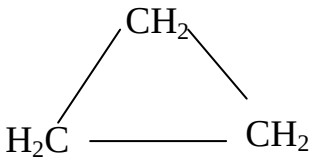
كما تحتوي انسجة الدماغ على حامض الالفا-هايدروكسي نيرفونيك الذي هو حامض دهني غير مشبع يحتوي على ٢٤ ذرة من الكاربون كما توجد كميات صغيرة جداً من الحوامض الدهنية الهايدروكسيلية الاخرى في لبيدات الحيوانات واللبيدات البكتيرية لقد جلبت الاحماض الدهنية المتشعبة كثير من الاهتمام وخاصة المعزولة من عصيات السل وذلك بسبب قابليتها لتحفيز تفاعلاته الالتهاب المشابه لتفاعلات العصيات نفسها

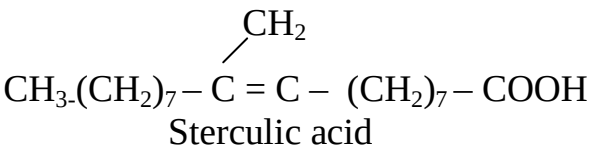
الاحماض الدهنية الحلقية

لقد عزل عدد من الاحماض الدهنية المحتوية على مجاميع حلقية من المصادر الطبيعية ومن الضروري ازالة احماض الـ Cyclopropenoid الدهنية واحماض المالفيك malvic والستيركيوليك sterculic من كسبه بدور القطن التي تغذى للطيور والدجاج البياض لانهما يوديان الى انتاج ما يسمى يتلف ابيض وردي pink – white disorder in eggs)
ان التركيب الحلقي اما على شكل البروبايل cyclopropane وان الحوامض الدهنية التي تحتوي على هذه المجموعة تسمى الحوامض الدهنية الاليفاتية الحلقية

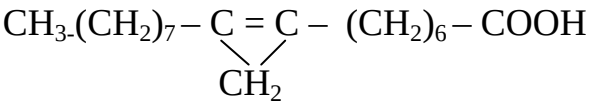


مجموعة السايكلوبروبان

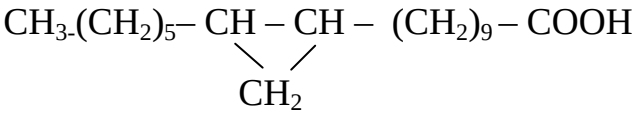
ومن امثلة هذه الحوامض اللاكتوباسيليك الذي يشكل ٣٠% من مجموعة الحوامض الدهنية الموجودة في بكتريا ال Lactobacillus arabinsus ولكن لا توجد مجاميع السايكلوبروبان في انسجة الحيوان ويوجد العديد من الحوامض الاليفانية الحلقية التي تدعى بالبروستاكلاندينات في السائل المنوي وفي بعض غدد الاغنام والانسان حيث تقوم هذه المواد الشبيهة بالهرمونات والتي تمتلك لفعاليات فسلوجية كثيرة بخفض ضغط الدم وتحفيز تقلص العضلات الملساء.



Sterculic acid



Malvic acid



Lactobacillie

هناك انواع اخرى من الاحماض الدهنية التي لها اهمية في الكيمياء الحيوية للدهون وقليلة الاهمية بالنسبة لكيمياء الاغذية مثل الاحماض الاوكسجينية oxy acid التي تم التعرف عليها في السنوات الاخيرة وهي عدد كبير من احماض الـ keto acid والـ hydroxyl acid والـ epoxy acid وخاصة بصورة مقترنة مع الاحماض غير المشبعة .وهناك الاحماض الدهنية غير المشبعة المقترنة وكذلك الكحولات الدهنية والدهايد الدهني.

الخواص الفيزياوية والكيمياوية للحوامض الدهنية :

قابلية الذوبان :

الحوامض الدهنية الحاوية على عشرة او اكثر من ذرات الكاربون غير ذائبة بالماء اما التي تحتوي على عدد اقل من ٢-٨ ذرات كاربون تمتزج بسهولة مع الماء. ان سبب الذوبان المنخفض لجزيئات الحوامض الدهنية ذات السلاسل الطويلة الى عدم تأين مجاميع المثلين ($-CH_2-$) التي تكون السلسلة الهايدروكاربونية ولذلك تعد هذه المجاميع مجاميع غير قطبية وهي تحدد خواص قابلية الذوبان للحوامض الدهنية مقارنة بالمجاميع الكاربوكسيلية التي تتأين ولذلك تعد مجاميع قطبية . يعتبر ملح الطعام اكثر ذوبانًاً بالماء بحوالي الف مرة مقارنة بحامض الستيرك اما الكلوكوز فهو اكثر ذوباناً بحوالي ٣٣٠٠مرة وتذوب الحوامض الدهنية في المذيبات غير القطبية او المذيبات التي هي اقل قطبية من الماء .

تفاعلات مجموعة $-COOH$:

الحوامض الدهنية تعتبر احد مجاميع الحوامض العضوية (الحوامض الكاربوكسيلية) الا ان انخفاض قابلية ذوبانها تجعل من الصعب تحديد خواصها كحوامض . هناك عدد من التفاعلات النموذجية للحوامض الدهنية لتكوين الكلوريدات والاسترات والاميدات وتدعى كلوريدات الحوامض الدهنية بكلوريدات الاسيل وهي تتكون نتيجة تفاعل الحوامض الدهنية مع مركب كلوريد الثايونيل $SOCl_2$ وتتكون املاح الحوامض الدهنية نتيجة لتفاعلها مع القواعد كهايدروكسيد الصوديوم . وتدعى هذه النتواتج بالصوابين وعند تفاعل الحوامض الدهنية مع الكحولات تتكون الاسترات فمثلاً يتفاعل حامض البالمتيك مع كحول الميثانول CH_3OH

لتكوين بالمتيات المثيل وهي الاسترالمثيلي لحامض البالمتيك وغالباً ما تستخدم استرات المثيل للحوامض الدهنية في تحديد صفات الحوامض ويودي تفاعل الحامض الدهني مع الامونيا بوجود الحرارة الى تكوين ناتج يدعى بالاميد وتعد اميدات الحوامض الدهنية مفيدة في التعرف على صفاتها المميزة . كما توجد الاميدات بصورة طبيعية في الطبيعة.

تفاعل السلسلة الهايدروكاربونية:

تعد السلسلة المزدوجة من اكثر الاجزاء الفعالة كيمياوياً من السلسلة الهايدروكاربونية للحوامض الدهنية فتتفاعل مع الهالوجينات (كالكلور والبروم واليود) ومشتقاتها التي تدعى بالهاليدات مع الحوامض الدهنية غير المشبعة لازالة الاواصر المزدوجة ونتيجة لذلك تتشبع الحوامض الدهنية وتهاجم الهاليدات مثل حامض الهايدرويوديك Hydriodic acid الاصرة المزدوجة بسهولة لتكوين المركبات المشتقة . وعند وجود عامل مساعد مناسب (مثل اوكسيد البلاتنيوم او البلاديوم او الفحم النباتي) يضاف الهايدروجين الى الموقع التي توجد فيها اصرة مزدوجة في الحوامض الدهنية غير المشبعة ويؤدي تفاعل الهدرجة الى تكوين الحوامض الدهنية المشبعة.
وتحدث عملية تناوب الاواصر التي تشمل أي تغير يحدث على الاواصر المزدوجة الموجودة في الحوامض الدهنية غير المشبعة في الخلايا الحية كذلك . ويدعى النوع الاول من تناوب الاواصر بالتأكسد الذاتي autooudation وهي عملية غير انزيمية اما النوع الثاني فيدعى بتأكسد الليبيدات وهو تفاعل يحفز بالانزيم وفي كلا النوعين تتم الاستفادة من الاوكسجين.

تخليق الاحماض الدهنية :

ليس جميع الدهن في الجسم مصدره الغذاء وذلك لان استهلاك الكاربوهيدرات لوحدها يمكن ان يؤدي الى زيادة في دهن الجسم لان الاعتقاد السابقان تفسير تخليق الحامض الدهني بواسطة عكس تتابع تفاعلات اكسدة – بيتا ولكن تشير الدلائل الى وجود ثلاثة مسارات على الاقل لتخليق الاحماض الدهنية اثنان منها من المايتوكوندريا والاخر في الجزء الميكروسومي في السايتوبلازم ويعد المسار السايتوبلازمي الذي يحفز تخليق الاحماض الدهنية بدأ Acety-SCoA carbxylases (استيل كوأ) اما المسار الاخر في الميتاكوندريا فانه يحفز باطالة احماض دهنية

معينة وذلك بالتكثيفات المتعاقبة مع استيل Acetyl CoA والمسار الاخر هو اساس معكوس اكسدة- بيتا.

يتطلب تخليق الحامض الدهني HCO_3^- و ATP و M_n^{+2} و NADPH و بروتين يعمل كناقل لمشتقات اسيل كوأ (ACP. Acyl carrier proteir) وهذا البروتين الناقل للاسيل هو بروتين ذو وزن جزيئي مقداره ٩٠٠٠ تقريباً ويرتبط المركب 4- فوسفو بانتوثين تساهمياً بمجموعة الهيدروكسيل في السيرين الموجود في البروتين وهذا يعطي تركيباً شبيهاً بالفوسفو بانتوثين العائد لـ CoA والذي فيه مجموعة سلفاهيدريل SH متيسرة للارتباط بمجموعة الاسيل اضافة الى ذلك تحتاج التفاعلات الى انزيم يحتوي على بيوتين واستيل كوأ كربوكسيل cetyl-SCoA carboxylase يعد تكوين مالونيل كوأMalonyl COA HCO_3^- واسيتيل كوأ الخطوة الاولى في التخليق

$$\text{Acetyl} - \text{ScoA} + HCO_3^- + \text{ATP} \xrightarrow[\text{En2 Biotin}]{M_n^{2+}} \text{Malonyl} - \text{ScoA} + \text{ADP} + \text{Pi}$$

بعد ذلك يتفاعل Acety CoA ومالونيل malonyl CoA مع ACP-SH لينتج-Acetyl SACP و malonyl –SACP ويتفاعل acety-SACP مع malonyl- SCAP لاعطاء acetoacety-SACP حيث تأتي ذرتا الكاربون ٣،٤ من Acety-SACP وتؤدي سلسلة من التفاعلات الانزيمية الى تكوين butyryl-SACP الذي ممكن ان يتفاعل مع CO ASH لينتج butyryl-SACP ويطلق ACP-SH ويمكن اعادة الدورة بالاستفادة من butyryl-SACP والmalonyl- SACP حيث يتم اضافة ذرتي كربون في كل لفة من الدورة لغاية انتهاء التفاعل ةتسبب التحويلات اللاحقة (الاختزال وفقدان الماء والاختزال الثاني) من مشتق CoA – acid الدهني المشبع ذي عدد زوجي وله ذرتان كاربون مما يتم البدء فيه . ويتم تخليق الاحماض الدهنية طويلة السلسلة بهذا الاسلوب وادت الادلة المتوفرة الى تبلور فكرة ان الاحماض الدهنية الوسطية قصيرة السلسلة لا تتحرر بكميات محسوبة بواسطة معقد الانزيم (synthetase) الذي يشارك في تخليق الاحماض طويلة السلسلة وعند وصول الى طول سلسلة C_{16} ، C_{18} فقط يتم اطلاق اسيل – كوأ من المعقد الانزيمي وتعطي هذه الحقيقة تفسير لوجود كمية كبيرة من حامض البالميتك والستيرك في الدهون المتعادلة يكون Acety CoA اللازم لتخليق الاحماض الدهنية في سايتوبلازم الخلية مشتقاً من المايتوكوندريا بواسطة انتقال استيل كارنيتين خلال غشاء

المايتوكوندريا وبذلك يعمل الكارنيتك بمثابة ناقل مجموعة الاستيل بطريقة معاكسة لتلك التي سبق مناقشتها اعلاه . ان المصادر الرئيسية لـ Acety CoA داخل المايتوكوندريا هي اكسدة البيروفات واكسدة –بيتا الاحماض الدهنية طويلة السلسلة . ان كل من بالميتولينك واوليات ولينوليات يعمل كمولد ابتدائي للتخليق الحيوي لجميع الاحماض الدهنية غير المشبعة الاخرى

ملاحظة

حامض البالميتوليك (16:1 w 7)

حامض اوليات 18:1 w 3

حامض لينوليات 18:2 w 6

حامض ليتولينات 18:3 w 3

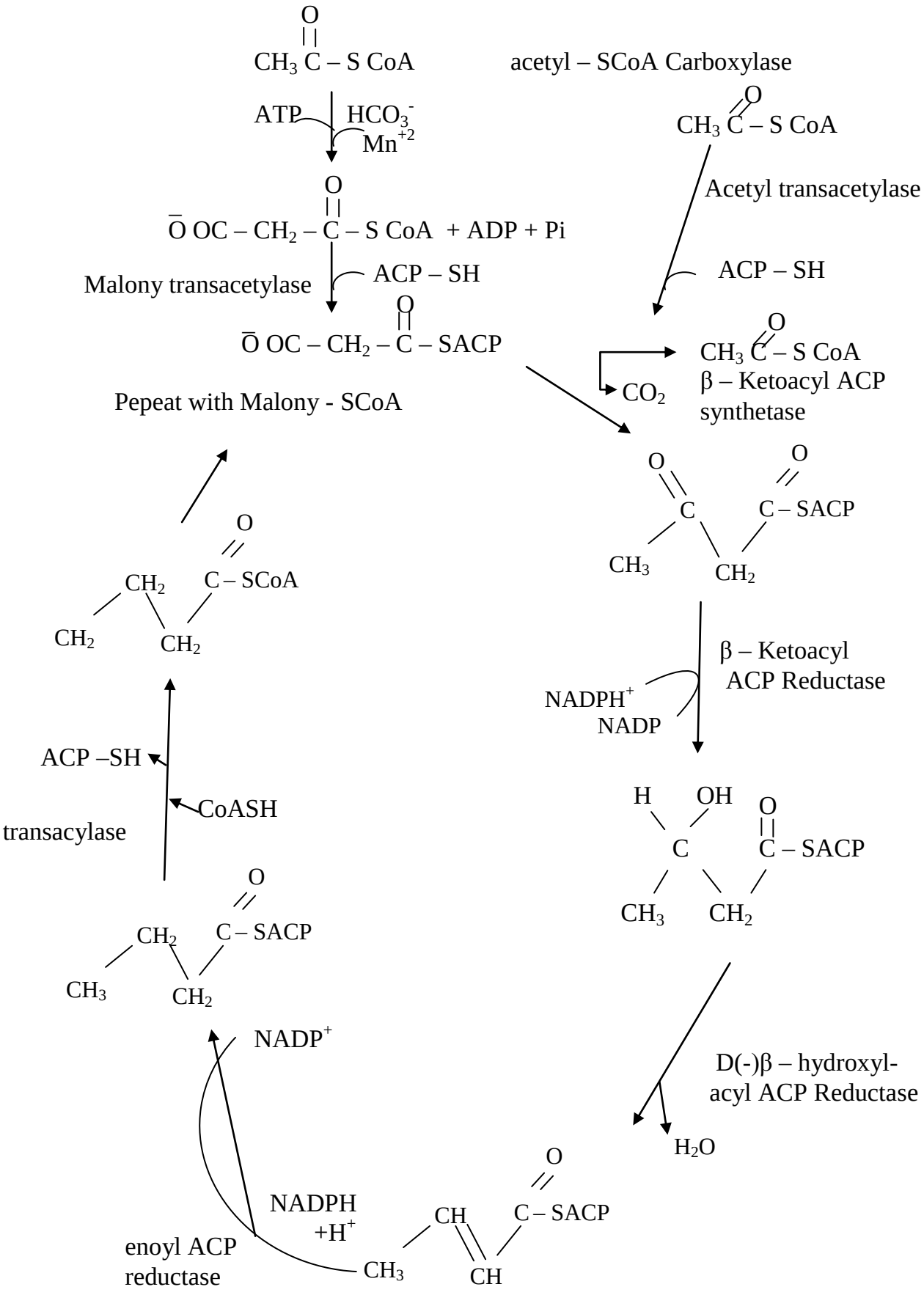
نظام التسمية 17:1 w 7

١٦ تعني طول السلسلة أي ١٦ ذرة كاربون

١ يعني عدد الاواصر المزدوجة

w اوميكا

٦ عدد يشير الى عدد ذرات الكاربون بين الرابطة المزدوجة الطرفية ومجموعة المثيل.

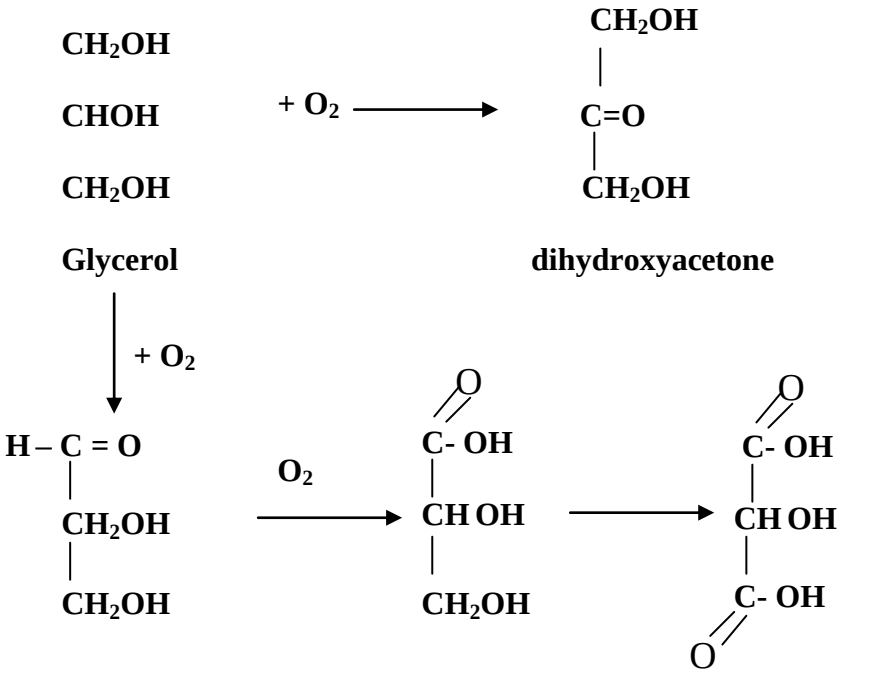


مخطط التخليق الحيوي للاحماض الدهنية

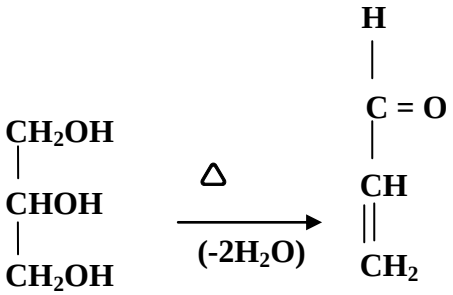
وتبعاً لذلك يظهران هناك مسارات اضافية في الماتيكوندريا والمايكروسومات لاطالة وتقصير السلسة بوحدات ذات وفي كاربون اضافة الى التحويل المتبادل بين الاحماض الدهنية غير المشبعة الاحادية المتعددة ويتم تخليق اثنان من المولدات المذكورة اعلاه وهما حامض بالميتولينك واوليتك من حامض البالميتك وحامض الستريك بينما يجب اشتقاق حامض الليتونيك من الغذاء (يخلق حامض ليتولينك وليسنولينك في النباتات الراقية) والاحماض الدهنية الاخرى هي احماض دهنية اساسية وذلك لعدم قدرة الحيوان على تكوين رابط مزدوج داخل ذرات الكاربون السبعة الطرفية من البسلسلة .

الكليسرول Glycerol

هو المكون الشائع لجميع الدهون والزيوت وهو كحول ثلاثي الهيدروكسيل ويكون سائل زيتي القوام قابل للامتزاج بالماء والكحول وعديم الذوبان بالاثير . حلو المذاق يتحول الكليسؤول بتاثير حامض النتريك والكبريتيك المركزين الى كليسرين والذي يساعد على توسيع الشرايين ويستعمل في علاج امراض الشرايين والدورة الدموية يتاكسد الكلسيرول الى المركبات التالية



ويحدث تفاعل هام عند تسخين الكليسرول على درجات حرارة عالية كسكب دهن على موقد ساخن يفقد الكليسرول جزيئتين من الماء مكوناً مركب الاكرولين ذا الرائحة الحادة والتاثير المهيج.

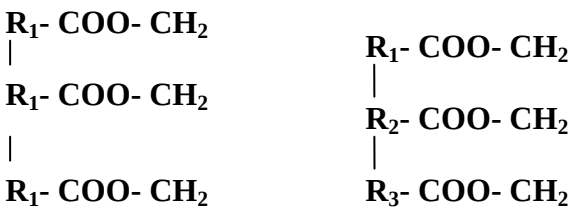


Glycerol **Acrolein**

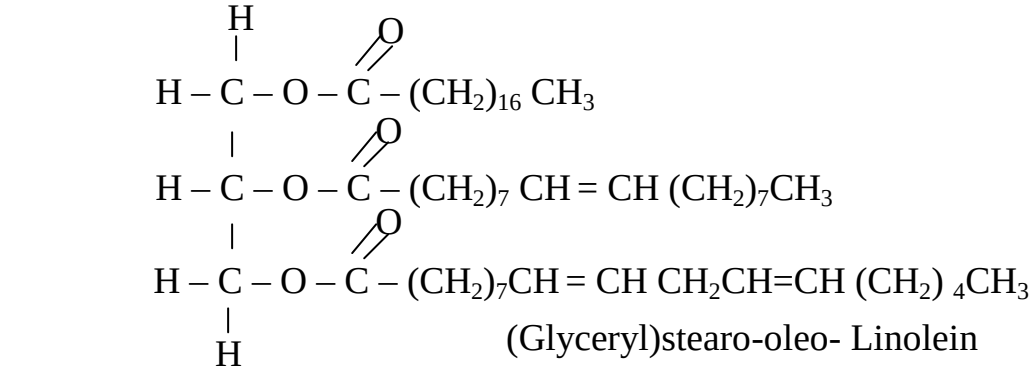
يكون الكليسيرول استرات مع الاحماض اللاعضوية والعضوية ويستعمل تجارباً وهو الناتج الثانوي لتصبن الدهون والزيوت كـ Humectant في بعض المنتجات الغذائية .

الكليسيردات الثلاثية Triglycerides

يتكون الكلسيريد الثلاثي من الكليسرول وثلاثة احماض دهنية وعند ما تكون الاحماض الدهنية جميعها متشابهة في جزيئية الكليسيريد يطلق عليه simple trigyceride الا ان الشائع هو mixed triglycerides التي يوجد فيها نوعان او ثلاثة من الاحماض المختلفة في الجزيئة الدهنية

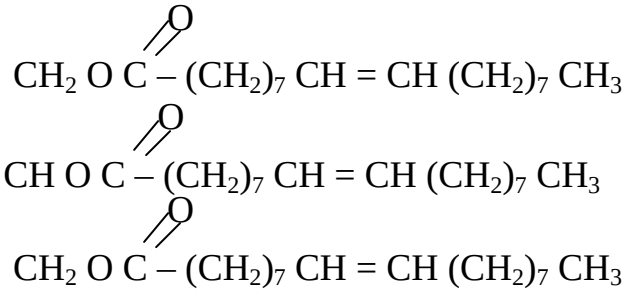


Simple triglyceride **mixed triglyceride**



(Glyceryl)stearo-oleo- Linolein

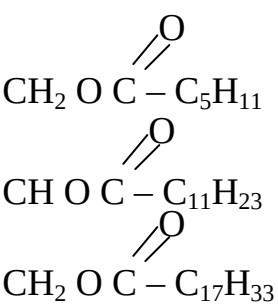
صيغة تركيبية لجزيئة كليسيريد ثلاثي نموذجي مختلط



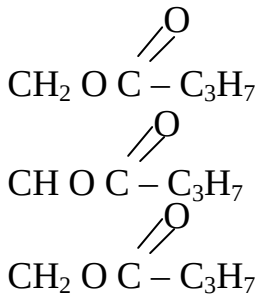
حامض ترايولين (صيغة تركيبية لجزيئة كليسيريد ثلاثي بسيط لاحتواه على حامض الاوليك فقط

تسمية الكليسيردات

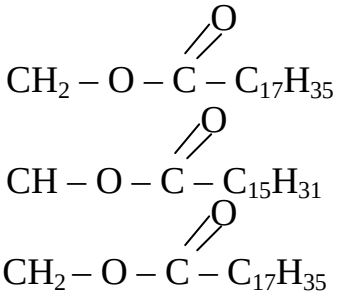
تحمل الكليسيريدات الثلاثية البسيطة اسم الحامض الداخل في تكوينها مسبوقاً بالمقطع ثلاثي tri ومنتهياً بالمقطع ين in – بدلا عن يك ic- الطرفية مثل ثلاثي بيوترين tributyrin. اما الجليسردات الثلاثية المختلطة التي تحتوي على ثلاثة احماض مختلفة فان اسمي الحامضين الاولين ينتهيان بالمقطع يل – yl – وينتهي الحامض الثالث بالمقطع ين -in كما في صيغة (ب) الموضحة ادناه واذا احتوى الجليسيريد الثلاثي المختلط على جزيئتين من نفس الحامض فان اسم الحامض يكون مسبقاُ بالمقطع ثنائي di ومنتهي بالمقطع in– كما في الصيغة (ج) وقد ترقم ذرات الكاربون في الكليسول بالارقام ١، ٢، ٣ او يرمز لها α ، β ، ∞



α - كابرويل – β لوريل –α اولين
α–caproyl β –lauryl α – olein



Tributrinثلاثي بيوترين

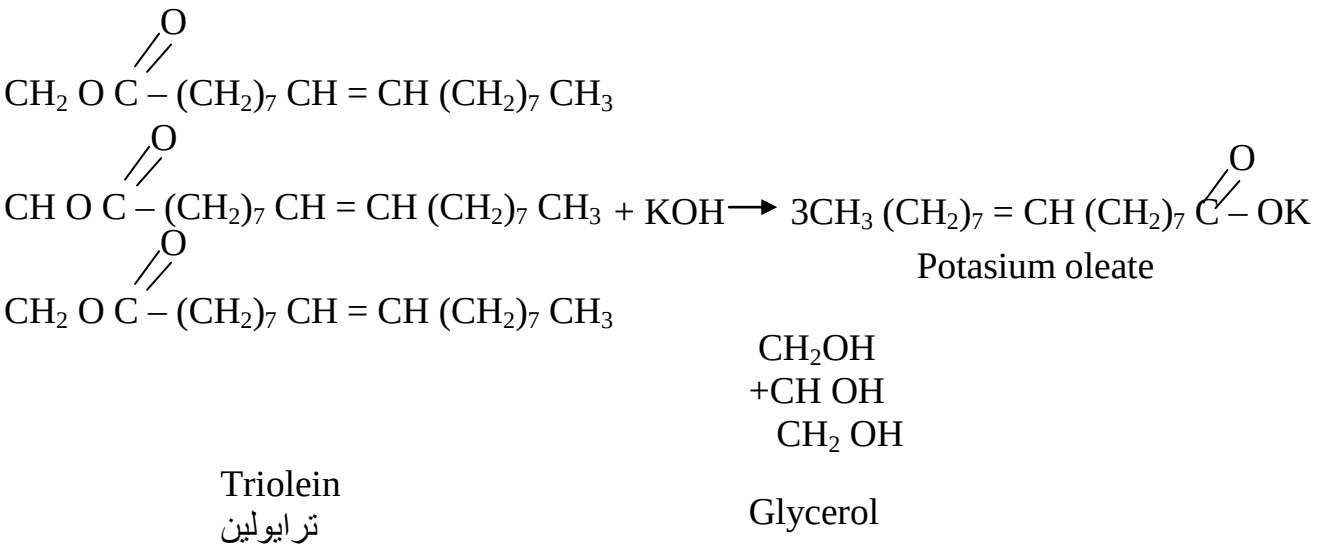


β- palmatyl α , α distearin
β- بالمتيل α – و α ثنائي ستارين
او يسمى ٢-بالمتيل - او ٤ ثنائي ستارين

ويمكن ان تتواجد الجليسريدات المختلطة بعدة صور ايسومرية

الخواص الكيمياوية لكلسيريدات الثلاثية :

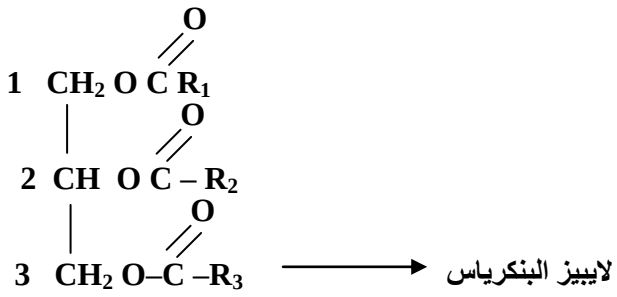
تدعى الكليسيريدات الثلاثية بالمتعادلة لانها لا تمتلك مجاميع ذات شحنات وبذلك فهي لاتهاجر في الحقل الكهربائي وتكون غير ذائبة بالماء . يمكننا الحصول على المعلومات المتعلقة بتراكيب الكليسيريدات الثلاثية الخليطة الموجودة في الطبيعة بالطرق الانزيمية والكيمياوية والفيزياوية . تتفاعل جزيئات الكليسيريدات الثلاثية مع القواعد مثل KOH لانتاج الصابون القاعدي والكليسيرول



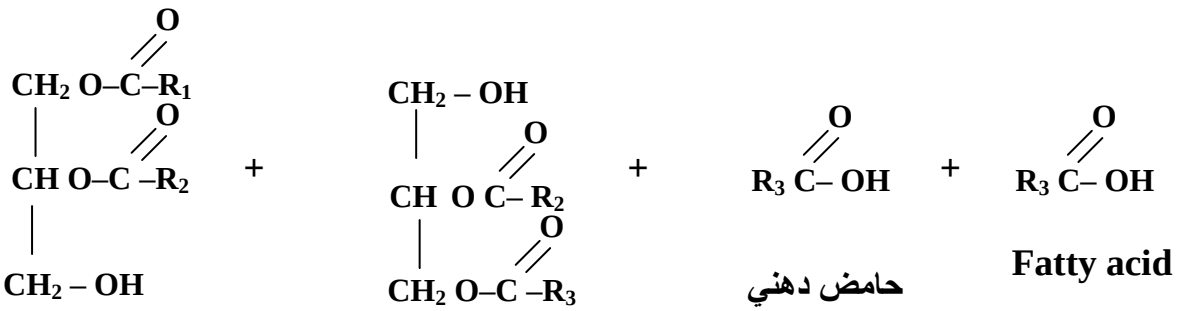
وعند اضافة الحامض الى المحلول الذي يحتوي على الصابون تتكون الحوامض الدهنية الحرة وبالرغم من ان هذا التفاعل مفيد في تثبيت الطبيعة العامة للحوامض الدهنية الموجودة في الكليسيريدات الثلاثية المعينة ، لكنه لايعطي المعلومات المتعلقة بمواقع هذه الحوامض على جزيئة الكليسيرول (الموقع ١ او ٢ او ٣) في الصيغة التركيبة للترايولين الموضحة اعلاه .

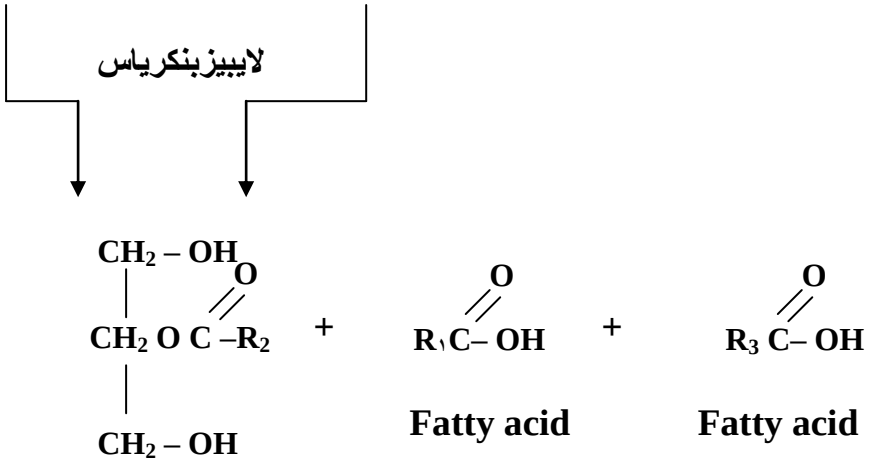
يمكن تحديد توزيع الحوامض الدهنية على جزيئة الكليسيرول باستخدام انزيم اللايبز البنكرياس على الموقعين او ٣ فقط في جزيئة الكليسيردات الثلاثية وذلك بالتعاقب الموضح ادناه

حيث يحدث التفاعل الكلي بخطوتين ، حيث يمكن غزل وتحليل المنتجات المختلفة للتفاعلات التي تحفزها الانزيمات للحصول على معلومات حول الطبيعة الكيمياوية للحوامض الدهنية الموجودة في كل من المواقع الثلاثة



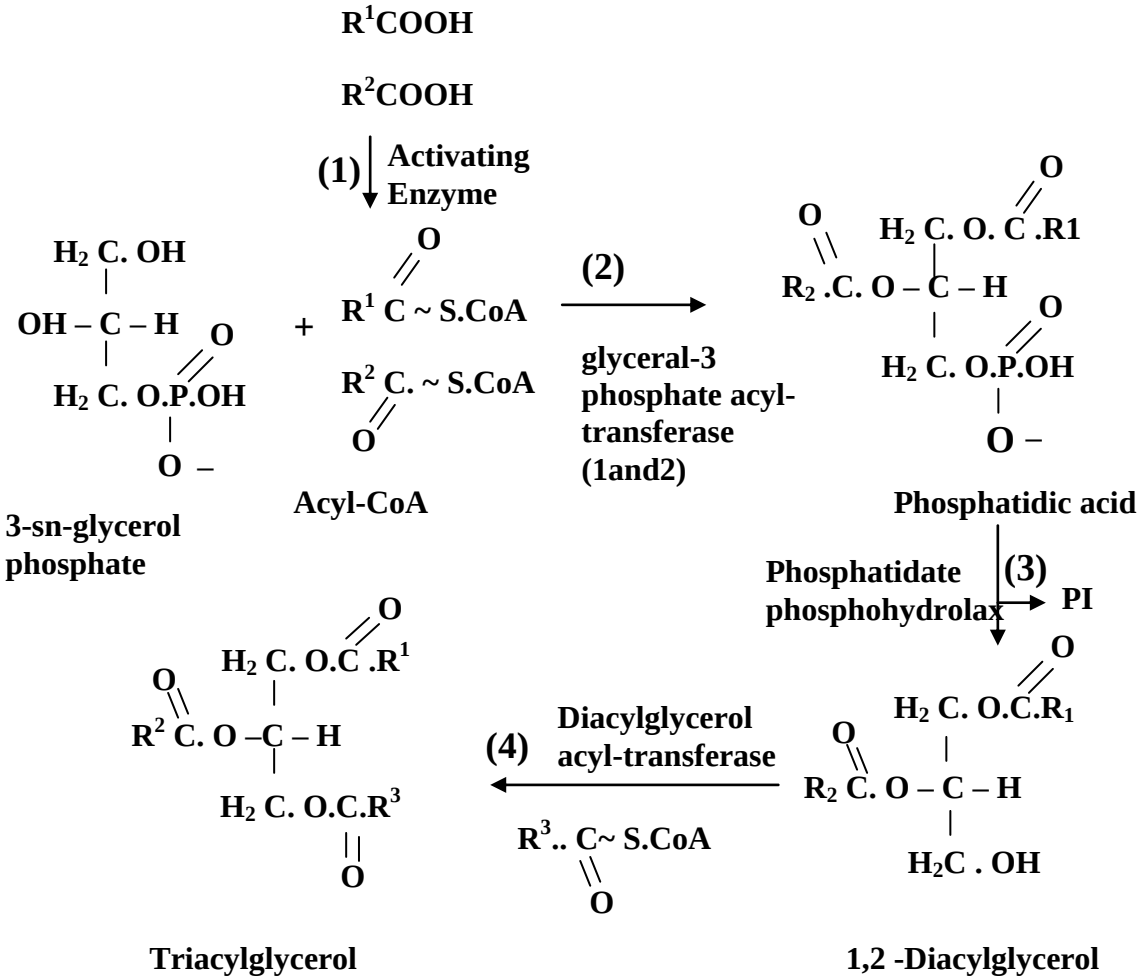
Triglyceride





التكوين الحيوي للكليسيريدات:

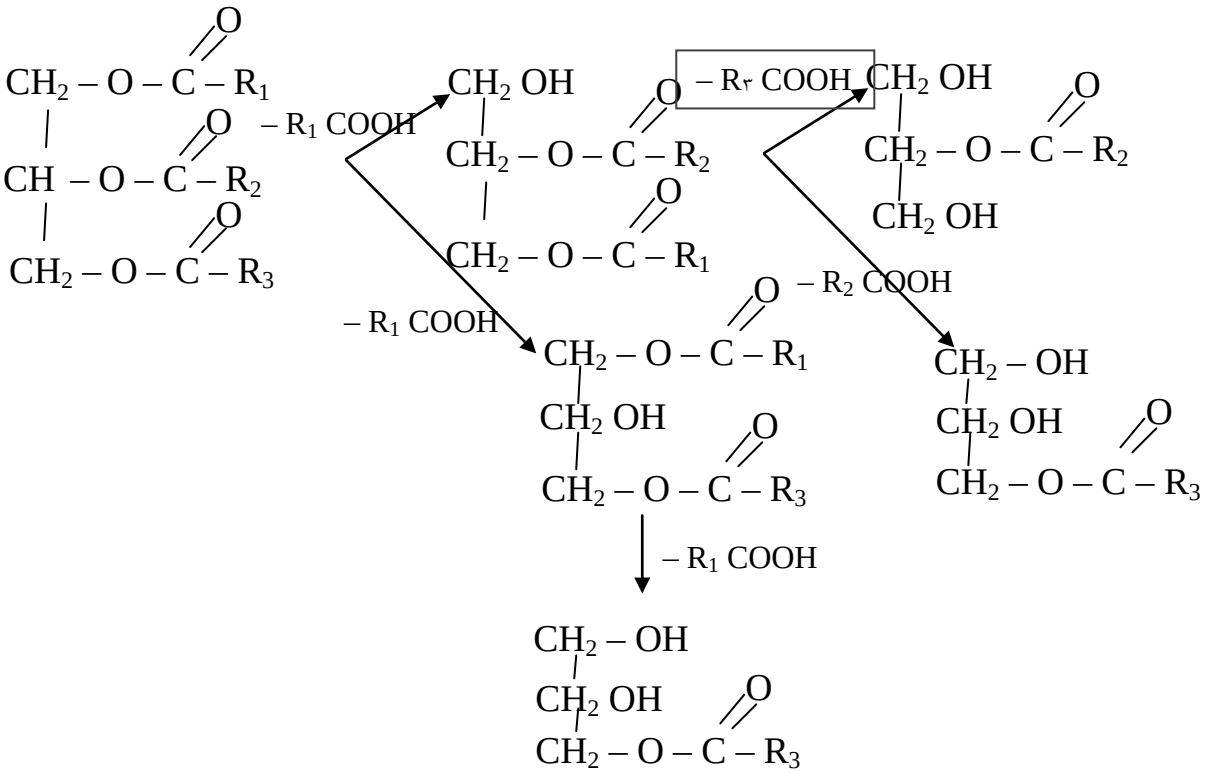
يوجد اختلاف مهم بين الحيوانات و النباتات بالنسبة الى تركيب الكليسيريدات . من الضروري ان تصنع النباتات كليسيريداتها من مواد اولية بسيطة حسب حاجتها على العكس من الحيوانات فلها القابلية ايضاً على تصنيع حامض اللينولك الذي تمتلكه بكميات كبيرة وعلى كل حال فان مكونات الحامض الدهني للكليسيردات الحيوانية يتأثر بصورة كبيرة بالغذاء الذي تأكلها . ان الطريقة التي بواسطتها تتحور الكليسيريدات الغذائية من قبل الحيوان تختلف بالنسبة للانواع ومن المحتمل بين الاعضاء المختلفة من نفس النوع ومن المسارات المقترحة مسار de novo



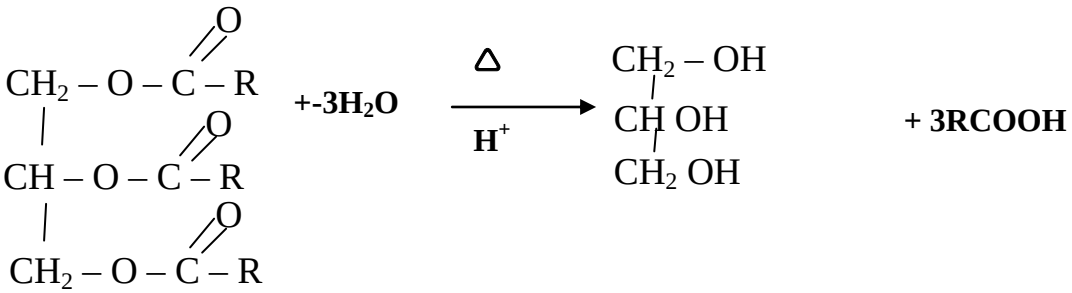
مسار الكليسيرول فوسفيت

الكليسيريدات الثنائية والاحادية :

قد تخضع الجليسيريدات الثلاثية للتحلل المائي الجزئي عندما تترك لفترة وينتج كليسيريدات ثنائية وكليسيريدات احادية ويعتمد مدى التحلل المائي على وجود الماء والحرارة وايونات الهيدروجين او الهيدروكسيد . ويمكن للتحلل المائي الجزيئي للكليسيريدات ان ينتج ما يلي:



وينتج عن التحلل المائي الكامل الكليسيرول والاحماض الدهنية الحرة



وتحفز الكليسيريدات الاحادية والثنائية بواسطة الاسترة الداخلية interesterificatin للدهون مع الكليسيرول وبوجود حافز قوي . وعادة تجري عملية استرة داخلية عند الضغط الجوي وتحت غطاء النتروجين او غاز حامل اخر لحماية الدهون من الاكسدة . ويستمر التسخين الى درجة حرارة ٢٠٠-٢٣٥مْ لمدة ١-٢ ساعة كما وتستعمل حوافز قلوية (الصودا الكاوية والبوتاس

الكاوي وكحولات الصوديوم sodium alcoholates وفوسفات ثلاثي الصوديوم والجير بتركيز من ٠.٠٥ الى ٠.٢٠ % .

الشموع Waxes

عبارة عن استرات لكحولات طويلة السلسلة احادية الهيدروكسيل والاحماض الدهنية والشموع مقاومة للتحلل المائي وتتطلب درجات حرارة عالية وقلويات اقوى . تحتوي الشموع الطبيعية على البارافينات والاحماض الدهنية الهيدروكسيلية غير المشبعة والكحولات الثانوية والكيتونات . ولجميع هذه المركبات اوزان جزيئية عالية وخواص فيزياوية متشابهة تغطي الشموع سطوح الشعر والصوف والريش في الحيوانات وتغطى سطوح السيقان والاوراق والثمار.

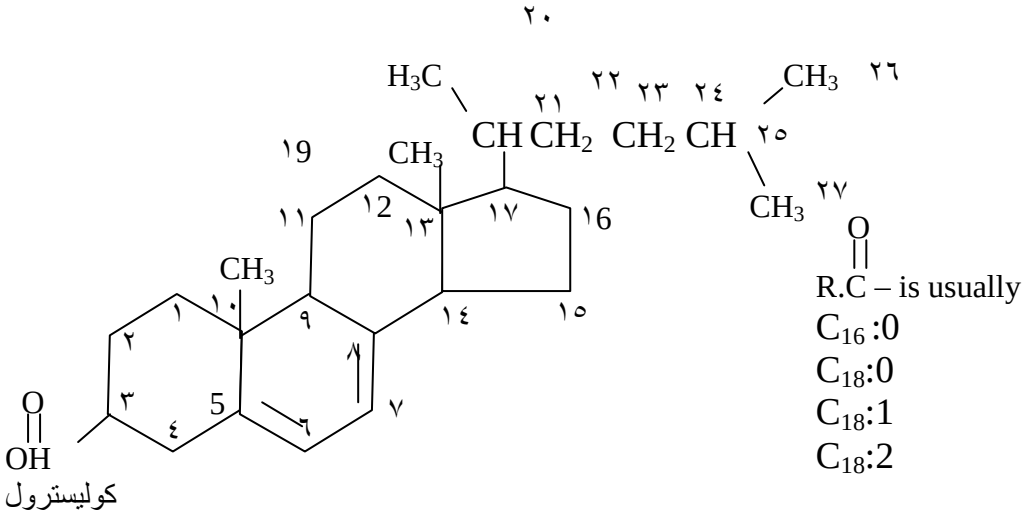
$$C_{30}OH_{61} - O - \overset{\overset{O}{\nearrow\!\!\nearrow}}{C} - C_{15}H_{31}$$

Beewex (myricyl palmitate)

ميرسيل بالمنتيات شمع العسل

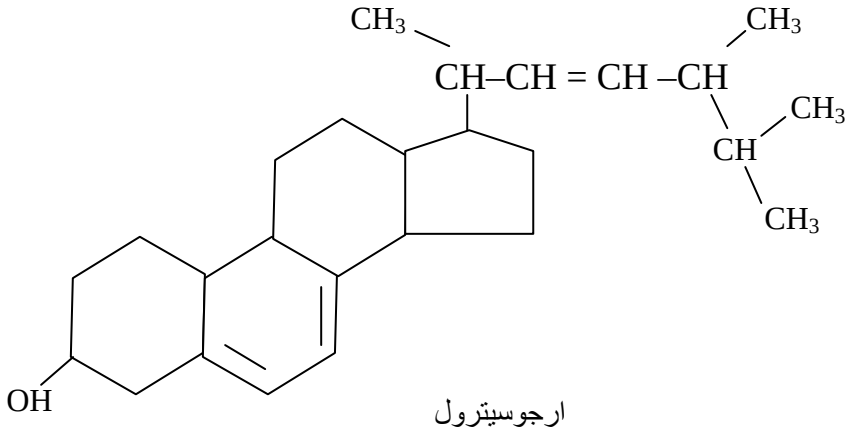
الستيرولات : Steroides

كحولات عالية الاوزان الجزيئية توجد في الجزء غير المتصبن من الدهن وتكون غير ذائبة بالماء وضئيلة الذوبان في الكحول الباردة او الاثير البترولي الا انها سريعة الذوبان في الدهون ومذيبات الدهون المألوفة . ان الاسترولات واسعة الانتشار في الطبيعة وتكون كمادة مرتبطة بصورة وثيقة مع اللبتيدات التي تحتوي على الحوامض الدهنية في الخلايا ومن اكثر الاسترولات الطبيعية الشائعة الانتشار في الفقريات هي الكوليسترول Cholesterol الذي يعد مولداً مهماً لعديد من الاسترولات الفعالة بايولوجياً (تدعى غالباً بالاسترويدات Steroides ان الهيكل الكاربوني الاساسي للستيرولات هو حلقة سايكلونبتانوبيرهيدروفينانثرين (cyclopentanoperhydrophenan threne ring)



استر الكوليسترول

اكتسف الكوليسيرول مكوناً رئيسياً لحصاة المثانة في القرن الثامن عشر وبعد ذلك اكتشف ان وجوده في المستخلص الكحولي للدم وحضر استرات الكوليسترول بتسخين الستيرول مع الاحماض الدهنية عند ٢٠٠مْ وفي سنة ١٨٩٥ تم بلورة كوليسترول بالميتيت وستيرين من مستخلصات الكلاب والحيوانات . توجد الستيرولات في دهون النباتات والحيوانات وغالباً ما تقسم على اساس اصلها فتسمى ستيرولات النباتات فايتوستيرولات phyto sterols ويشار الى ستيرولات الحيوانات زوستيرولات zoosterols اما ستيرولات النباتات الواطئة كالفطريات فيطلق عليها مايكوستيرولات mycosterols ومن الستيرولات الشائعة في فستق الحقل هو الارجوستيرول



ارجوسيترول

يعمل الكولستيرول حاملا للمركب 7-dehydrocholestrol الذي له فعالية فيتامين D ويوجد الكولسنيرول في املاح الصفراء ويساعد في استحلاب المادة الدهنية الموجودة في الغذاء ويستفاد

من الكولستيرول في التخليق الحيوي للهرمونات الكظرية القشرية المهمة في تطور الصفات الجنسية الثانوية الذكرية والانثوية .

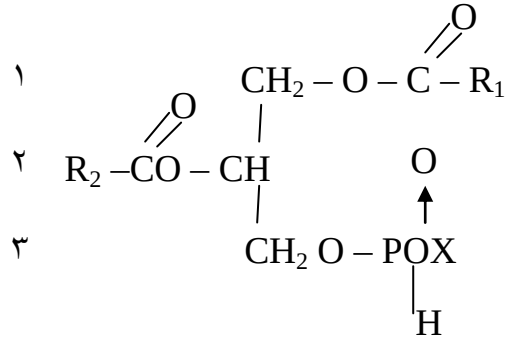
يكون معظم السيترول في النباتات متحداً مع السكريات كسيترول كلايكوسيد وفي بعض الحالات تؤستل وحدة السكر مع الاحماض الدهنية وتعرف هذه المركبات بسيترول كلايكوسيد متاسترة . يمتص الكلولسيترول فقط في الامعاء وبالتالي تحدث عملية اعادة الاسترة مثل انتقال الاسترات المعاد تكوينها الى الملف قبل ان تمتص استرات الكلولسترول الغذائية من قبل الامعاء ويجب ان تحلل اولاً الى كولسيترول طليق واحماض دهنية.

الكاروتينويدات :

ايضاً واسعة الانتشار في الطبيعة وخاصة النباتات والاحياء المجهرية وقليلاً من الحيوانات وهي تاتيها من المصادر الغذائية لعدم استطاعة الحيوان على تخليقها ويعد البيتاكاروتين احد الكاروتينويدات الاكثر انتشاراً في الطبيعة حيث يعمل كمولد لكحول فيتامين A الذي يقوم بوظائف تتخلق بالرؤيا في اللبائن اما الكاروتينويدات الاخرى فتقوم بدور مهم في عمليات التخليق الضوئي التي تحدث في النباتات.

الليبيدات المفسفرة Phospholipids

وتسمى الفوسفولبيدات (الفوسفوكليسيردات) او الفوسفوتيدات وهي كليسيريدات ثنائية تحتوي على احماض الفسفوريك وقاعدة نتروجينية . ان ابسط فوسفوكليسسريد هو الذي يحتوي على حوامض دهنية مع الكليسيرول الذي يحتوي على جزيئة حامض الفوسفريك في الموقع ٣ ، كما موضح ادناه في الصيغة التركيبية العامة



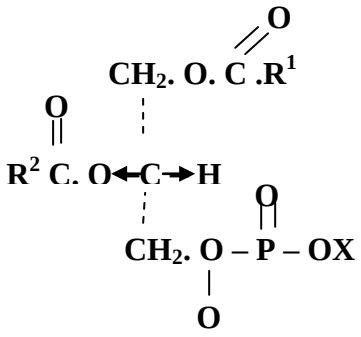
حيث يمثل الحرفان R_1 ، R_2 السلاسل الهيدروكاربونية لمجاميع استرات الحوامض الدهنية في المواقع ١ و ٢ للكليسيرول اما الحرف (X) في الموقع ٣ فقد يكون ذرة هيدروجين او مركب عضوي (مثل السيرين او الانوسيتول او الكولين او الكليسيرول او حامض الكليسروفوسفوريك او الكلسيريد الثاني) وقد تحدث بعض التغيرات عن التركيب العام فمثلاً تحتوي الفوسفولبيدات التي تدعى بالبلازمالوجينات على مجموعة اثير غير مشبعة ($-OCH=CHR_1$) في الموقع ١ بدلاً من مجموعة استر الحامض الدهني . وتحتوي فوسفولبيدات اخر تدعى بفوسفولبيدات الكليسيريل اثير على مجموعة اثير مشبعة ($-OCH_2CH_2R$) في الموقع ١ . توجد الفوسفولبيدات في دهون النباتات والحيوانات بكميات متفاوتة اذ تشكل حوالي ١-٢% من العديد من الزيوت النباتية الخام ونسباً اعلى في دهون الحيوان وتحتوي صفار البيض على ٢٠% تقريباً فوسفولبيدات .

يمكن تصنيف الليبيدات المفسفرة الى مجموعتين كبيرتين استناداً الى نوع الكحول الذي تتأستر معه الاحماض الدهنية وحامض الفوسفوريك

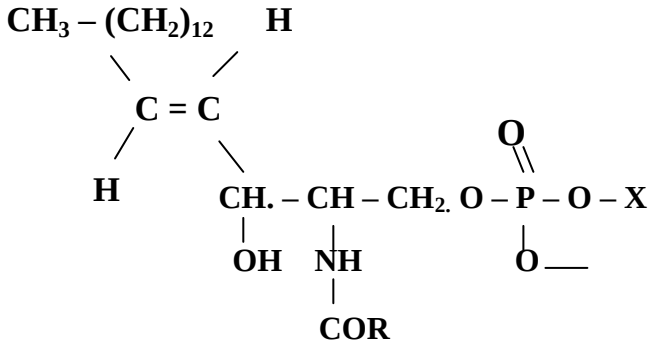
1. Glycerophospholipids الليبيدات المفسفرة الكليسيرولية

e.g : glycerophosphatides كليسرفوسفاتيدات
phosphoglycerides فوسفوكليسيرايد
} تحتوي على الكليسرول ككحول

2. Phosphosphingolipid اليبدات المفسفرة الاسفنجية تحتوي على السفنجوسين ككحول



1.Glycerophospholipids



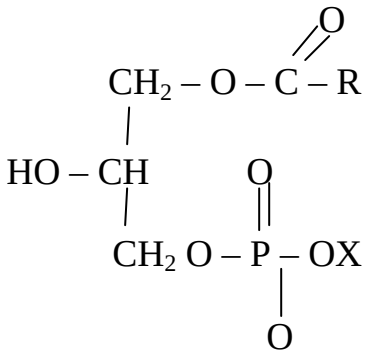
٢.Sphingophospholipids

اصناف البتيدات

توجد كميات قليلة فقط من الفوسفولبيدات في الدهون المصغة نظراً لانها تزال اساساً عند تكرير المنتوج الخام وللفوسفولبيدات عدد من الوظائف البايولوجية المهمة :

١. كعناصر تركيبية اساسية في الخلايا الحية
٢. كمركبات وسطية في عملية نقل وامتصاص وايض الاحماض الدهنية
٣. كشكل من اشكال خزن الاحماض الدهنية والفوسفات
٤. كمكونات اساسية في الاكسدة البايولوجية
٥. كمركبات وسطية في نقل واستغلال ايونات الصوديوم والبوتاسيوم
٦. تشترك في عملية تخثر الدم

تحتوي معظم الخلايا انزيمات تقوم بحذف حامض او حامضين للبيد المفسفر يبقى مركب احادي الاسيل بعد تفاعل الانزيم المحلل للبيدات المفسفرة phospholipasp والمركب الاحادي يسمى لايسوفوسفولبيد lysophospholipid

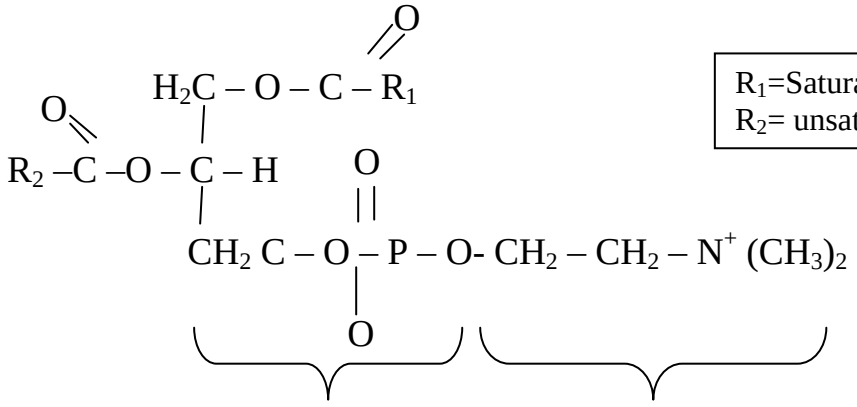


Lysophosphlipid

الليسيثينات Lecithin

وتسمى ايضاً فوسفاتيدل كولين phosphatidyl cholin ويستخدم مصطلح فوسفاتيدل لوصف جزء جزيئة الفوسفوكليسيريد الذي يحتوي على مجاميع استرات الحوامض الدهنية والكليسيروفوسفات . ان الفوسفوتيدل كولين هو مشتق ثنائي الحوامض الدهنية مع الكليسيرول – ٣ – فوسفوريل كولين ويعد اكثر الفوسفولبيدات شيوعاً . وتحتوي جزيئة الليسثين على جزء غير قطبي (مجاميع استرات الحامضين الدهنيين) لا يذوب في الماء وجزء قطبي (الفوسفوريل كولين يذوب بالماء. ونتيجة لاحتواء جزيئات الليسيثين على كل من الاجزاء القطبية وغير القطبية فانها ترتب نفسها بطريقة معينة في السطوح البينية للزيوت والماء او الماء والهواء . ان جزء الليسيثين الذي يحتوي على القاعدة النتروجينية (الكولين) هو مركب قاعدي قوي يمتلك لشحنة موجبة ، اما حامض الفوسفوريك فيمتلك لشحنة سالبة ولذلك يمتلك الليسيثين لكل من

المجاميع الحامضية والقاعدية وبذلك يتصرف كأيون ذي شحنتين موجبة وسالبة حيث انه لايهاجر في الحقل الكهربائي . تمتلك الليسيثينات على اختلاف مصادرها نفس التركيب العام الموضح كالاتي



R_1=Saturated fatty acid
R_2= unsaturated fatty acid

Phosphatidic acid choline

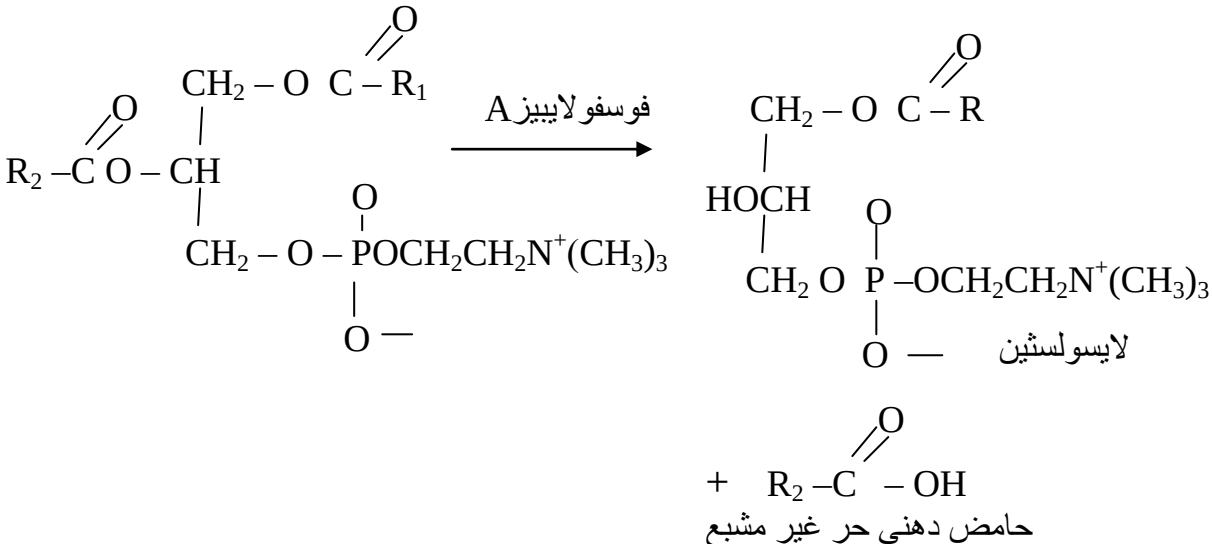
L- α – lecithin (phosphatidyl choline)

من الناحية النظرية من الممكن وجود ايسومرين لليستين تبعاً على اتصال مجموعة فوسفوريل كولين بذرة الكاربون – α او – β في الكليسرول والليسيثينات الموجودة طبيعياً تكون بالدرجة الاساس من نوع – α وكذلك هناك امكانية وجود ايسومرين نظراً لكون ذرة الكاربون الثانية في الكليسرول غير متماثلة ومع ذلك فان الليسيثينات الموجودة في الطبيعة من نوع – L وهناك عدد كبير من الاختلافات الممكنة بسبب الانواع العديدة من الاحماض الدهنية التي يمكن ان ترتبط بجزء الكليسرول . وكقاعدة عامة يكون الحامض الدهني في موضع – α (C-١) مشبعاً (حامض البالمتيك او الستيرك) بينما يكون الحامض الدهني في موضع – β (C -٢) غير مشبع (حامض الاوليك واللينوليك واللينولينك والاراكيدونيك) . ويعد الكولين مكوناً اساسياً من مكونات الغذاء وهو قاعدة امونيوم رباعية (Quaternary ammonium base) تحمل شحنة موجبة وبالنظر لامكانية ظهور شحنة سالبة على الفوسفات اعتماداً على PH فقد يكون الليسيثين ايون ثنائي القطبية وغياب الكولين في الغذاء يؤدي الى ترسب الدهن في الكبد . تتميز الليسيثينات بكونها :

١. شمعية وجوامد عديمة اللون
٢. تتحول الى الاصفر ثم البني عند تعرضها للضوء
٣. تذوب في مذيبات الدهون الاعتيادية
٤. لاتذوب في الاسيتون او خلات المثيل
٥. تذوب في الوسط المائي عند وجود املاح الصفراء

٦. مواد فعالة تجاه الشد السطحي لوجود الكولين ذي القطبية العالية اضافة الى الاحماض الدهنية غير القطبية

توجد الليسيثينات في الانسجة العصبية وصفار البيض والكبد وفول الصويا والعديد من الزيوت النباتية ، تعمل على ابقاء الجزيئات غير القطبية كالستيرولات في الانسجة بحالة مستحلبة وتستعمل على النطاق التجاري كمواد مستحلبة ومضادات الاكسدة .
يودي مغسل انزيم الفوسفولايبيز A الى تحرير الحوامض الدهنية غير المشبعة الموجودة في الموقع ٢ والمتبقى في الجزيئة تدعى باللايسولسثين . التفاعل الموضح ادناه يمثل الحرفان R_1 ، R_2 السلاسل الهايدروكاربونية لمجاميع استرات الحوامض الدهنية .

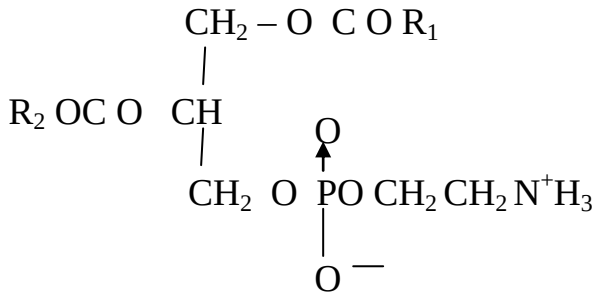


ويحدث التفاعل بكفاءة كبيرة في محلول الداري اثيايل اثير الذي يعنل على ازالة الحوامض الدهنية المتحررة على سطوح جزيئات الانزيم ويمثل الحامض الدهني الحر مجموعة استر الحامض الدهني غير المشبع الموجود في الموقع ٢ لليسيثين ويحتوي اللايسوليسثين على مجموعة استر الحامض الدهني المسبع الموجود في الموقع ١.

السيفالينات Cephalin

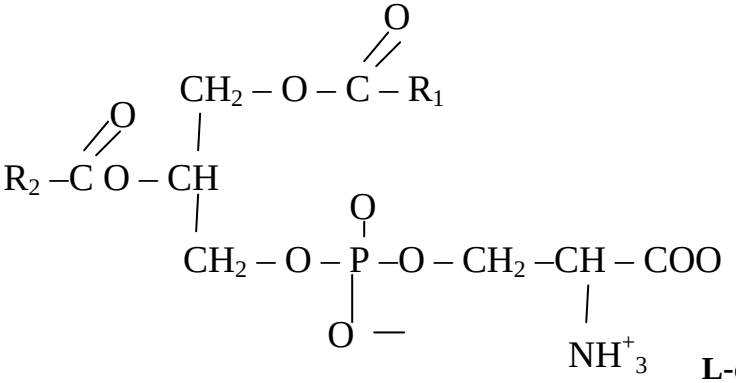
يوجد هذا الفوسفوكليسيريد في معظم المصادر التي تحتوي على الفوسفوتيدل كولين حيث يمثل الحرفان R_1 ، R_2 في التركيب الموضح ادناه سلاسل هيدروكاربونية لمجاميع استرات الحوامض الدهنية

L – α – فوسفاتيدل ايثانويل امين
L-α – Cephlin (phosphatidyl ethanolamine



R_1 = حامض دهني مشبع
R_2 = حامض دهني غير مشبع

وكما في حالة الفوسفاتيدل كولين فان الحوامض الدهنية الموجودة في الفوسفاتيدل ايثانويل تشغل عادة مواقع محددة ، حيث توجد الحوامض الدهنية المشبعة بصورة رئيسية في الموقع ١ اما الحوامض الدهنية غير المشبعة فتوجد في الموقع ٢ . ان الايثانويل امين (NH_3 + CH_2CH_2OH) هو مركب قاعدي يحتوي على القاعدة النايتروجينية المتأينة من الحامض الاميني الذي يدعى بالسيرين . السيفالين مادة صلبة عديمة اللون تغمق الى اللون البني المحمر عند التعرض للهواء والضوء. ويمكن عزله من الدماغ والكبد والخمائر ويذوب السيفالين في مذيبات الدهن الاعتيادية الا انه لايذوب في الكحول . يصف الفوسفاتيديل سيرين كسيفالين ايضاً وله التركيب التالي:



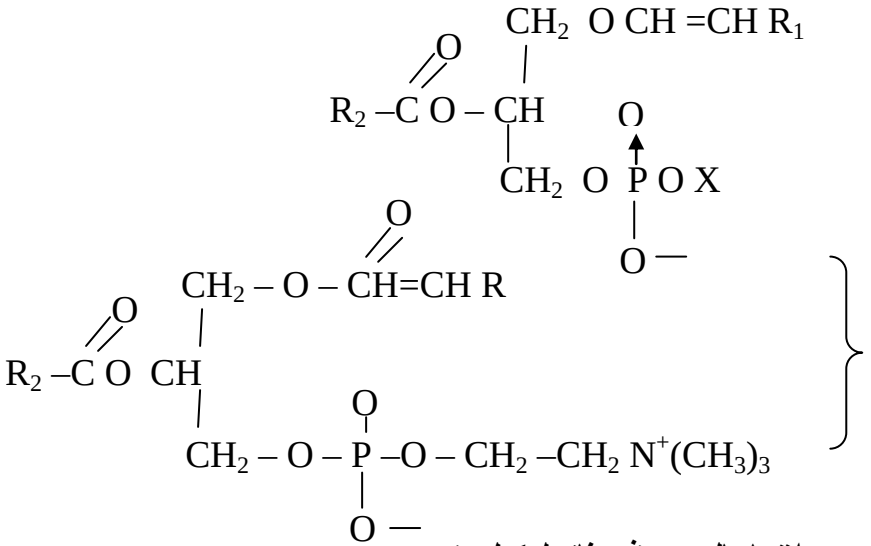
L – α – فوسفاتيديل سيرين
L-α –(phosphatidyl Serine

ان ازالة الكربوكسيل من فوسفاتيدل سيرين ينتج عنه فوسفاتيدل اثيانول امين تساعد السفالينات على الاسراع في تكوين خثرة الدم لاحتواءها على مجاميع امينية حرة ولاحتواءها على الاحماض الدهنية غير المشبعة .

البلازمالوجينات :Plasmogens

تحرر الفوسفوكليسيريدات الموجودة في الطبيعة وتحت بعض الظروف مركباً عضوياً يدعى بالالديهايد ويدعى البديل الموجود في الموقع ١ من الصيغة التركيبية الموضحة ادناه بالفانيل اثير ($-OCH=CHR_1$) ويوجد في الموقع ٢ استر الحامض الدهني الذي يكون عادة حامض دهني غير مشبع اما القاعدة النايتروجينية (X) الموجودة في معظم البلازمالوجينات فهي الايثنول امين . كما توجد البلازمالوجينات التي تحتوي على الكولين بكميات اقل . وهناك فوسفولبيد اخر يشابه من حيث تركيبه العام البلازمالوجينات غير انه يحتوي على بديل الايثر المشبع ($-OCH_2CH_2R$) بدلا من فانيل الاثير وهو موجود في البيض وانسجة الدماغ وفي خلايا الدم الحمر للابقار

التركيب العام للبلازما مالوجينات



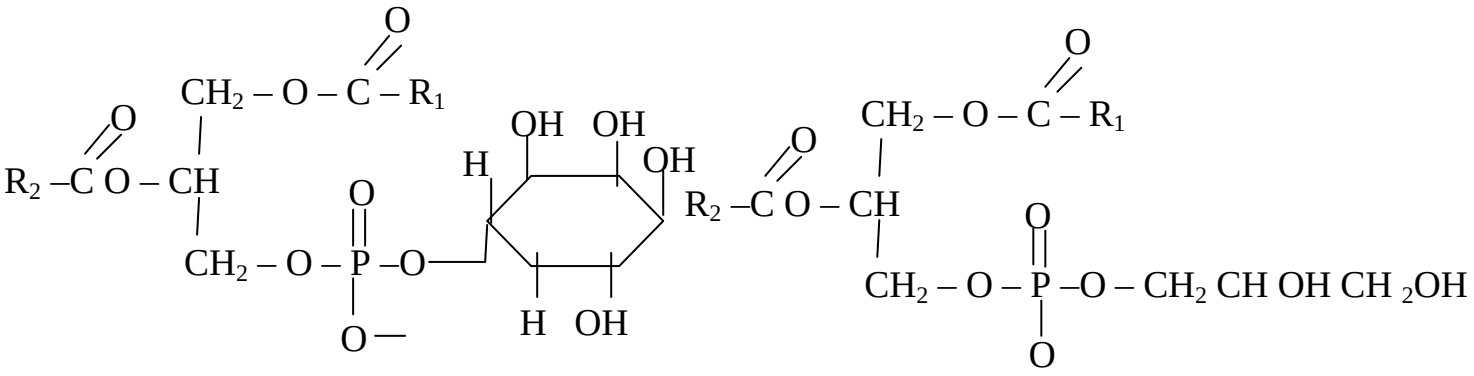
يختلف عن الليسيثينات والسيفالنات يكون الحامض الدهني في موضع α – مستبدلا بتاثير غير مشبع α وβ (ether α , β – unsaturated)

بلازما مالوجين (فوسفاتيدل كولين) Aplasmalogen (phosphatidyl choline)

الفوسفاتيدل اينوسيتول :inositol phasphatides

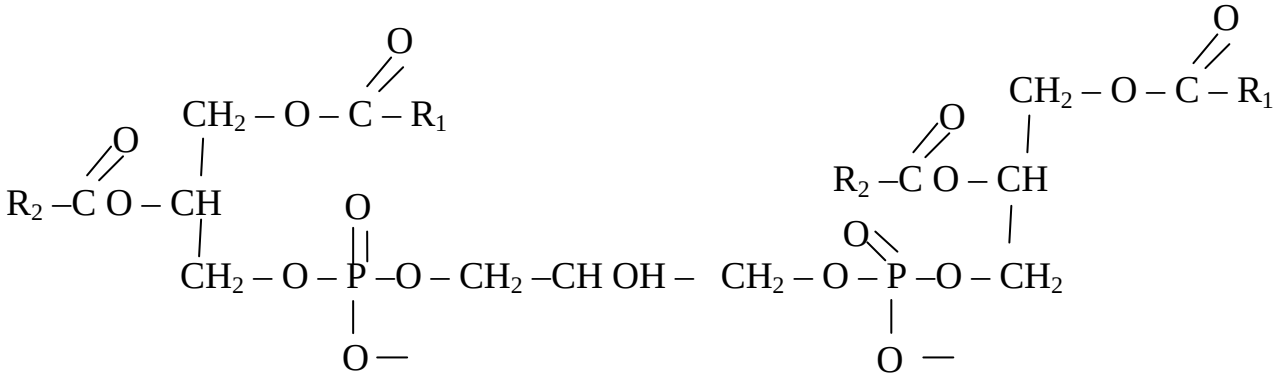
يوجد بكميات كبيرة في الحيوانات والنباتات ، يحتوي على كحول اينوسيتول (كحول حلقي سداسي التركيب . يمكن تحضير اينوسيتيد inositide الفضي نسبياً في زيت فول الصويا والذي فيه كميات تصل الى ١٦% اينوسيتول . كما تم فصل العديد من المركبات المشابهة من انسجة

الدماغ ومنها الفوسفوكليسيريدات التي تحتوي على الانوسيتول المتعدد الفوسفات . وقد تحتوي الفوسفوكليسيريدات الاكثر تعقيداً او التي تحتوي على الانوسيتول على الايثانول امين او حامض التارناريك او سكر اللاكتوز وتلعب مركبات الفوسفاتيدل اينوسيتول دوراً فعالاً في عمليات النقل بالماء ومن الفوسفوجليسيريدات الاخرى ذات الاهمية الكميوحيوية هما فوسفاتيدل جليسيرول والكاردويولبين cardiolipin (ثنائي فوسفاتيدل جليسرول).



Phosphatidyl inositol

Phosphatidyl glycerol



Diphosphatidyl glycerol

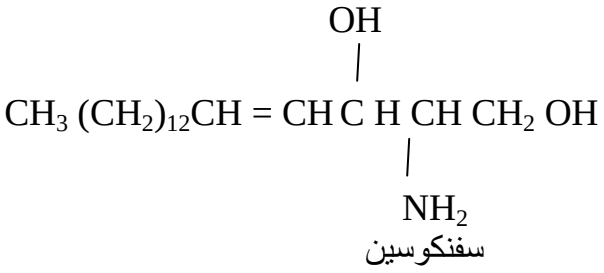
الفوسفوكليسيردات الثانوية :

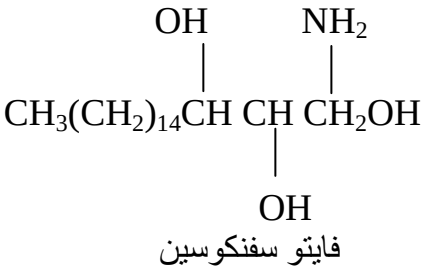
توجد الفوسفوكليسيردات الثانوية (مثلاً حوامض الفوسفاتيدك او الفوسفاتيدل كليسيرول او الداي فوسفاتيدل كليسيرول) عادة في الخلايا بكميات قليلة جداًلاتتراوح ٢-٤ % وغالباً ما توجد في الانسجة بصورة املاح . ان حوامض الفوسفاتيدك التي هي جزيئات فوسفات الكليسيرول التي تحتوي على جزيئتين من الحوامض الدهنية لها دور مهم جداً في المسارات التخليقية التي تؤدي الى تكوين الفوسفوكليسيردات واللبيبدات المتعادلة . الداي فوسفاتيدل كليسيرول موجود في

عضلة القلب وتحتوي عادة على حوامض دهنية غير مشبعة فقط. وقد تكون للفوسفاتيدل كليسيرول دور في كل من تخليق وتجزئة حوامض الفوسفاتيدك.

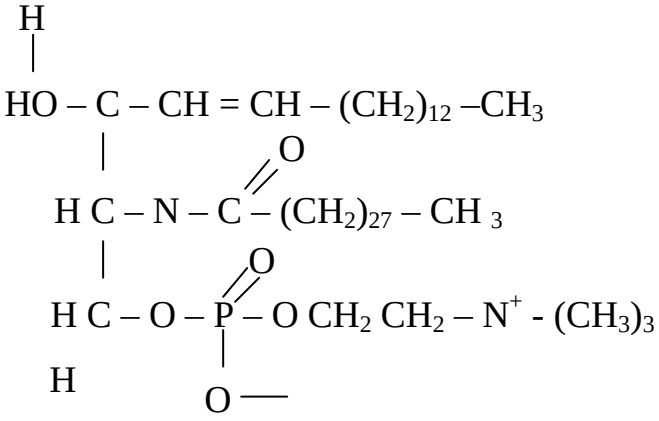
السفنكوليبيدات Sphingolipids

وهي مجموعة من الليبيدات المعقدة وهي تحتوي على السفنكوسين (كحول اميني طويل السلسلة غير مشبع) على العكس من الفوسفاتيدات الاخرى التي تحتوي على الكليسيرول كجزء من تركيبها . او تحتوي على المركب الشبيه الذي يدعى بالفايتوسفنكوسين.


سفنكوسين


فايتو سفنكوسين

توجد السفنكومايلين وهو السفنكولييد الاكثر شيوعاً في تكوين نسيج الاعصاب والدماغ وتركيبه:



سفنكومايلين Sphingomyelin

يوجد السفنكوسين في سفنكولبيدات الحيوانات الفايتوسفنكوسين فيوجد في سفنكولبيدات النباتات . وتشمل السفنكولبيدات الاخرى الكلايكوسفنكولبيدات او الكلايكولبيدات التي تحتوي على سكر بدلاً من وحدة الفوسفوريك كولين . ومن الامثلة النموذجية على مثل هذه الليبيدات السربروسايد الذي يوجد بصورة رئيسية في انسجة الدماغ وعادة يكون المكون من السكر هو الكالاكتوز (سكر يحتوي على ست ذرات كاربون) اما الحوامض الدهنية التي توجد عادة في السربروسايدات

فتحتوي على اربع وعشرين ذرة من الكاربون وتمتلك اما اصرة مزدوجة او مجموعة هايدروكسيل وتحتوي بعض السربروسيدات على حامض الكبريتيك الذي يكون مرتبطاً بالكلاكتوز حيث تدعى هذه الجزيئات بالسلفاتيدات . اما الكلايكوسفنكولبيدات الاخرى فتدعى بالكانكليوسايدات وتختلف هذه عن السربروسايدات نتيجة للطبيعة الكيمياوية الاكثر تعقيداً لمجموعة السكر الموجودة في جزيئة السفنكوسين.

دراسة بعض الخصائص الكيميائية للدهون

يمكن اعتبار بعض هذه الخصائص او استخدامها كدلائل او مقاييس لتحديد نوعية الدهون ومدى قابليتها للمحافظة على الطعم والرائحة لوجود او عدم وجود محفزات الاكسدة او مضاداتها وفيما يلي ملخص لاهم هذه الخصائص.

١. الرقم اليودي Iodine Number

وهو عدد غرامات اليود الممتصة من قبل ١٠٠غم من الدهن اذ تتفاعل الاواصر المزدوجة في الاحماض الدهنية غير المشبعة بسهولة مع اليود او بعض مركباته لتكوين مركب اضافي حتى عندما يكون الحامض الدهني مرتبطاً مع الكليسرول في الدهن ، اذ يمكن اعتبار رقم اليود مقياساً لمدى عدم تشبع الاحماض الدهنية الموجودة في الدهن فكلما ازداد عدد الاواصر المزدوجة الموجودة في الحامض الدهني زاد الرقم اليودي ومثال على ذلك حامض الـ oleic فيه اصرة مزدوجة واحدة (الرقم اليود له ٨٩.٨٧) . حامض Linoleic منه اصرتين مزدوجتين (الرقم اليودي له ١٨١.٠٤) . حامض الـ linolenic فيه ثلاث اواصر مزدوجة (الرقم اليودي له ٢٧٣.٥٢) اما بالنسبة للدهون فدهن الزبد يتراوح الرقم اليودي له (٢٢-٣٨) اما زيت بذرة القطن (١٠٤-١١٤) ، زيت الزيتون (٧٥-٩٥) ، زيت الذرة (١٢٦).

٢. رقم التصبن (قيمة التصبن) Saponification value

وهو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم KOH اللازمة لصوبنة غم واحد من الزيت او الدهن . فعندما يتفاعل هيدروكسيد البوتاسيوم مع كليسيريد ثلاثي ، فان ثلاث جزيئات من KOH تتفاعل مع جزيئة واحدة من الدهن

$$\begin{array}{lcll} R_1COOCH_2 & & R_1COOK & CH_2OH \\ R_2COOCH_2 + 3KOH \text{ or } NaOH & \longrightarrow & R_2COOK & + \ CH\ OH \\ R_1COOCH & & R_3COOK & CH_2OH \end{array}$$

يتناسب رقم التصبن عكسياً مع الوزن الجزيئي للدهن او المادة الدهنية ، فاذا احتوى الكليسريد الثلاثي على احماض دهنية واطئة الوزن الجزيئي فان عدد الجزيئات الموجودة في غم واحد من الدهن سيكون اكبر مما لو كانت الاحماض الدهنية طويلة السلسة الكاربونية وذات اوزان جزيئية عالية . أي ان الدهن ذي الاحماض الدهنية الواطئة الوزن الجزيئي ستكون قيمته التصبنيه عالية .

٣. قيمة البيروكسيد Perouide valne

تعبر قيمة البيروكسيد عن درجة التاكسد التي تحصل في الزيت او الدهن وعندما تتاكسد الاواصر المزدوجة للدهون غير المشبعة فان البيروكسيدات تكون من بين نواتج الاكسدة وتحت ضروف معينة يمكن لهذه البروكسيدات ان تحرر يوديد البوتاسيوم KI وتكون كمية اليود المتحررة مقياساً لمحتوى البيروكسيد الذي يعبر عن درجة الاكسدة الحاصلة في الدهن .

٤. قيمة الحامض Acid value

عدد ملغرامات KOH اللازمة لمعادلة الاحماض الدهنية الحرة الموجودة في غرام واحد من الزيت او الدهن وهذه الاحماض ناتجة من تعرض الدهون للهدم او التحلل بعملية التحلل المائي hydrolysis حيث تتحلل الكليسيريدات الثلاثية بوجود الماء الى مكوناتها الاساسية وهو الكليسرول و الاحماض الدهنية الحرة وهذه الاحماض وخاصة القصيرة السلسلة تتصف برائحة تكسب روائح زنخة للزيوت والدهون . قيمة الحامض يمكن ان تحول الى نسبة الاحماض الاحماض الدهنية الحرة Free fatty acids باستخدام المعادلة التالية :

قيمة الحامض = ١.٩٩ تقريباً (٢× النسبة المئوية للاحماض الدهنية الحرة)

النسبة المئوية للاحماض الدهنية الحرة = قيمة الحامض / ٢

٥. اختبار TBA test

وهناك اختبارات اخرى يمكن الاطلاع عليها من المصادر ، هناك صفات او خصائص اخرى للدهون والزيوت منها:

١. **نقطة الانصهار :** وهي النقطة التي يصبح فيها الزيت او الدهن بصورة سائلة وبصورة عامة تكون درجة انصهار الاحماض الدهنية غير المشبعة واطئة مقارنة بالاحماض الدهنية المشبعة التي تحتوي عدد متساوي من ذرات الكاربون وعلى هذا فانها تجعل الزيوت والدهون التي تدخل في تركيبها اكثر (نقطة الانصهار تتراوح بين (٣٠-٤٠مْ) الاحماض الدهنية ذات السلسلة الكاربونية الطويلة لها نقاط الانصهار اعلى من الحوامض الدهنية قصيرة السلسلة

Butyric acid (-7.9cْ) سائل في درجة حرارة الغرفة

Stearic acid (69.6cْ) صلب في درجة حرارة الغرفة

٢. **نقطة التصلب** setting point or congal point

٣. **نقطة التدخين** smoking point : وهي درجة الحرارة التي يطلق فيها الدهن او الزيت دخاناً خفيفاً مائل للازرق . اعلب الدهون والزيوت تبدأ بالتدخين بدرجة حرارة اعلى من ٢٠٠مْ فمثلاً نقطة تدخين زيت الذرة ٢٣٢مْ وبصورة عامة الزيوت النباتية لها نقطة تذخين اعلى من الدهون الحيوانية وهذه الصفة مهمة في حالة استعمال الدهون لاغراض القلي

٤. **نقطة التوهج** : Flashing point عند تسخين الدهن لدرجات حرارة عالية فانه يلتهب او يشتعل تلقائياً وهذه الدرجة التي تشتعل فيها الدهون تدعى نقطة التوهج فمثلاً نقطة التوهج ٣٦٠مْ

٥. **نقطة التعكر Turbidity-porint** : تقدر نقطة التعكر لزيت ما بالتبريد المزيج من الزيت ومن المذيب الذي للزيت قابلية محدودة للذوبان فيه ويسخن المزيج حتى ينتج محلول ثم يبرد ببطء حتى يبدأ الزيت بالانفصال وتظهر العكارة تعرف درجة الحرارة التي تظهر فيها العكارة بنقطة التعكر.

٦. **معامل الانكسار Refractive index** : معامل الانكسار للدهون والزيوت يرتبط بطول السلسلة ودرجة عدم التشبع للاحماض الدهنية في الزيت اذ يزداد معامل الانكسار للدهن بزيادة طول سلسلة الاحماض الدهنية في الكليسيريدات الثلاثية او بزيادة درجة عدم تشبعها في حين يقل معامل الانكسار بارتفاع درجة الحرارة وكما ان معامل الانكسار له علاقة بدرجة التشبع لذا يمكن استعماله في تقدير قيمة اليود ولكن هذه العلاقة تختلف باختلاف انواع الزيت .

مصادر الدهون والزيوت :

اما نباتية او حيوانية او حيوانات بحرية . النباتات مثل زبدة الكوكوا cocoa butter الصلبة اما السائلة (زيوت) مثل اجنة الذرة وبذور القطن والكتان والفول الصويا السوداني والزيوت ....الخ اما الحيوانية منها سمن الخنزير Lard وسمن البقر tallow والسمن الحيواني (دهن حر butter fat) ومصدره الحليب وجميعها دهون صلبة وشيه صلبة عدا دهن الحصان horse oil فهو مصدر حيواني سائل اما زيوت الاسماك فاهمها زيت كبد الفد cod liver oil وزيت الحوت....الخ.

ماهو الدهن :

عبارة عن استرات ثلاثية الاحماض الدهنية لكحول المتعدد المجاميع الهيدروكسيلية والكليسيرول وتسمى triglyceride وهي غير قابلة للذوبان بالماء تمتاز الدهون والزيوت بكثافة اقل من الماء وقوامها يختلف في درجة حرارة الغرفة بين الصلب (يطلق عليها دهون fat) والسائل (يطلق عليها زيوت oil) ويمكن استخدام كلمة دهن fat للنوعين لتسهيل دراسة الموضوع . اما التعبر lipids فيتضمن مجموعة كبيرة من المواد الكيمياوية فبالاضافة للكليسيريدات الثلاثية فانه يتضمن الاحادية والثنائية والفوسفاتيدات والستيرولات والتربينات والكحولات الدهنية والاحماض الدهنية والفيتامينات الذائبة بالدهن ومواد اخرى .

صناعة الدهون والزيوت الغذائية :

هناك ثلاث طرق رئيسية للاستخلاص

١. السلي rendering تستخدم للانسجة الحيوانية ويتم الاستخدام بالحرارة الرطبة او الجافة . الدهن الناتج ذو نكهة باهتة bland .
٢. الكبس pressing : تسليط ضغط عالي على النسيج المحمل بالزيت لاستخراجه .
٣. الاستخلاص بالمذيبات : استخدم CS_2 كمادة لاستخلاص الزيت عام ١٨٥٥ بعدها الاثير البترولي ويمكن استخدام مذيبات مختلفة كالهكسان وغيره.

بعد الاستخلاص تتم تنقية الدهون والزيوت من اللون والرائحة والنكهة قبل التسويق او الهدرجة لازالة المواد الخلوية الاخرى كالبروتين والكاربوهيدرات و الاحماض الدهنية الحرة والفوسفاتيدات والصبغات والمركبات ذات الرائحة مثل الالديهايدات والكيتونات والتنقية الاولى تكون عن طريق التركيد settling لعزل المواد الصمغية deguming وخاصة في زيت فول الصويا والتي اغلبها ليسثين (فوسفاتيدل كولين) وفوسفوتيدل ايثانول امين وفوسفاتيدل انيوسيتول. وذلك بخلط الزيت مع ٢٠% ماء او بخار لمدة نصف ساعة بدرجة ٥٤-٧١مْ حيث يفصل اللسيثين المتميأ عن الزيت بالطرد المركزي او بالترشيح . التنقية بالبخار أي ضخ البخار خلال الزيت الحار تحت التفريغ حيث تتقطر الاحماض الدهنية الحرة ذات الوزن الجزيئي الاقل من حامض الميرستيك بواسطة البخار اما الدهن فهو غير متطاير نسبياً . اما التصفية بالقلوي فتتضمن اضافة الصودا الكاوية (تركيز ١٢-٢٠يوميه) الى الدهن المسخن مع التحريك الشديد فتتجمع الرواسب بعد ترك المزيج الذي هو خام صابوني soap stock هذه الطريقة تستبعد بها الاحماض الدهنية الحرة اضافة للفوسفاتيدات بعد التصفية يتم تقصر اللون عن طريق امتزاز adsorbing الصبغات على تراب فولر fullers Earth (تراب ديانومي Diatomaceous earth) او الفحم النباتي بعدها تزال الرائحة Deodorization

ومن المعاملات الاخرى التي تجري على الدهون :

١. **الهدرجة:** تتم التطرق اليها في محاضرة اخرى
٢. **التشتية winterization** : وهي العملية التي يتم بها ازالة الاجزاء ذات درجات الانصهار العالية من الزيوت الغذائية (زيوت السلاطة مثلا) لتفادي ظاهرة التصبيب clouding في درجات الحرارة المنخفضة في الثلاجة . العملية تنجز تبريد الزيوت تبريد بطيء بدرجة حرارة ٥مْ بدون تحريك حتى تتكون بلورات كبيرة قابلة للترشيح

وهذه البلورات تتكون من كليسيريدات تحتوي على احماض دهنية ذات اوزان جزيئية عالية واكثر شيوعاً وبالتالي تمتلك درجات انصهار اعلى .

٣. **التلدين والتكييف plasticzing and tempering** : وهي عملية تغير قوام الدهون الصلبة وخواصها الوظيفية والتي تتاثر الى حد كبير بحالتها البلورية . تتم هذه العملية بالتبريد المفاجيء والتحريك وهذه العمليتين توثر في سرعة التبلور وشكل البلورة الدهنية . ان التبريد البطيء الى درجو التصلب تكون البلورات ذات تركيب مختلف عن التبريد المفاجيء . التلدين عبارة عن تبريد الدهن تبريد مفاجيء ومحكم مع التحريك او بدونه.

٤. **استعمال المضافات الكيمياوية use of additive :** مثل اضافة الكليسيريدات الاحادية والثنائية للدهون المستخدمة في المعجنات (دهون المعجنات shortening) وذلك لتسهيل اختلاط الدهن مع المكونات المائية والجافة المستعملة في المعجنات . كذلك الدهون المستخدمة في صناعة المارجرين . الزيوت المستخدمة في السلطة تحتوي على مستحلبات مثل البولي سوربيت ٨٠ (poly sorbate-80) لتحسين اختلاط الزيت مع الخل والمكونات المائية الاخرى . تضاف احياناً مضافات الاكسدة لتوفير حماية للدهون من الاكسدة والتزنخ . واضافة سليكونات المثيل methyl silicones لمنع تكون الرغوة . تضاف مواد مكبلة chelating agent مثل حامض الفوسفوريك والستريك لازالة المعادن الثقيلة كالنحاس والحديد اللذان يحفزان الاكسدة . كما تضاف احياناً مثبطات او مانعات التبلور مثل الاوكسي ستيارين oxy stearine او سترات الاحماض الدهنيةالمتعددة الكليسيرول polyglycerd esters of fatty acid لتحسين مقاومة التضبيب في الثلاجة . او يضاف الكاروتين كمادة ملونة.

اختبارات التزنخ Tests for rancidity

تعتبر درجة مقاومة الدهن للتزنخ (الثباتية stability) مهمة جداً في الحفاظ على الدهن من التلف الناتج من تكوين البيروكسيدات و الاحماض الدهنية الحرة التي تعطي النكهة غير المرغوبة . تقل ثباتية الدهون بارتفاع درجة او نسبة الاحماض الدهنية غير المشبعة بالاضافة الى مدى توفر الاوكسجين والمواد المؤكسدة الاخرى بصورة ملامسة للدهون ووجود او عدم وجود مانعات الاكسدة antioxidants نسبة الاحماض الدهنية الحرة دليل على درجة التحلل

المائي للدهن وارتفاع نسبتها يرفع من قابلية الدهن للاكسدة او التزنخ وبذلك تقل ثباتيته . اكثر الطرق شيوعاً المستخدمة في اختبارات التزنخ :

١. قيمة Iodin value:

هو قياس كمية اليود المتحرر عندما يتفاعل يوديد البوتاسيوم مع الدهن المتزنخ ففي طريقة Lea يستعمل غم واحد من الدهن وغم واحد من يوديد البوتاسيوم مع مذيب يتكون من حامض الخليك والكلوروفورم بنسبة(٢ :١) ويتم بعد التسخين تقديراليود المتكون بواسطة التسحيح مع محلول قياسي من الثايوسلفات.

٢. تقدير الكاربونيل Carbonyl determination

ان استخلاص الدهون وقياس المركبات الكاربونيلية المتكونة يوفر دليلا عن ثباتية الدهون في بعض الاغذية . الا ان الناتج لايعتمد عليها في الانظمة التي تحتوي على مركبات تتفاعل بسرعة مع الالديهايدات .

٣. اختبار حامض الثابوبارنتيوريك Thiobarbituric acid test(TBA)

في هذه الطريقة يتفاعل الدهن المتاكسد او المتزنخ مع ٢- حامض الثايوبارتيوريك (TBA) لتكوين لون احمر تتناسب كثافته مع مقدار الاكسدة (الزناخة) الحاصلة او مداها . ان المركب الناتج في الدهن المتزنخ والذي يتفاعل مع ٢- حامض الثايوباربتيوريك هو مالون الديهايد malonaldehyde [$CH_2(CHO)_2$] .

يعتبر هذا الفحص **Thioberbituric acid test**

One of the most common methods used for the detection of lipid oxidation food systems and in biological systems .

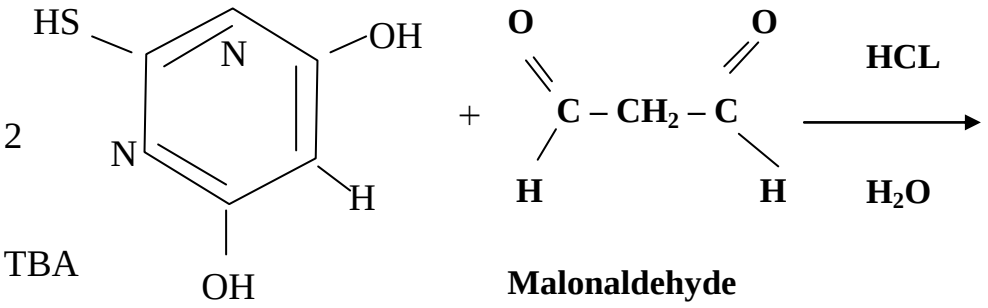
يتكون المالونديهاد

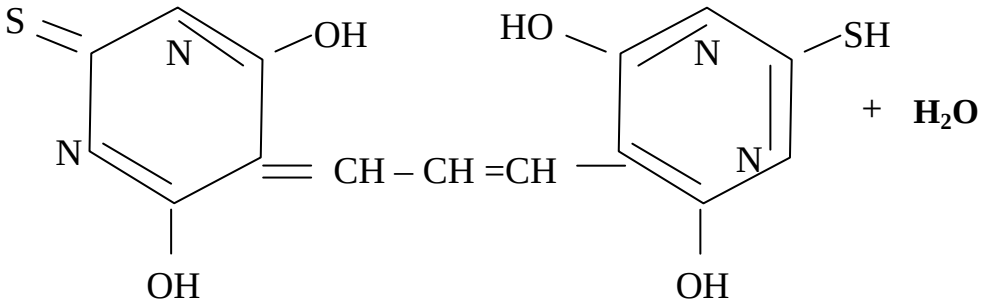
Malondialdehyde (MDA) , formed from the breakdown of polyunsaturated fatty acid

ويستفاد من ال (MDA) المتكون كدليل مناسب لتحديد مدى extend

MDA has been identified as the prouct of lipid peroxidation that react with TBA to give a red chromophore absorbing at 535 nm

ان الـ molecular configuration لصيغة المتكونة يعتقد بانها تتكون من جزيئتين من الـ TBA مع جزيئة من MDA كما موضح ادناه





TBA pigment
Proposed TBA reaction

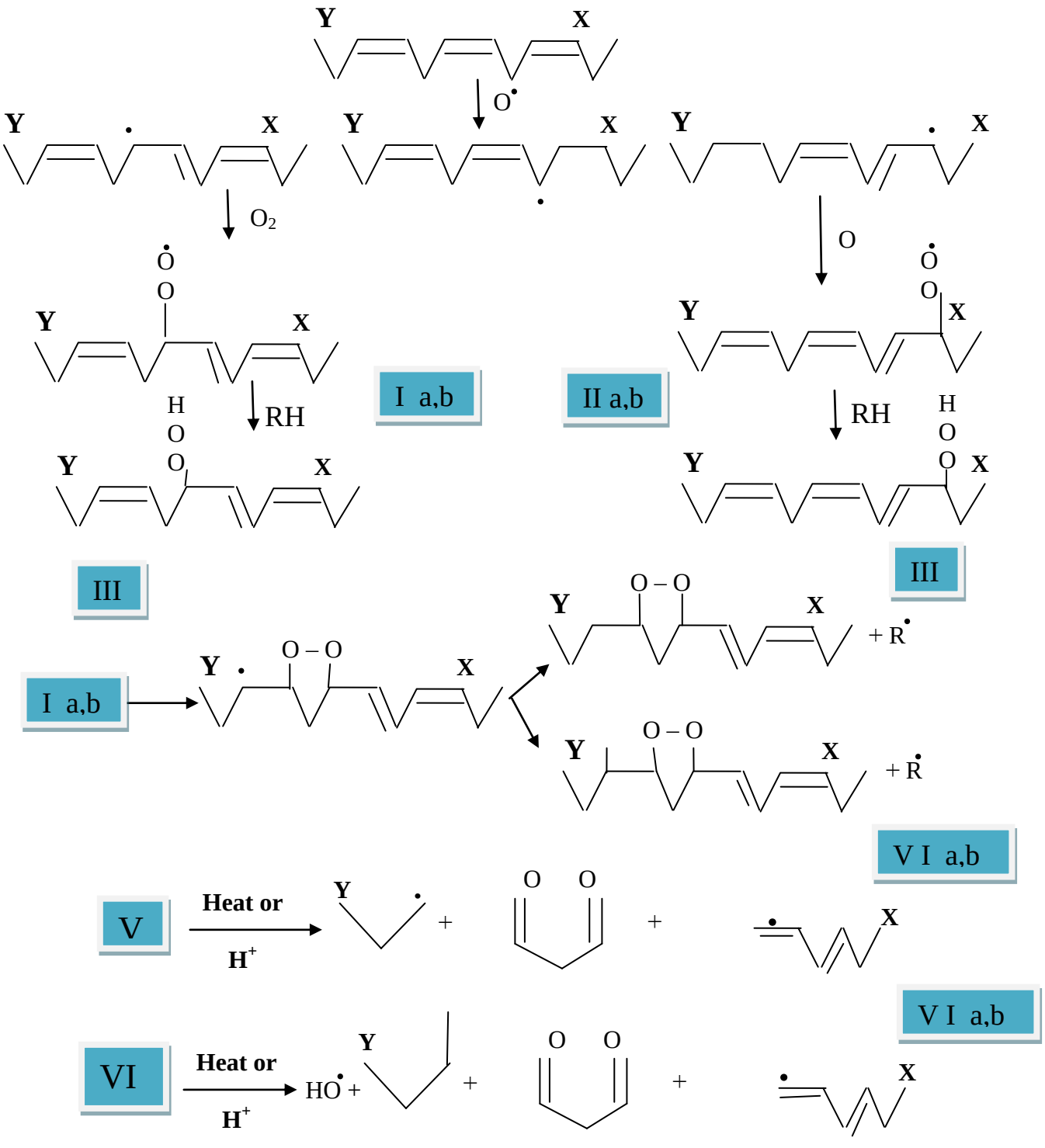
ان مدى الزناخة

The extent of oxidative rancidity is usually expressed in term of TBA-numder (mg MDA / Kgm sampie).

وذلك بمقارنة الامتصاص لمعقد TBA-MDA coloured complex مع المحلول القياسي المحفز بالتحليل الحامضي

Acid hydrolys, of 1,1,3,3-tetraethoxypropane(TEP)

المخطط التالي يوضح ميكانيكية تكون المالوفالديهايد



a: X = $(CH_2)_6CO_2CH_3$, Y= CH_3

b: X = CH_3, Y = $(CH_2)_6CO_2CH_3$

Mechanism for the formation of MDA and TBA reactive product from triene system.

تحوير الدهون الطبيعية modification of natural fat :

تحور الدهون لغرض استخدامها في الصناعات الغذائية المختلفة كصناعة المعجنات او المارجرين او دهون الطبخ .... الخ ومن هذه التحويرات

١. الهدرجة Hydrogenalion

هي عملية اضافة الهيدروجين الجزيئي الى الاواصر المزدوجة في الاحماض الدهنية غير المشبعة وبالتالي تحوير الخواص الفيزياوية للدهن الطبيعي . تحصل الهدرجة عند وضع الزيت الحار المشبع بالهيدروجين في تلامس مع عامل مساعد فعال . اذ ان الزيوت السائلة في درجة حرارة الغرفة يمكن تحويلها الى دهون ذات قوام لدني ومرن . حيث تنفتح الاواصر المزدوجة في جذر الحامض الدهني وتتحد ذرة الهيدروجين واحدة مع كل من ذرتي الكاربون التي كانت مرتبطة باصرة مزدوجة فاذا كان الحامض الدهني هو الاوليك فا حامض الستيرك ينتج

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH\ (CH_2)_7COOH + 2H \longrightarrow CH_3(CH_2)_7CH_2(CH_2)_7COOH$$

Oleic acid stearic acid

ان سرعة التفاعل وحركته تتاثران بعوامل عديدة . وفي معظم الزيوت ذات المحتوى العالي من الاحماض الدهنية غير المشبعة ذات الثمانية عشر ذرة كاربون C_{18} تكون التفاعلات المحتملة هي:

١. لينولينك الى لينوليك او isolenoleic
٢. لينوليك الى اوليك

٣. اوليك الى ستياريك

في حالة احتواء الزيت على احماض دهنية غير مشبعة ذات سلاسل كاربونية من اطوال اخرى فان الهيدروجين قد يضاف الى هذه السلاسل والنواتج يمكن ان تكون الحامضين الطبيعيين لينوليك واوليك او يمكن ان تكون ما يسمى بالاحماض المناظرة (المجازئة) isoacid التي تكون فيها الاواصر المزدوجة في موقع مختلف عن موقعها في الحامض الموجود طبيعياً لذلك وجد ان هدرجة حامض اللينولينك قد ينتج حامض الاوليك الطبيعي باصرة مزدوجة في الموقع (٩، ١٠) ولكن سينتج ايضاً قليلاً من lso oleic باصرة مزدوجة في الموقع (١٢ ، ١٣) الذي يمتلك درجة انصهار اعلى .

13 12 10 9

$CH_3(CH_2)_4CH=CH\ CH_2\ CH = CH(CH_2)_7COO-$ (Linoleate)

10 9

$CH_3(CH_2)_7\ CH = CH\ (CH_2)_7COO-$

(oleate)

13 12

$CH_3(CH_2)_4\ CH = CH\ (CH_2)_{10}\ COO\text{-}150\text{-oleate}$

1S0 – oleate

تحتوي زيوت الحيتان والاسماك على كميات كبيرة الى حد ما من الاحماض الدهنية غير المشبعة C_{20} و C_{22} ونتيجة لذلك يمكن حدوث تباين اكثر في الجزيئات المهدرجة. كذلك تحصل مشكلة الهدرجة الاختيارية للاحماض الدهنية الموجودة على الموقع الفا او بيتا للكليسيرول واخيراً خلال عملية الهدرجة غالباً ما تتكون ايضاً المجازئات المتقابلة isomers trans بدلاً من المجازئات المتجاورة cisisomers الطبيعية . تؤثر درجة الحرارة والضغط ومقدار التحريك اثناء عملية الهدرجة.

٢. اعادة الترتيب Rearrangment

عند تسخين الدهن في جو من النتروجين وبوجود عامل مساعد مناسب فان جذور الاحماض الدهنية تنتقل وترتبط ثانية مع الكليسيرول باسلوب عشوائي اكثر ونتيجة لهذا الاختلاط

العشوائي لجذور الاحماض الدهنية تتكون الكليسيريدات الجديدة وتصبح جزيئات الدهن بعد هذه الاسترة الضمنية او البينية interestrification اكثر تنوعاً وبهذه الطريقة يتحول الدهن الخشن والحبوبي القوام الى بلورات اصغر وقوام لدن على مدى واسع من درجات الحرارة .

٣. الاستلة acetylation

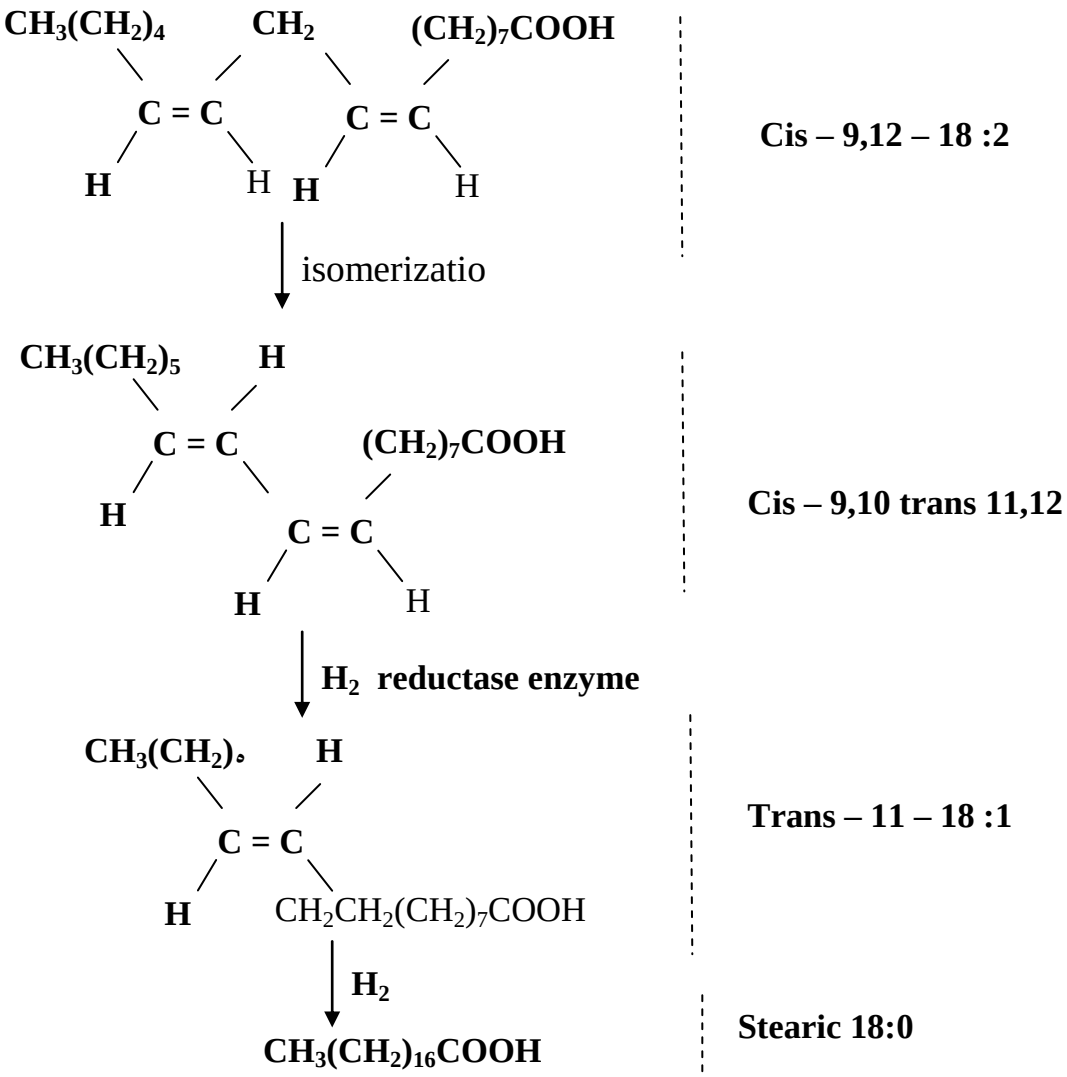
أي المعاملة بحامض الخليك حيث تحل جذور الحامض محل جذور الاحماض الدهنية في جزيئة الدهن حيث تتكون الدهون المؤستلة او الخلاتية acetinfats والدهون المؤستلة تكون سائلة او لدنه في درجة حرارة الغرفة تيعاً للاحماض الدهنية الموجودة في الجزيئة والدهون المسمات مزيتات غذائية هي دهون خلاتية (مؤستلة) . ان وجود جذور حامض الخليك في الكليسيردات الثلاثية ذو فائدة في خفض درجة الانصهار والفائدة الثانية هي ان الدهون الخلاتية تتبلور وتبقى بصورة الفا . وتظهر الدهون الخلاتية بمظهر شبه شفاف وشمعي بدلا من من ظهورها حبيبية القوام عند تبلورها . وتكون البلورات شبكة شبيهة بالاشرطة غير المنتظمة ولكنها متشابكة ويمكن استخدام الدهون الخلاتية كاغشية مرنة لتغليف بعض الاغذية المجففة كالشمس والزبيب والجبن والنقل .

٤- superglycerination

هو الدهن الذي يحتوي على ٢-٣ % glyceryl monostearate الذي يكون عادة مصحوب بكميات اقل من الكليسيريد الثنائي والدهون التي تحتوي على كليسيريد احادي superglycerinated fat مفيد في صناعة الكيك .

عملية اضافة الهيدروجين الحيوية للاحماض الدهنية غير المشبعة Biohydrogenation of unsaturated :

عملية ادخال اواصر مزدوجة على سلسلة مشبعة كلياً من التفاعلات المنتشرة بصورة واسعة في الطبيعة اما عكس هذا العملية وهي اضافة هيدروجين للاواصر المزدوجة لينتج احماض دهنية اكثر تشبعاً من العمليات النادرة ولكنها تحدث في المعدة الاولى للحيوانات المجترة وتتم هذه العملية بواسطة الكائنات المجهرية الموجودة في المعدة الاولى . مثال على ذلك يضاف H الى حامض اللينوليك من قبل فلوار المعدة الاولى ليتحول الى حامض الستريك بواسطة سلسلة من التفاعلات كما في الشكل التالي :



عملية الهدرحة الحيوية لحامض اللينوليك

يتضمن التفاعل الاول عملية تناظر فراغي للاصرة المزدوجة Cis,12,13 ليكون اصرة trans 11، 12 بالاقتران مع اصرة 10 و cis 9 المزدوجة . بعد ذلك يضاف الهيدروجين عبر

اصرة Cis,9,10 ليكون حامض trans-vaccenic وبالنهاية تختزل اصرة التر انس ايضاً لتعطي حامض دهني مشبع كلياً . وفي الحقيقة فان الموقف هو اكثر تعقيداً فهناك سلسلة كاملة من متناظرات السزوالترانس المحتمل ان تنتج وخاصة اذا كانت المادة الاساس حامض غير مشبع بصورة عالية مثل حامض اللينولينك والارجيدونك . تحدث عملية اضافة الهيدروجين للاحماض غير المشبعة في المعدة الاولى بعد ان تتحرر من اللبيبدات الغذائية بواسطة انزيمات اللايبزLipases . ان المجترات لا تعاني من نقص في الاحماض الدهنية الاساسية EFA بالرغم من حقيقة ان جزء كبير من EFA الموجود في اغذيتها تحطم بواسطة عملية اضافة الهيدروجين الحيوية Biohydrogenation وان كمية EFA غير المتغيرة التي تعبر من خلال المعدة الاولى تشكل ٦٤% من ما موجود في الغذاء المأخوذ.

ميكانيكية اكسدة الدهون Mechanism of lipid axidation

ان النكهة غير المرغوبة off-flavour التي يطلق عليها الزناخة rancidity في الاغذية مصدرها الرئيسي الاكسدة الذائبة للدهون autoxidation او التلقائية عند تماسها مع الاوكسجين الجزيئي حيث تتاثر المادة الغذائية كقيمة غذائية واحياناً تنتج بعض المواد السامة كذلك يتاثر القوام نتيجة تفاعل نواتج الاكسدة مع البروتينات . اكثر المواد الدهنية عرضة للاكسدة الذائبة هي الاحماض الدهنية غير المشبعة . ميكانيكية الاكسدة التي اقترحها فارمر Farmer تشمل تكوين الهيدروبيروكسيدات كمركبات وسطية ان المسلك العام لهذه الميكانيكية يتضمن

Step 1: intiation

١) جذور حرة غير مستقرة $\dot{R} + \dot{H}$ ⟵ جزيئة دهن RH

Step 2 : propagation

٢) جذر البيروكساید $R\dot{O}O$ ⟵ $\dot{R} + O_2$

٣) هيدروبيروكساید $ROOH + \dot{R}$ ⟵ $R\dot{O}O + RH$

STEP 3 : Decomposition

٤) $RO\dot{} + O\dot{H}$ (also $\dot{R}$, ROO etc) ⟵ ROOH

Step 4 : teimrnation

٥) stable compounds ⟵ $R\dot{O}O + X$

مركبات مستقرة مثبط

في المرحلة الاولى تنشط activated عدد قليل من جزيئات الدهن RH بفعل الحرارة والضوء او مادة معدنية catalyst وبذلك تتحلل هذه الجزيئات الى جذور حرة غير مستقرة $\dot{R}$ و $\dot{H}$ هذه الجذور الحرة تختفي بعد ذلك بسرعة باعادة اتحادها لتكوين RH وRR و H و H_2O ...الخ الا ان وجود الاوكسجين الجزيئي يكون الاحتمال الاكبر اتحاد الجذر الحر $R^{\cdot}$ مع الـ O_2 لتكوين جذر البيروكساید $\dot{ROO}$ يعقب ذلك اتحاد هذا الجذر $ROO^{\bullet}$ مع جزيئة دهن جديدة RH مكونا الهيدروبيروكساید.

وجذر حر اخر $\dot{R}$ وهكذا تستمر سلسلة التفاعلات وتتكون جذور حرة جديدة بصورة مستمرة من غير الحاجة الى منشط intial activator وتستمر التفاعلات بتحول جزيئات اخرى من الدهون الى هيدروبيروكسيدات ولا تتوقف هذه التفاعلات الا عند اتحاد الجذور الحرة مع جذور حرة اخرى او عند اتحاد الجذور الحرة مع مثبطات inactivetor كما تدخل الهيدروبيروكسيدات سلسلة من التفاعلات مؤدية الى تكوين جذور حرة اضافية ونواتج نهائية مستقرة تشمل المركبات الكاربونيلية القصيرة السلسلة والتي تكون مسؤولة عن الزناخة .

لاتتساوى جميع مناطق الجزيئة الدهنية في درجة تعرضها لعملية التنشيط . مجموعة المثيل المجاور للاصرة المزدوجة تكون حساسة لذلك

$$R_1 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - R_2$$

$$\downarrow$$

$$R_1 - CH_2 - CH = CH - \dot{C}H - R_2 + H^{\bullet}$$

وتكون الاكسدة للحامض الدهني المحتوي على اصرتين مزدوجتين اسرع بكثر من الحامض المحتوي على اصرة واحدة . الهيدروبيروكسيدات هو النواتج الاولية للاكسدة الذائبة وهي غير متطايرة وعديمة الطعم والرائحة ويمكن قياسها بواسطة قيمة البروكساید Reroxide nalul حيث يعطى مؤشر على تقديم عملية الاكسدة الذائبة . الهيدروبيروكسيدات غير مستقرة وتبدأ بالتحلل عند زيادة تركيزها واحد التفاعلات المحتملة هو تحللها الى حدود الالكوكسي alkoxy والهيدروكسيل

$$R_1 - CH_2 - R_2 \longrightarrow R_1 - CH - R_2 + OH^{\bullet}$$

$$\begin{array}{cc} | & | \\ OOH & O^{\bullet} \end{array}$$

وهناك عدة احتمالات لفاعلات اخرى لجذور الالكوكسي مثل:

$$R_1 - \underset{\underset{O^{\bullet}}{|}}{CH_2} - R_2 \longrightarrow R_1 - \underset{\underset{O}{||}}{CH_2} + R_2^{\bullet}$$

(aldehyde)

الجذر الحر الجديد $R_2^{\bullet}$ يبدأ سلسلة تفاعلات اخرى . اما الالديهايد فقد يتأكسد الى حامض او كحول مختزل .....الخ

جذر الالكوكسي + جزيئة دهن اخرى يكون كحول وجذر حراً

$$R_1 - \underset{\underset{O^{\bullet}}{|}}{CH} - R_2 + R_3H \qquad R_1 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} - R_2 + R_3^{\bullet}$$

(alcohol)

وقد تتاكسد جذر الالكوكسي بواسطة جذر حر اصرة مكوناً الكيتونات ويطلق على هذا التفاعل الانتهاء

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