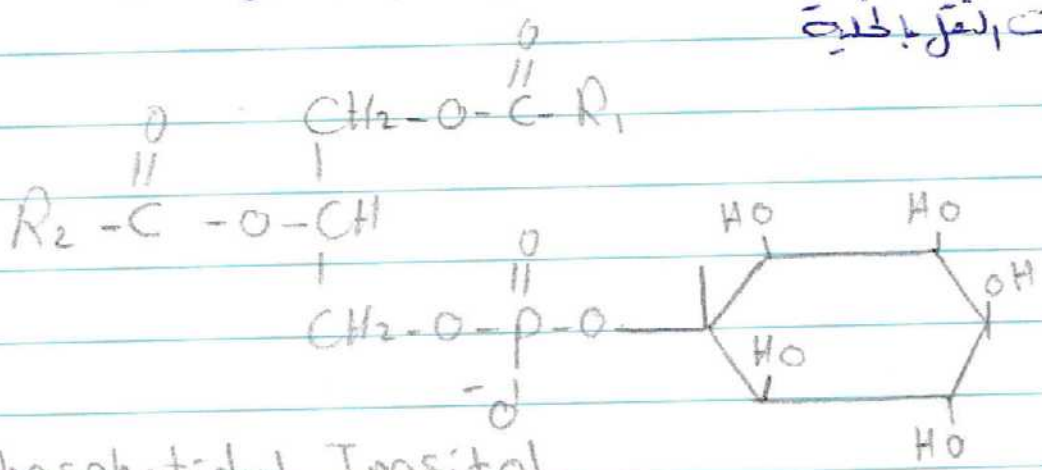
هي مجموعة تابعة إلى phosphatides وتختلف عن lecithin و Cephalin بأن الحامض الدهني الموجود في الموقع ∝ يستبدل بأثير غير مشبع توجد هذه المواد في أنسجة العضلات والدماغ والقلب.



plasmalogen (phosphatidyl choline)

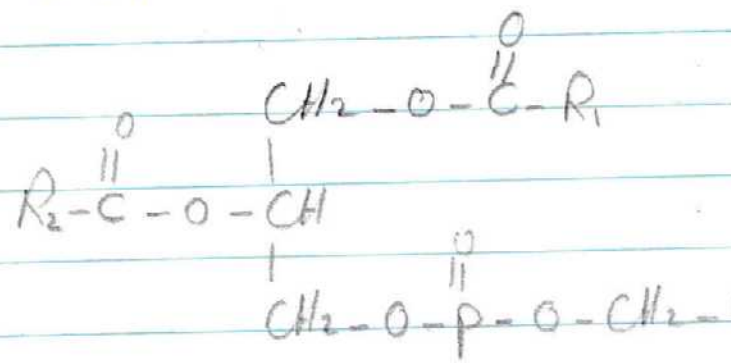
Inositol phosphatides

تحتوي هذه المركبات على كحول حلقي سداسي الهيدروكسيل (Inositol) مرتبط بالفوسفات. توجد هذه المواد في أنسجة الدماغ وتلعب دوراً فعالاً في عمليات النقل بالخلية



phosphatidyl Inositol

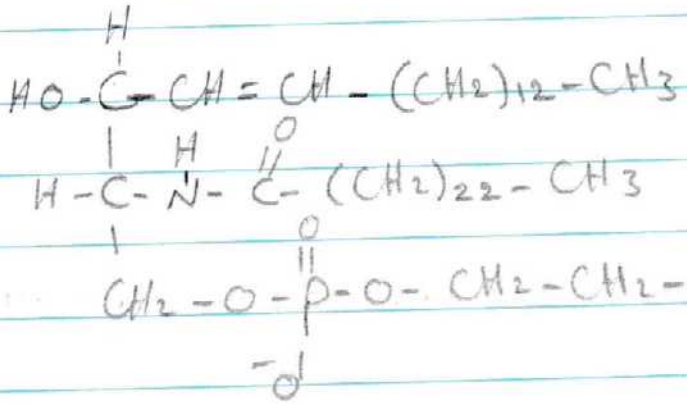
وهي المركبات الوحيدة ذات الأهمية الكيموحيوية phosphatidyl glycerol توجد هذه المركبات في الأنسجة الخلوية للنباتات والبكتريا



phosphatidyl glycerol

Sphingolipids

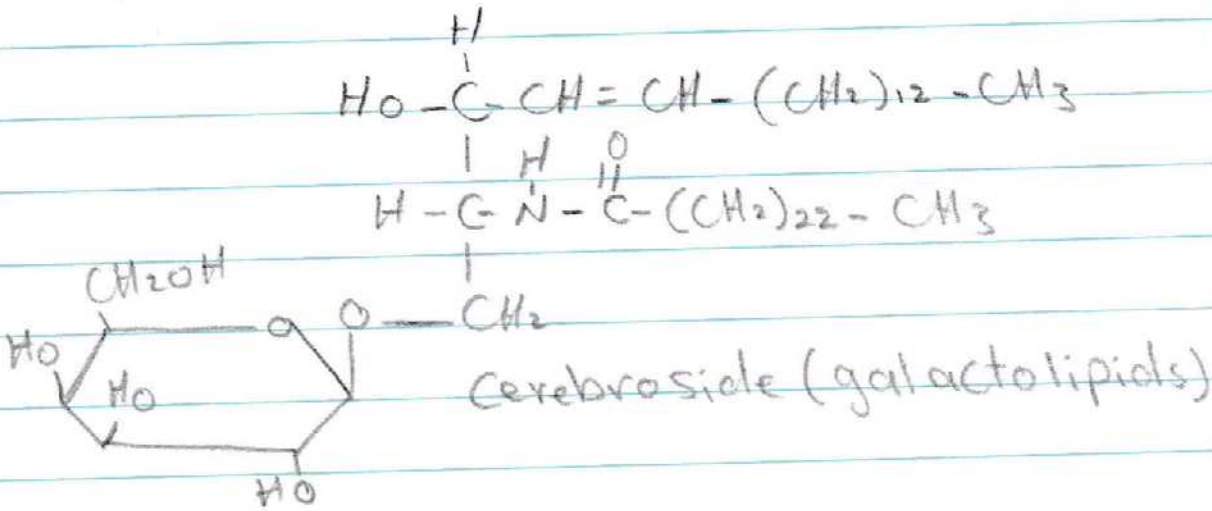
ان الصفة المميزة لهذه الفوسفاتيدات هي احتوائها على sphingosine وهو كحول امينى طويل السلسلة غير مشبع بعكس الفوسفاتيدات الاخرى التي تحتوي على glycerol ، توجد هذه المركبات في انسجة النباتات والحيوانات ويدخل sphingomyelin في تكوين نسيج الاعصاب والدماغ



Sphingomyelin

(Cerebrosides) Glycolipids

تحتوي هذه المواد على الكاربوهيدرات وعادة هو galactose بدلاً من phosphatidic Choline في لا تحتوي على الفوسفور وتوجد بكثرة في انسجة خلايا الدماغ والاعصاب والكبد والكلى والطحال.



Cerebroside (galactolipids)

pigments

توجد صبغات Carotene و Carotenoides في اجزاء غير المتصبن من الدهن وهذه الصبغات مسؤولة عن اللون الاصفر المحمر - البرتقالي لمعظم الزيوت النباتية والكاروتينات هي مولدات لفيتامين A (provitamin A)