المحاضرة الرابعة

المواد الدسمة

مقدمة

تعرف المواد الدسمة بأنها مركبات منحلة في المحلات العضوية وغير منحلة في المحلات المائية، مشتقّة من العضويات الحية، وتعتبر الحموض الدسمة وحدة البناء الأساسية في المواد الدسمة، والتي تملك الصيغة العامة التالية

$$CH_3(CH_2)_x - COOH$$

وهي عبارة عن سلسلة من الفحوم الهيدروجينية ووظيفة حمضية كربوكسيلية

الدسم بشكل عام هي عائلة من المركبات تضم:

1. ثلاثيات الغليسريد Triglycerides وتضم:
   - الدهون : Fat وهي لبيدات صلبة في درجة حرارة الغرفة(الزبدة، السمنة.)
   - الزيوت : Oils وهي لبيدات سائلة في درجة حرارة الغرفة.
2. فوسفوليبيدات. Phospholipids
3. ستيرولات. Sterols

تقسم المواد الدسمة إلى نوعين:

1. دسم صبونة (قابلة للتصبن) saponifiable والتي بدورها تضم نوعين:
   a) الدسم البسيطة: وتضم ثلاثية الغليسيريد والشموع.
   b) الدسم المعقدة: وتضم السفنغولييبيدات والفوسفولييبيدات.
2. دسم غير صبونة(غير قابلة للتصبن) unsaponifiable والتي تضم :
   a) الستيرولات (الكوليسترول)
   b) البروستاغلاندينات.

وظائف المواد الدسمة في الجسم:

- تدخل في بنية غشاء الخلية(الفوسفولبيدات.)
- لها دور في الحفاظ على درجة حرارة الجسم.
- تعد مصدراً للطاقة(كل 1 غ دسم يعطي 9 كيلو كالوري.)
- طليعة لبناء الهرمونات مثل الكوليسترول طليعة الهرمونات الستيروئيدية والفيتامين. D .

وظائف المواد الدسمة في الغذاء:

- ❖ تحمل الفيتامينات المنحلّة في الدسم والحموض الدسمة الأساسية(.هام)
- ❖ تعطي الإحساس بالشبع. satiety
- ❖ تسهم في الرائحة والنكهة(لذلك يكون طعام المشافي غير محبب الطعم لعدم احتوائه على دسم.).

مصادر المواد الدسمة الغذائية:

- ➢ الدسم الحيوانية :الحليب ومشتقاته(السمن-الزبدة)و اللحوم.
- ➢ الدسم النباتية :الزيوت النباتية، المكسرات، الحبوب، بعض أنواع الخضراوات والفواكه(الافوكادو).

تصنيف الحموض الدسمة:

تصنف الحموض الدسمة حسب:

1. حسب طول سلسلة الكربون إلى:

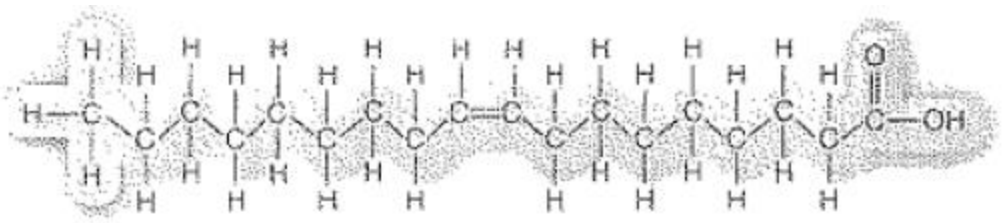
a) الحموض الدسمة قصيرة السلسلة short-chain هي حموض تحوي أقل من 6 ذرات كربون.
b) الحموض الدسمة متوسطة السلسلة medium-chain هي حموض تحوي ما بين 6 إلى10 ذرات كربون.
c) الحموض الدسمة طويلة السلسلة long-chain هي حموض تحوي 12 ذرة كربون وما فوق.

ملاحظة: غالباً الحموض الدسمة ضمن الغذاء يكون عدد الفحوم فيها زوجياً c6,c4 ...

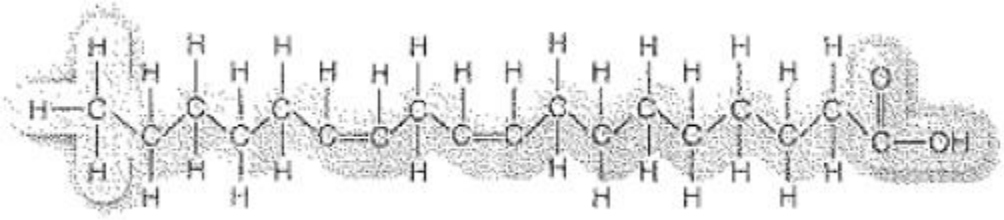
2. حسب درجة عدم الإشباعDegree of Unsaturation

a) الحموض الدسمة المشبعة:saturated : جميع الروابط كربون-كربون هي روابط أحادية.

b) الحموض الدسمة وحيدة عدم الإشباع(MUFA) MonoUnsaturated Fatty Acids
وهي حموض تمتلك رباط كربون – كربون مضاعف واحد ,مثال :حمض الزيت وزيت الزيتون.



c) الحموض الدسمة عديدة عدم الإشباع Fatty Acids PolyUnsaturated(PUFA)
وهي حموض تمتلك أكثر من رباط كربون – كربون مضاعف(رابطين مضاعفين أو أكثر)



3. <u>حسب مكان الرباط المضاعف</u>

إذا كان الرابط المضاعف قريب من النهاية COOH وتدعى النهاية دلتا Δ فيبقى الحمض الدسم على التسمية العادية، أما إذا كان أقرب للنهاية CH3 والتي تدعى النهاية أوميغا ω فيسمى الحمض الدسم بإضافة السابقة omega

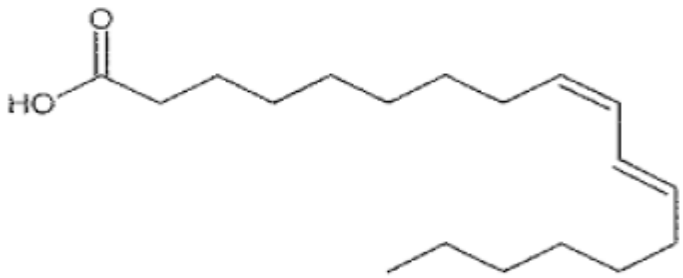
4. <u>حسب توضّع الهيدروجين بالنسبة للرابط المضاعف cis أوtrans :</u>

إذا كانت ذرتا الهيدروجين بنفس الاتجاه فالحمض مقرون cis ، وإذا كانت ذرتا الهيدروجين متعاكستين بالاتجاه فالحمض مفروق trans.

معظم الحموض الدسمة الطبيعية الموجودة في الغذاء تكون من النمط cis ، وحينما تكون الحموض الدسمة بالنمط cis تكون بشكل منحنٍ، أما إذا كانت من النمط trans كانت مستقيمة، لكن هذا لا ينفي وجود بعضها بالنمط trans بشكل طبيعي، هذه الحموض لا توجد إلا في الأغذية الحيوانية وعلى وجه الحصر(مشتقات الحليب)وهما حمضين:

1- حمض البوفينيك Bovinic acid، C18:2 :

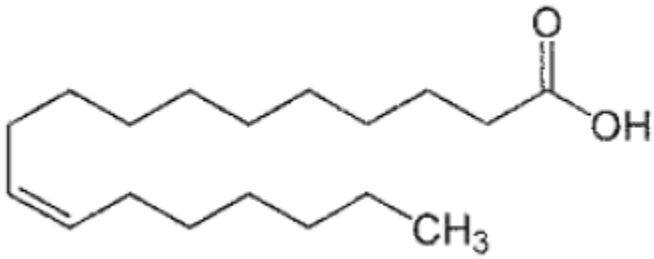
(ويدعى أيضاً حمض الرومينيك) Rumenic acid ، وهو حمض مفروق مماكب لحمض اللينوليك Linoleic acid، ولا يختلف عنه بالافتراق أو الاقتران فقط، بل بمواقع الروابط المضاعفة، فالروابط المضاعفة في حمض الرومينيك هي عند الموقعين 9 و 9) 11 هي cis أما 11 فهي trans ،(أما في حمض اللينوليك فهي عند الموقعين 9 و(12 وكلتاهما .) cis يرمز لحمض الرومينيك بـ CLA، أي حمض اللينولينيك المقترن . conjugated linoleic acid يعد حمض الرومينيك حمض دسم طبيعي جيد.



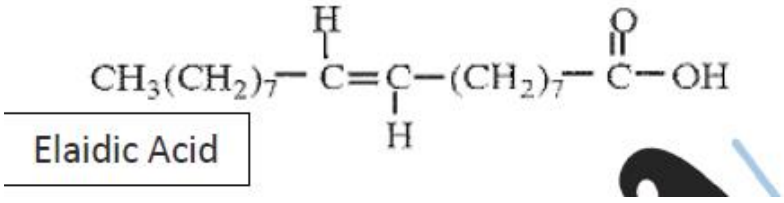
2- حمض الفاكسينيك: vaccenic acid

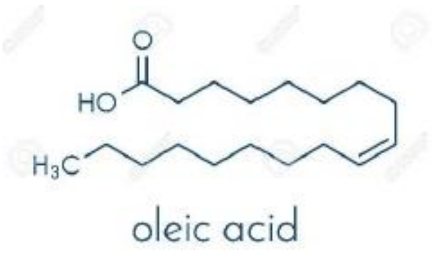
وهو من النمط C18:1 ، يقع الرابط المضاعف في هذا الحمض في الموقع رقم(11 العد دائماً يبدأ من COOH)، يكثر وجود حمض الفاكسينيك في منتجات الألبان dietary products وهو حمض دسم طبيعي جيد.

حيث وجد أن له ولحمض البوفينيك تأثيراً مضاداً للسرطان والأمراض القلبية الوعائية، وكلاهما يُصطنعان بعمليات هدرجة طبيعية تجري ضمن العضوية الحية.



من الحموض المفروقة أيضاً حمض الإيلاديك، وهو حمض 18:1C يمتلك رابطاً مضاعفاً عند الكربون رقم 9 ، ويعد مماكباً لحمض الزيت(حمض الزيت cis وحمض الإيلاديك trans) ويتشكل حمض الإيلاديك نتيجة عمليات الهدرجة(أي هو حمض صنعي غير طبيعي) وهو حمض دسم ضار.

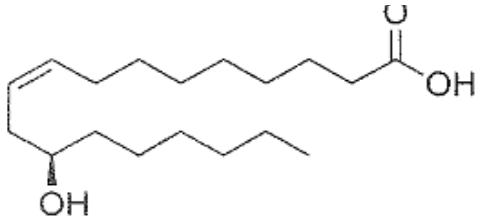




5. الحموض الدسمة الخاصة

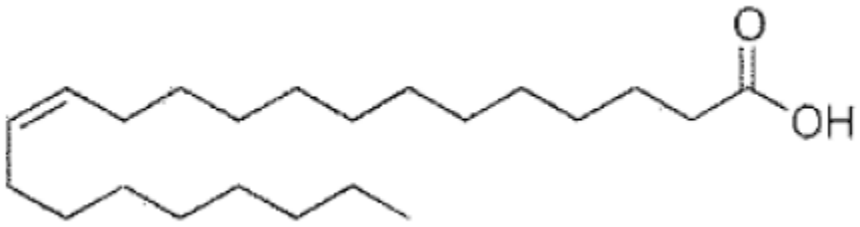
الحموض الدسمة الخاصة هي حموض تشذ عن القاعدة، حيث تمتلك وظائف إضافية لا تحتويها الحموض الدسمة العادية، من الأمثلة على ذلك:

1) حمض الريزينوليك Ricinoleic acid ، وهو حمض دسم يحتوي على وظيفة غولية. OH وهو حمض مميز لزيت الخروع:



2) حمض الستيركوليك Sterculic acid ،و حمض المالفيك:حمضان يمتلكان جسر بروبن (ولذا يُعدان حمضاً حلقياً)، وهما مميزين لزيت القطن الرخيص الذي يمكن أن يستخدم لغش زيت الزيتون.
3) حمض الإيروسيك Erucic acid22:1C ، وهو حمض ذو صيغة نظامية(لا يتميز بوظائف إضافية)، لكن ما يميزه هو أنه حمض دسم سام يتواجد بزيت بذور اللفت حيث يحوي هذا الزيت على حمض الإيروسيك بنسبة 50 %.

ملاحظة: صناعياً تجري المحاولة لعمل زيت لفت يكون فيه تركيز حمض الإيروسيك صفر بالمئة وهو ما يعرف بالسوق باسم زيت الكانولا واشتهرت به كندا ومن هنا جاء اسمهcanaoil .

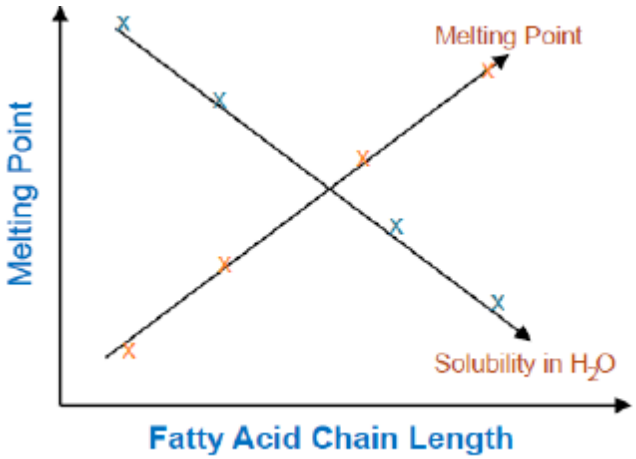


خصائص الحموض الدسمة:

- نقطة الانصهار والانحلالية في الماء:

تمتلك معظم الحموض الدسمة الموجودة في المواد الغذائية عدداً زوجياً من ذرات الكربون، ونلاحظ أنه كلما طالت سلسلة الحمض الدسم ارتفعت درجة انصهاره وانخفضت انحلاليته في الماء، وبالتالي فإن C18يمتلك درجة انصهار أعلى من C10 ، لكنّه يمتلك انحلالية أقل (لازدياد عدد الفحوم الأليفاتية غير المنحلة بالماء.)

نلاحظ من المخطط وجود تناسب طردي للانصهار مع طول السلسلة وتناسب عكسي مع الانحلالية .



لاحظ الجدول الآتي:
أن حمضاً دسماً ذا 16 كربوناً ينصهر في درجة حرارة 60، وأن حمضاً دسماً ذا 18 كربوناً ينصهر في درجة حرارة 70.

الحمض الدسم	درجة الانصهار .M.P	الانحلالية ملغ/100 في الماء
C4	-8	-
C6	-4	970
C8	16	75
C10	31	6
C12	44	0.55
C14	54	0.18
C16	63	0.08
C18	70	0.04

كلما ازداد عدد الروابط المضاعفة في الحمض الدسم انخفضت درجة انصاره،(علاقة عكسية)، ولذلك نجد أن السمن والزبدة يكونان في حالة صلبة، بينما نجد الزيوت في حالة سائلة .السبب في كونها سائلة هو احتواؤها حموضاً دسماً متعددة عدم الإشباع، أما السمنة والزبدة فهي دهون مشبعة تكون درجات انصهارها مرتفعة.
نلاحظ في الجدول الآتي : أن 18:0c الذي لا يمتلك أي رباط مضاعف ينصهر في 63 بينما c18:1 الذي يمتلك رباطاً مضاعفاً واحداً ينصهر في16 .

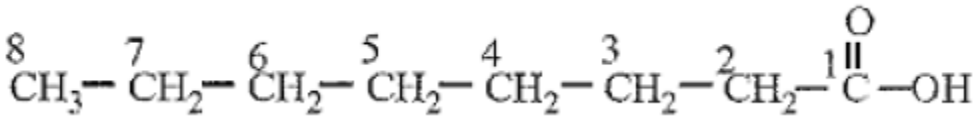
الحمض الدسم	درجة الانصهار M.P.	
16:0	60	
16:1	1	
18:0	63	**حمض الشحم**
18:1	16	**حمض الزيت**
18:2	-5	**لينوليك**
18:3	-11	**لينوليك**
20:0	75	
20:4	-50	

عند المقارنة بين C16:0 و C18:1 نتوقع أن C18 الذي يمتلك عدد فحوم أكبر من C16 يجب أن يمتلك درجة انصهار أعلى منه، لكننا نجد أنه ينصهر في درجة حرارة أقل بكثير منه، وذلك بسبب تأثير الرابط المضاعف على البنية(يتفكك بسهولة أكثر من الرابط الأحادي)، وبذلك نستنتج أن تأثير وجود الرباط المضاعف في خفض درجة الانصهار أكبر بكثير من تأثير ازدياد طول سلسلة الكربون لذلك عند المقارنة ننظر أولاً للروابط المضاعفة.

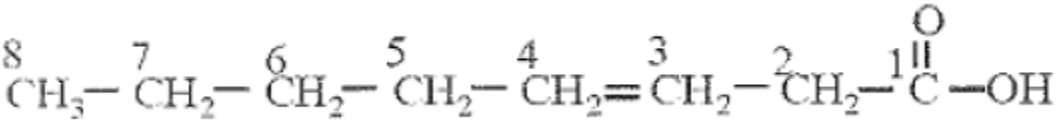
تسمية الحموض الدسمة:

وللتسمية عدة قواعد هي:

أولاً : نقوم بعد ذرات كربون الحمض الدسم حيث نبدأ العد من جهة المجموعة الحمضية، ونسمّي نوئيك »الحمض وفقاً لعدد الفحوم ونضيف إلى آخره اللاحقة noic– فإذا كان ذا ، 8 «فحوم وكل الروابط كربون-كربون أحادية دعوناه حمض الأوكتانوئيكOctanoic acid .



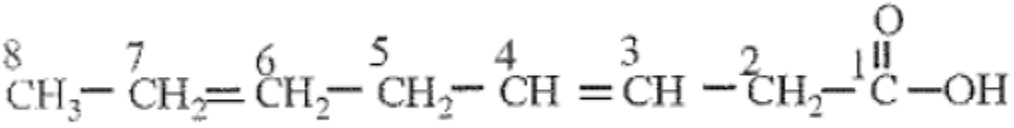
ثانياً: عند وجود رابط مضاعف نضع رقم الكربون الذي يوجد عنده هذا الرابط قبل اسم الحمض، ونبدّل ينوئيك » الألكان بألكِن، فنقول أوكتِن بدل من أوكتان ، وهذا بإضافة اللاحقة enoic– فإذا وجدنا ،« الرابط المضاعف عند الفحم 3 في سلسلة من 8 فحوم دعونا الحمض– 3 أوكتِنوئيك 3-Octenoic acid.



وإذا أردنا التفصيل في التسمية نضيف الحرف دلتا ورقم الرابطة المضاعفة بعده في دلالة إلى أرقام ذرات الكربون التي تقع عندها الروابط المضاعفة، فنكتب حمض – 3 أوكتنوئيك المبين على الشكل C8:1;3Δ

- يمكن الاستغناء عن الرمزΔ والاكتفاء برقم الرابط المضاعف.
- نكتب رقم الرابط المضاعف من جهة المجموعة الكربوكسيلية، ويحوز فحم هذه المجموعة الرقم 1.

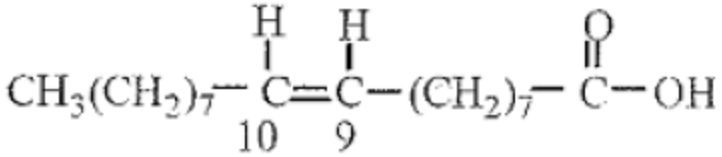
ثالثاً: إذا وجد رابطان مضاعفان في الحمض وضعنا قبل اللاحقة enoic– تسمية تدل على عدد هذه الروابط، فإذا احتوى الحمض 8 فحوم، ورابطين مضاعفين عند الفحمين 3 و 6 نسمي الحمض بإضافة di قبل اللاحقة ويكون – 6,3 أوكتادينوئيك، أو C8:2Δ3,6 .



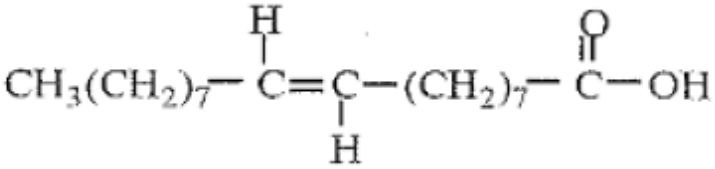
أمثلة:

- دوكوساهكسينوئيك: Docosahexenoic acid : حمض يحتوي 22 كربوناً و 6 روابط مضاعفة C22:6.
- إيكوسابنتينوئيك: eicosapentenoic acid : حمض يحتوي 20 كربوناً و 5 روابط مضاعفة C20:5.
- إيكوساتترابنوئيكeicosatetrenoic acid :حمض يحتوي 20 كربوناً و 4 روابط مضاعفة C20:4 .
- أوكتاديكانوئيكoctadecanoic acid :حمض يحتوي 18 كربوناً وكل روابطه أحادية C18:0 حمض الشحم سيتريك أسيد
- أوكتاديكينوئيكoctadecenoic acid :حمض يحتوي 18 كربوناً و رابط مضاعف واحد C18:1 وهو حمض الزيت أوليئيك أسيد
- أوكتاديكادينوئيكoctadecadienoic acid :حمض يحتوي 18 كربوناً ورابطتين مضاعفتين C18:2 لينوليك أسيد
- أوكتاديكاترينوئيكoctadecatrienoic acid :حمض يحتوي 18 كربوناً و 3 روابط مضاعفة C18:3 لينولينيك أسيد.

رابعاً: حينما يكون الحمض مقروناً نضيف إلى الاسم cis قبله، وحينما يكون مفروقاً نضيف trans إلى الاسم قبله، فمثلاً لدينا حمض مقرون 9 – أوكتاديكينوئيك(cis9 – octadecenoic acid وهو حمض الأوليئيك C18:1 – Oleic aci.



ولدينا حمض مفروق – 9 أوكتاديكينوئيك(Trans 9 – Octadecenoic Acid وهو حمض الإيلاديك Elaidic acid :)



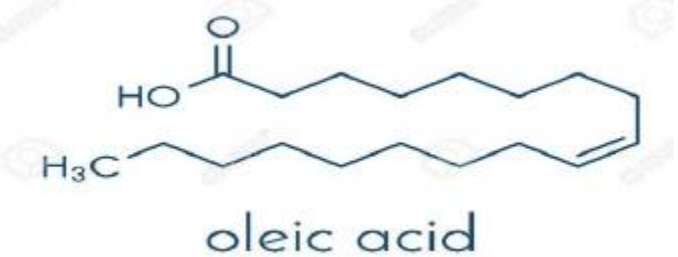
خامساً: يحمل الكربون رقم 2 التالي لكربون النهاية COOH– الرمز α ، ويليه الكربون الثالث الذي يحمل الرمز ß ، أما كربون مجموعة الميتيل الأخيرة فتحمل الرمز(ω أوميغا)، فحينما نبدأ الترقيم من ناحية المجموعة الكربوكسيلية(وهي التسمية النظامية)فإننا نستخدم الرمز Δ للإشارة إلى أرقام الروابط المضاعفة، أما إذا بدأنا الترقيم من ناحية النهاية الميتيلية(وهي تسمية من ناحية غذائية)فإننا نستخدم الرمز ω للإشارة إلى رقم الرابطة المضاعفة الأولى من جهتها.

ملاحظة:

- ❖ يستطيع الجسم تصنيع الحموض الدسمة التي تحمل روابط مضاعفة على ذرات كربون التسع الأولى بدءاً من COOH ، أما الحموض التي تحمل روابط مضاعفة بعد الذرة التاسعة فلا يستطيع تصنيعها وهنا نتكلم عن النهاية أوميغا، فمثلاً لا يستطيع الجسم تصنيع الرابطين المضاعفين 12 و 15في حمض ألفا – اللينولينيك.
- ❖ تدعى الحموض الدسمة التي تحتوي روابط مضاعفة لا يستطيع الجسم تصنيعها بالحموض الدسمة الأساسية Essential fatty acids ويجب على الإنسان أن يحصل عليها من الغذاء.

مثال رقم(: 1)

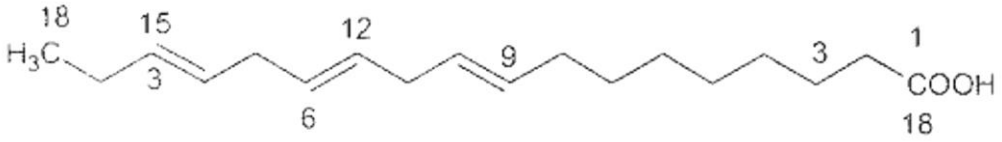
A. حمض الزيت oleic Acid C18:1 يقع الرابط المضاعف بالموقع 9 إذا بدأنا العدد من COOH فهو Δ 9 ويقع بالموقع 9 أيضاً إذا بدأنا العد من H3C فنقول أنه ω9 .



oleic acid

لا نعتبر حمض الزيت بأنه من الحموض الأساسية(أوميغا)لأن الجسم يستطيع تصنيعه

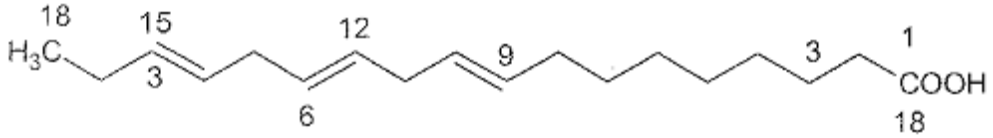
.B



يتألف الحمض السابق من 18 كربوناً و رابطين مضاعفين، فإذا بدأنا الترقيم من ناحيةCOOH– نسمي الحمض C18:2; 9,12 أو C18:2 Δ9,12 ، أو . 9,12 -Octadecadienoic acid نلاحظ أنه يملك رابطة مضاعفة بعد الكربون 9 لذلك هنا نستطيع إطلاق التسمية أوميغا ، أما إذا بدأنا الترقيم من جهة مجموعة الميتيل في نهاية السلسلة بإعطائها الرقم 1 فإننا نلاحظ أن أول رابط مضاعف يكون عند الكربون رقم 6 ، وبذلك ندعو الحمض . C18:2; ω6 نلاحظ أنه يمكننا الحصول على التسمية بصيغةω بعملية طرح آخر رقم يشير إلى الرابط المضاعف في الترقيمΔ من عدد فحوم الحمض، أي. 6 = 12 – 18

للحمض السابق تسمية شائعة هي حمض اللينوليك Linoleic acid ، وإذا أردنا التفصيل أكثر ندعوه all cis,9,12-octadecadienoic acid، أي جميع روابطه المضاعفة من النمط المقرون،(غالباً لا نضع Cis إلا إذا كان الحمض له مماكب آخر. trans).

.C



يتألف الحمض السابق من 18 كربوناً وثلاث روابطه مضاعفة، فإذا بدأنا الترقيم من COOH– نسمي

الحمض C18:3 Δ9,12,15 أو نكتب . 9,12,15-Octadecatrienoic acid أما إذا بدأنا الترقيم من جهة مجموعة الميتيل في نهاية السلسلة بإعطائها الرقم 1 فإننا نلاحظ أن أول رابط مضاعف يكون عند الكربون رقم3 ، وبذلك ندعو الحمض . C18:3; ω3 نستنتج التسمية بصيغة ω بطرح آخر رقم يشير إلى الرابط المضاعف في الصيغة Δ من عدد فحوم الحمض، أي. 3 = 15 – 18

للحمض السابق تسمية شائعة هي حمض ألفا – اللينولينيك Lenolenic acid-α ،ونرمز له ALA، وإذا أرادنا التفصيل أكثر ندعوه. all-cis-9, 12, 15-octadecatrienoic acid لاحظ أن الحمض يحمل ضمن اسمه trieonic .

D. ندعو حمض C20:4; 5,8,11,14 حمض 5,8,11,14-eicosatetraenoic acid أو ω6 ، ونجد أنه بطرح 14 من 20 - 14 = 6 نستنتج التسمية.6ω

لهذا الحمض تسمية شائعة هي حمض الأراشيدونيك الذي نحصل عليه من الفول السوداني. لاحظ أن الحمض يحمل ضمن اسمه. icotetraeno

E. ندعو حمض C20:5; 5, 8, 11, 14, 17 حمض all-cis5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acidأو 3ω

وله اسم شائع هو حمض التيمنودونيك timnodonic acid ، أو يرمز له ب. EPA لاحظ أنه يحمل ضمنه. pentaenoic

F. ندعوحمض C22:6;4,7,10,13,16,19 حمض all-cis4,7,10,13,16,19 docosahexaenoic acid، أو 3ω ، وله اسم شائع هو حمض السيرفونيك cervonic acid ،أو يرمز ب DHA نجده كثيراً على علب الحليب ،لاحظ أنه يحمل ضمنهhexaenoic ..

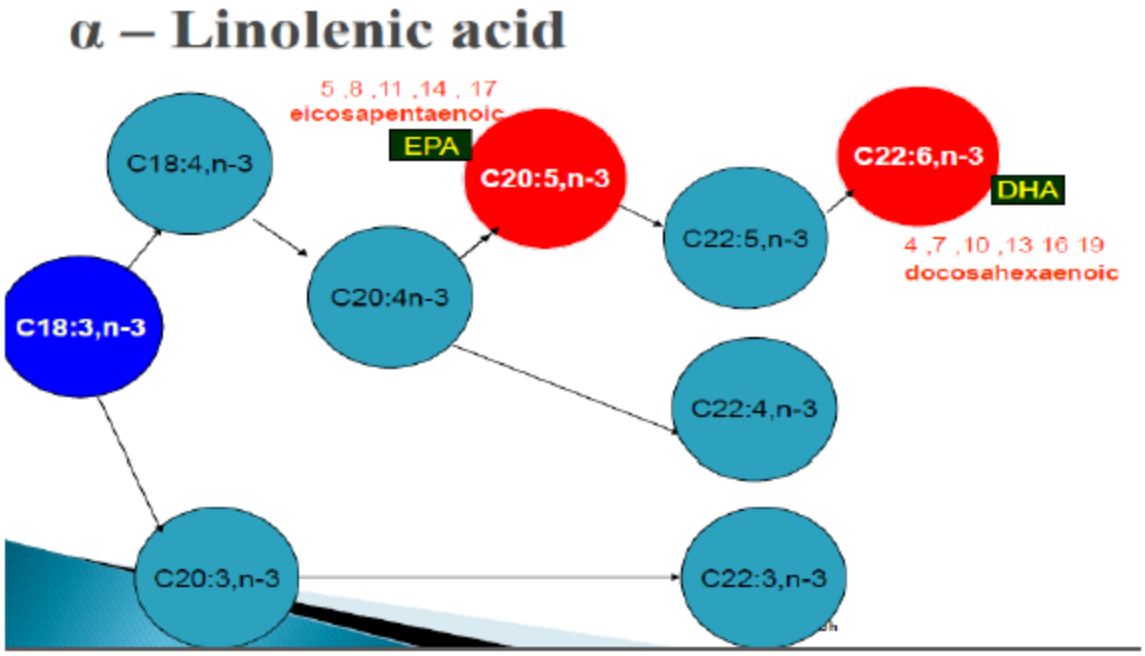
الحموض الدسمة الأساسية:

1. الحمض C 18:2وهو حمض اللينوليك Lenoleic acid وهو حمضω6 يحوي رابطين مضاعفين(عند 9 و 12)
2. الحمض C 18:3 وهو حمض ألفا – اللينولينيك Lenolenic acid وهو حمضω3 يحوي ثلاث روابط مضاعفة(عند 9 و 12 و 15).

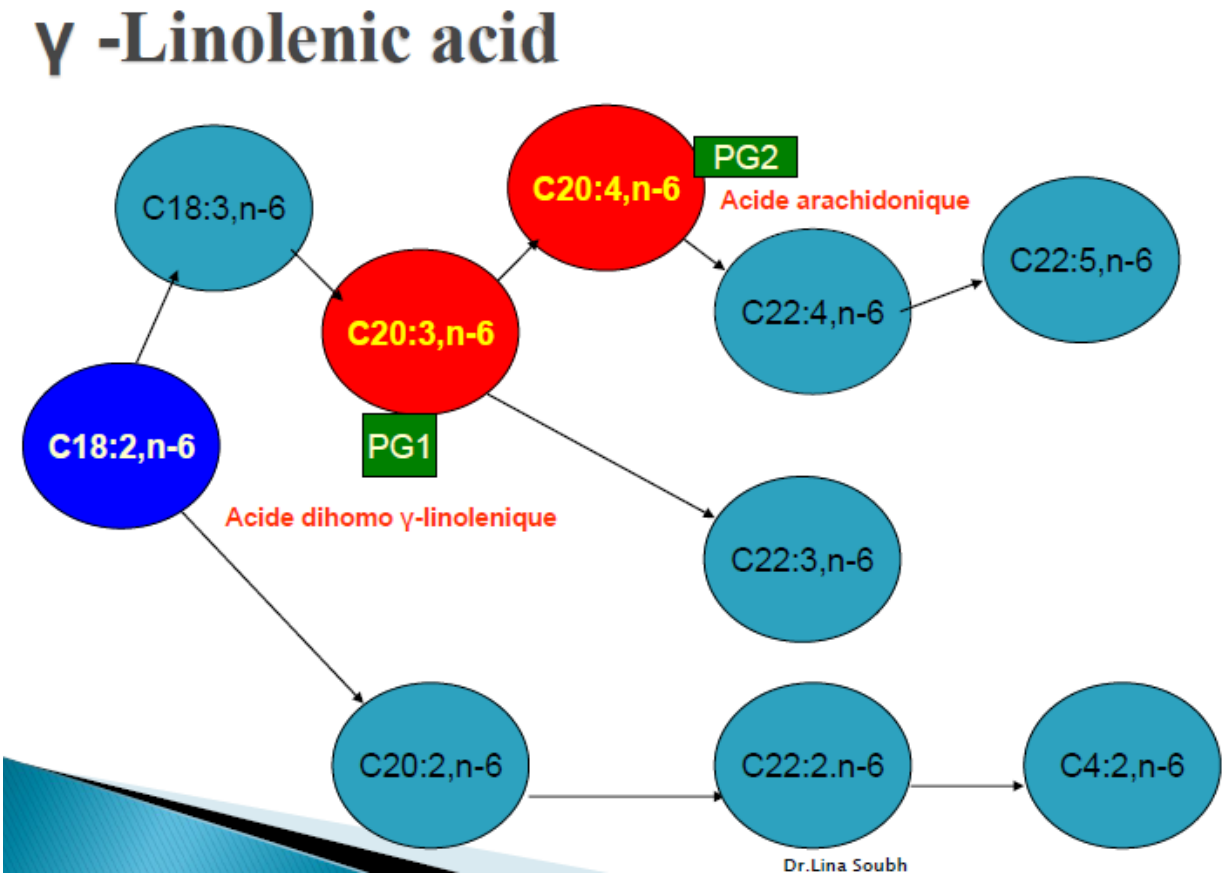
- يطرأ على هذين الحمضين الأساسيين في الجسم العديد من العمليات التي تتضمن:

a) إما زيادة في عدد الروابط المضاعفة.
b) أو زيادة في عدد الفحوم.

- نلاحظ مثلاً أن حمض ألفا – لينولينيك C18:3 تطرأ عليه في الجسم تلك العمليات مؤدية إلى إنتاج كل من EPA و DHA والتي تسمى الإيكوزانوئيدات(تحوي 20 فحم) ، ولذلك يعدّ حمض ألفا – اللينولينيك هو الأساسي فقط بين مجموعة الحموض.3ω



أما بالنسبة إلى حمض اللينوليك C18:2 وهوω6 فيطرأ عليه في الجسم مباشرة عملية إضافة رابط مضاعف ليعطي حمض غاما – لينولينيك C18:3 ، و تحدث زيادة الرابط المضاعف في الجسم من جهة المجموعة الكربوكسيلية قبل ذرة الكربون 9 حصرا فيبقى حمض غاما– لينولينيك حمض.ω6



لماذا يُعدّ هذان الحمضان أساسيين؟

لأنهما يشكّلان في الجسم طليعة لاصطناع البروستاغلاندينات والليكوترينات والترومبوكسان، وهي وسائط التهابية ذات أهمية حيوية، وبما أن جميع هذه المركبات تمتلك 20 ذرة كربون فهي تدعى الإيكوزانويدات.

مصادر الحموض الدسمة الأساسية

أشيع مصادر الحموض ω3 هي السمك وزيت السمك وأحياناً زيت بذر الكتان، وبشكل أقل في زيت فول الصويا، وزيت الجوز، ويجب تناول وجبتين من السمك أسبوعياً للحصول على حاجة الجسم من ω3.

أشيع مصادر الحموض ω6 فهي الزيوت النباتية كزيت الصويا والذرة وعباد الشمس وزيت الزيتون،

زيت السمسم، زيت القطن، لذلك يكون ω6 متوافر بالغذاء أكثر من ω3.

عوز الحموض الدسمة الأساسية

تتضمن الأعراض الكلاسيكية لعوز الحموض الدسمة الأساسية ما يلي:

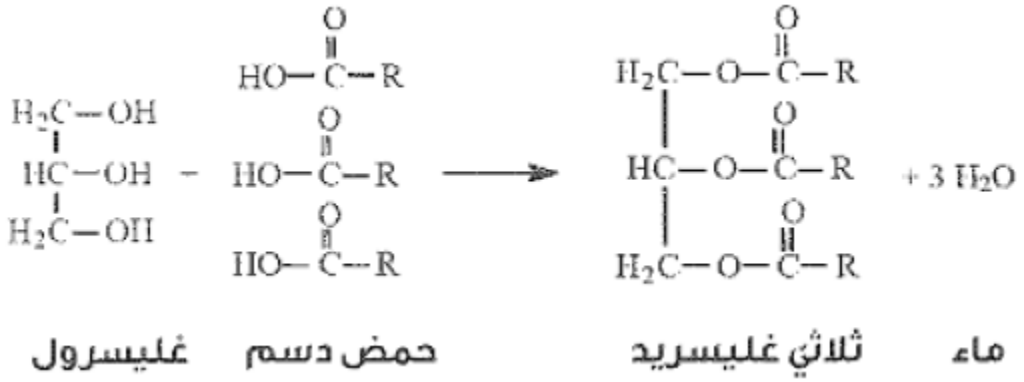
- اكتئاب– مشاكل قلبية.

- تأخر النمو.
- الفشل التناسلي ونقص الخصوبة.
- آفات الجلد.
- اضطرابات الكبد والكلية.
- المشاكل العصبية والبصرية اللوذعية(subtle أي الحاذقة الحادة-)اضطرابات رؤية.
- نقص في الذاكرة(لنقصω3).

وهكذا نكون تعرفنا بالتفصيل على الحمض الدسم ولكن لا تتواجد المادة الدسم بشكل أحماض دسمة إنما تتواجد بالأشكال التالية:

1. **ثلاثيات الغليسريد:**

وهي مركبات دسمة تتشكل عبر تفاعل أسترة.(تفاعل حمض مع غول لينتج استر وماء)، حيث أن الحمض في ثلاثيات الغليسريد هو الحمض الدسم و الغول هو الغليسرول، وهو مركّب يمتلك 3 مجموعات OH قادر على أسترة 3 حموض دسمة معه.



قد تكون الحموض الثلاثة متشابهة فيسمى ثلاثي زيتات الغليسرول، وقد تكون مختلفة، وبناء على هذا تختلف المادة الدسمة الناتجة.

2. **الشموع**:

هي إسترات لحموض دسمة طويلة السلسلة مع غول طويل السلسلة)بدلاً من الغليسرول في ثلاثيات الغليسريد.)

تكثر الشموع في قشور الفواكه، ولها عدّة أدوار مهمة:

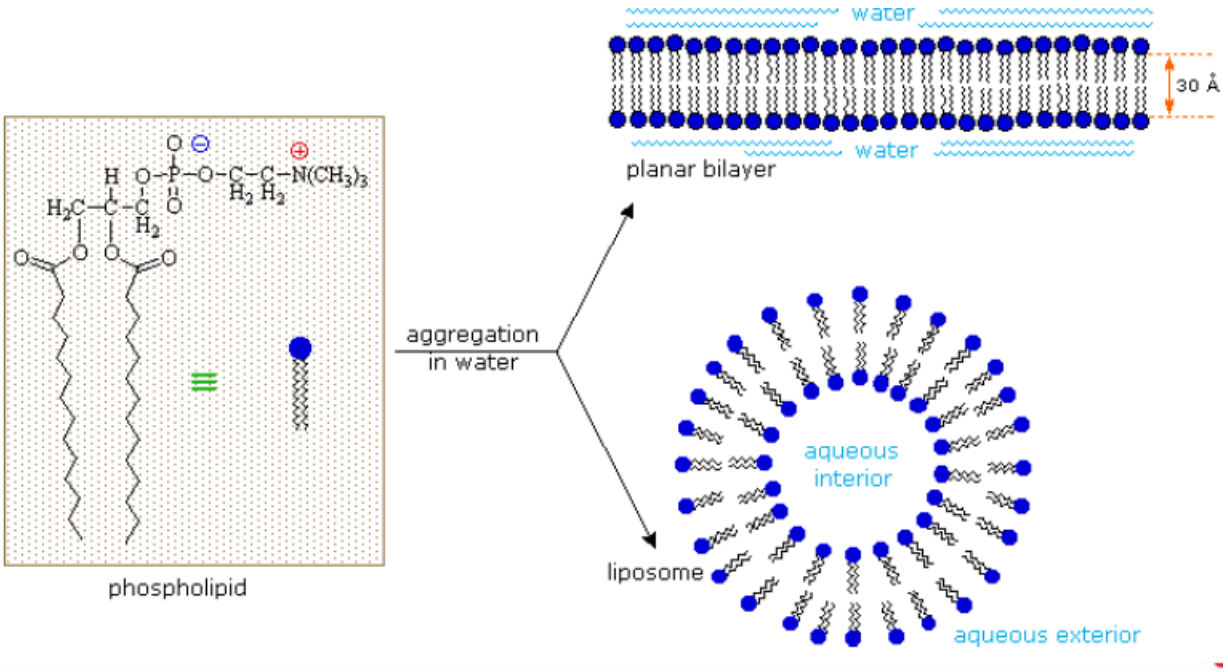
- تشكّل طبقة طبيعية على الفواكه والخضار بهدف الوقاية من الإصابات الحشرية والفطرية.
- يمكن أن تُضاف الشموع الصناعية في بعض الأحيان لتحسين المظهر وللوقاية.
- من أبرز أمثلة الشموع شمع العسل (Beeswax) بالميتات الميريسيل 1(myricyl palmitate-

وأبيض البال (Spermaceti)بالميتات السيتيل Cetyl palmitate-2.

3. الفوسفوليبيدات:

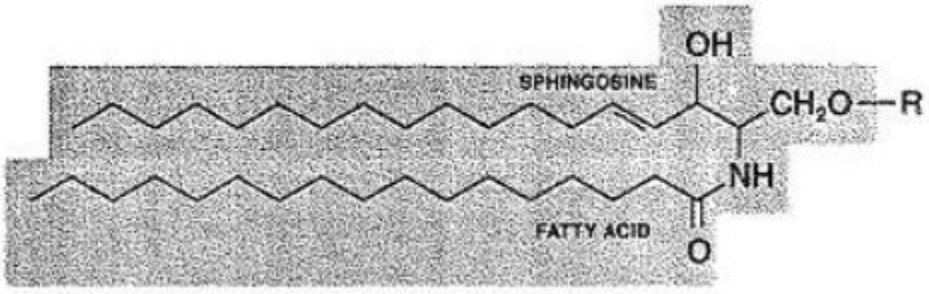
هي لبيدات تتألف من رأس محبّ للماء وذيل محب للدسم، تتألف من حمضين دسمين ومجموعة فوسفات تحتوي عنصر الفوسفور.

- تعتبر الفوسفولبيدات دسم معقّدة لاحتوائها مجموعة الفوسفات التي تعطي للمركب خصائص قطبية.
- تُعدّ مكوناً أساسياً في أغشية الخلايا.
- تعمل كمستحلبات emulsifiers ، فتسمح للدسم والماء بأن يمتزجا فتنتقل بين السائل المائي داخل الخلية وخارجها، حيث يتّجه القسم المحب للماء نحو الماء، والجزء المحب للدسم نحو الدسم فينخفض التوتر السطحي فيما بينهما، الأمر الذي يساعد على امتزاج الطورين.
- من اهم تطبيقاتها الليبوبروتينات وهي معقّدات جزيئية توجد في بلازما الدم، تحتوي نواة بروتينية (قطبية محبة للماء) محاطة بطبقتين الأولى من الفوسفوليبد (عامل فعال على السطح) والثانية من ثلاثيات الغليسريد(TAGs غير قطبية كارهة للماء)، مثال HDL :و. LDL
- من أشهر أمثلة الفوسفولبيدات :الليسيتين lecithin ، وهو المركب في البيض الذي يسمح باستحلاب المايونيز، يستخدم الليسيتين كمستحلب في الأغذية كالمارغرين والشوكولا وتتبيلات السلطات.
- من أهم مصادر الفوسفولبيدات مُحّ البيض(الصفار Yolk)، فول الصويا soybeans ، الفول السوداني peanuts والكبد.



4. السفنغوليبيدات

هي استرات لحمض طويل السلسلة مع غول طويل السلسلة(كالشموع) لكن الغول يتميز باحتوائه على مجموعة أمين(الكحولات الأمينية)مثل السفينغوزين**sphingosin .**



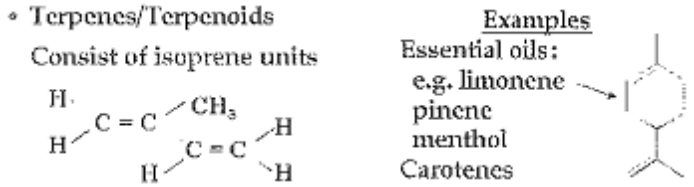
يكثر وجود السفينغولبيدات في النسج الدماغية، ونظراً لاحتوائها على وظيفة أمينية فهي تعتبر دسماً معقّدة.

5. الدسم غير الصبونة:

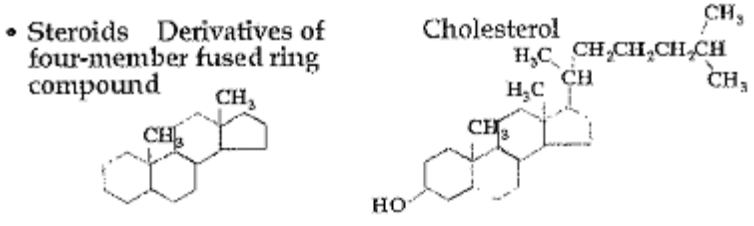
نواة الدسم غير الصبونة ليست الغليسرول، وهي لا تمتلك وظيفة إستريّة ولذلك تكون غير قابلة للتصبّن.

- تضم الدسم غير الصبونة:

1. بعض الزيوت الأساسية العطرية التي تحتوي التيربينات Terpenes أو التيربينوئيدات Terpenoidsالتي تتألف من وحدات الإيزوبرين ، من أمثلة هذه الزيوت الأساسية: الليمونين Limoneneوالبينين Pinene والمينتولMenthol والكاروتينات .Carotenes.



2. الستيروئيدات :وهي مشتقات لأربع حلقات عطرية مندمجة، ومن أهم أمثلتها الكوليسترول.



يوجد الكوليسترول في الأغذية الحيوانية فقط ولا يوجد في النباتية(الستيروئيدات الموجودة في الأغذية النباتية هي الستيرولات)، وأهم مصادره البيض والحليب واللحوم، و الكولسترول في الجسم طليعة لكل من:

- الهرمونات الجنسية الذكرية والأنثوية.
- الحموض الصفراوية.
- الفيتامين. D
- القشرانيات السكرية الكظرية.

معايرة الدسم

تعتمد الطرائق التحليلية للدسم عموماً على استخلاص الدسم من الطعام باستخدام محل عضوي ووزنه بتبخير المُحل، أما FDA فتهتم بطريقة تستند إلى حساب كمية الحموض الدسمة في 100 غ من الطعام.

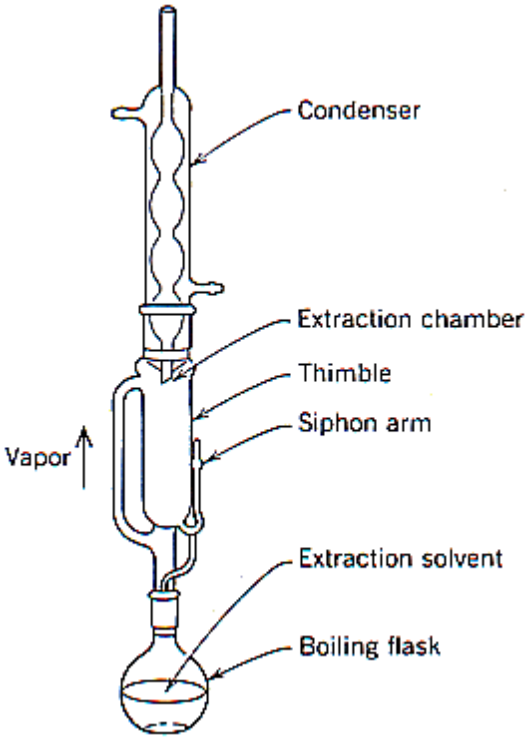
عموماً، لا بد من محل لاستخلاص الدسم، وتتضمن الصفات المثلى لهذا المحل كلاً مما يلي:

- أن يمتلك قوة كبيرة على حل الدسم.
- أن يمتلك قوة ضعيفة على حل المركّبات غير الدسمة.
- أن يتبخر evaporate بسهولة، لذلك نستخدم الإيتر بكثرة.
- أن يمتلك نقطة غليان منخفضة.
- ألا يكون قابلاً للاشتعال flammable ولا قابلاً للانفجار. explosive
- ألا يكون ساماً.
- أن يكون رخيصاً.

1. طريقة استخلاص سوكسليت SOXHLET Extraction

يوضع المحلّ في الحوجلة(في الأسفل)، وتوصل إلى جهاز سوكسليت soxhlet extractor مع مبرّد، وتوضع العينة في حجرة خاصة بها(ضمن الخط المنقط)تدعى الكشتبان thimble وهي قطعة من ورق الترشيح القاسي.

- عند رفع درجة الحرارة يتبخر المحل ويصعد في العروة الجانبية (على اليسار)فيبرد بفضل المبرد(المكثف) ليعود ويتساقط على العينة ساحباً معه الدسم وعائداً إلى الحوجلة مرة أخرى وهكذا.
- يدعى هذا الاستخلاص استخلاصاً مستمر، فمثلاً لو كان المحل هو الإيتر عديم اللون عندما يصبح لونه أصفر نتوقع أنه استخلص المادة الدسمة.
- بعد انتهاء الاستخلاص يزال المحلّ ويبخّر بالمبخر الدوار فتبقى المادة الدسمة وحدها فنقوم بوزنها.
- مشكلة هذه الطريقة استهلاكها للوقت حيث تستغرق حوالي 6 ساعات تقريباً.



2. طريقة روز غوتليب

كثيراً ما تستخدم طريقة روز غوتليب Roose Gottlieb method لمعايرة الدسم في الألبان والحليب والجبنة والخبز والمعكرونة(الباستا.)

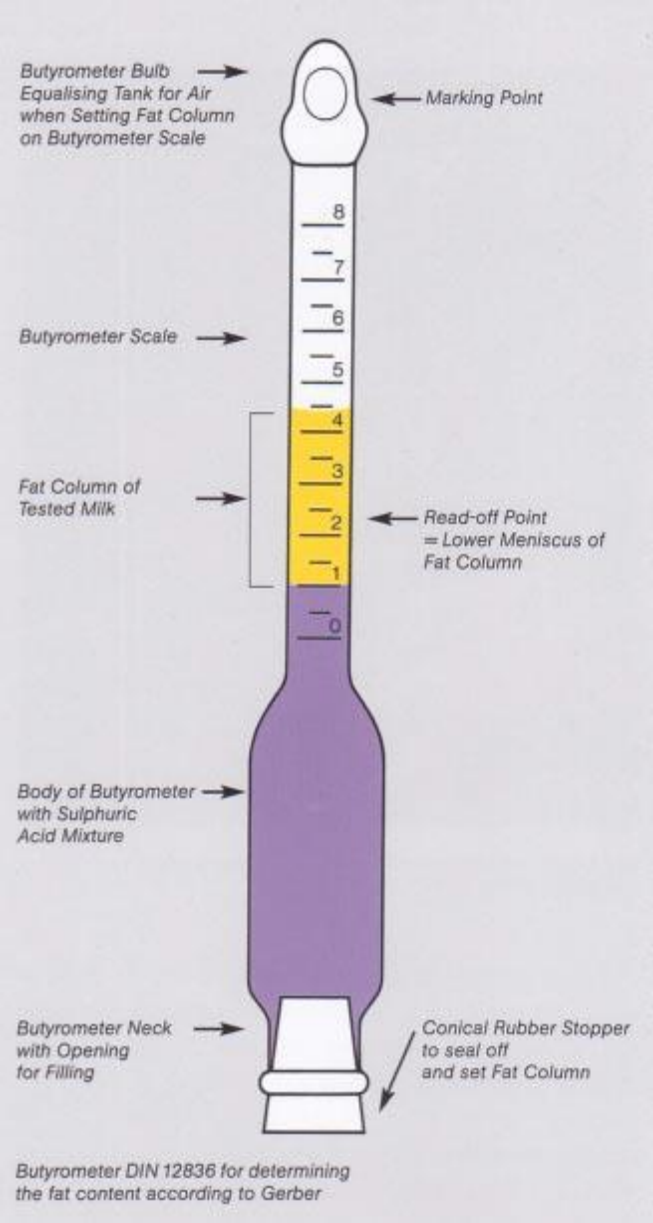
- يضاف في هذه الطريقة هيدروكسيد النشادر، لأن الدسم غالباً ما تكون على شكل قطيرات محاطة بغلاف بروتيني مما يصعب استخلاصها، ولذلك يقوم النشادر بحل(تمسيخ)طبقة البروتينات المحيطة بقطيرة الدسم وتمسيخها مما يتيح استخلاصها.
- كما يضاف الإيتانول لتسهيل وصول الإيتر لقطيرة المادة الدسمة(حيث يحطّم هلامة الدسم)، ويتم الاستخلاص بمزيج من الإيتر وإيتر البترول الذي يخفف من خطر الاستحلاب ، ثم يتم فصل الطورين(المائي و العضوي)و نجمع الإيتر، ويعاد الأمر مرتين.
- نبخر الإيتر و نقوم بوزن المادة الدسمة.

3. طريقة جيربر

تستخدم بشكل حصري للحليب والآيس كريم والكريمة والقشطة.

- لا تعتمد هذه الطريقة على الوزن، وتُجرى في وعاء خاص يدعى دورق جيربر، حيث توضع العينة فيه ويضاف حمض الكبريت لهضم البروتين المحيط بقطيرات الدسم، ويضاف الغول الإيزوأميلي الذي يمنع تفحّم charring العينة)السكاكر الموجودة في الحليب(ويولّد الحرارة ويحرر الدسم.

- تُسخن العينة وتثقل في مثفلة خاصة تدعى مثفلة جيربر لتحريض تشكّل طبقتين منفصلتين، حيث تهبط البروتينات التي هُضمت إلى الأسفل، وتبقى الدسم في الأعلى(بالعنق المدرج)و نقرأ حجم الدسم لذلك هذه الطريقة تعتبر حجمية.



Butyrometer DIN 12836 for determining the fat content according to Gerber

تساعد الطرق السابقة في معرفة مقدار الدسم(كمية) لكنها لا تمكّن من معرفة نوعها(لا نوعية)

لمعرفة أنماط الدسم الموجودة في المادة تستخدم طرائق عديدة، أهمها:

1. الكروماتوغرافيا الغازية:

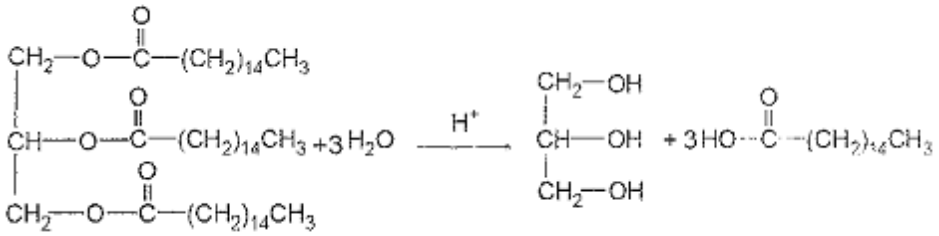
لا بد من تحويل الأحماض الدسمة إلى إسترات ميتيلية GC ولكي نتمكن من المعايرة باستخدام (أي تحويلها لشكل طيار (بعد تصبينها)، و نقوم بحقن حموض دسمة عيارية(جاهزة التحضير) في الجهاز لتعطي عند التحري قمماً وزمن الاحتباس الخاص بكل منها.

ثم تحقن العينة ويلاحظ ظهور القمم وأزمنة الاحتباس الخاصة بها ثم تقارن مع القمم المعيارية فيُعرف تركيب الدسم، وبحساب المساحة تحت المنحني نستطيع حساب التركيز.

2.حلمهة الدسم

يعطي تفاعل الغول والحمض إستراً وماء، وبحلمهة هذا الإستر نحصل مجدداً على الغول والحمض، ونعلم أن المادة الدسمة هي إما أن تكون ثلاثيات الغليسريد أو فوسفوليبيدات أو شموع أو سفينغوليبدات وهي جميعاً عبارة عن استرات تتفكك بالحلمهة إلى حموض دسمة وغول (غليسرول أو غول آخر.)

تتطلب الحلمهة عاملاً محفزاً، ويكون إما حمضاً أو إنزيماً(كالليباز)أو بتأثير بخار الماء أثناء الطبخ



يوجد إنزيم الليباز بشكل طبيعي في الجسم كما يوجد أيضاً في المادة الغذائية نفسها، ويتم تحريض فعله بالحرارة، لذلك عند تخزين الزيت في مكان مرتفع الحرارة ينشط إنزيم الليباز وتتحلمه ثلاثيات الغليسريد فيه معطية حموضاً دسمة، فنقول إن الزيت قد ازدادت حموضته، ولذلك نهتم بمعايرة حموضة الزيت للاستدلال على قدم الزيت وشروط تخزينه.

تكون حموضة الزيت المعصور مباشرة(البكر)تساوي الصفر، لترتفع في ظروف التخزين السيئ (الرطوبة العالية)، فيصبح زيتاً من النوع الثاني، ثم الثالث، وهكذا تنخفض جودة الزيت كلما ارتفعت حموضته.

لأنها تتطلب أن تكون حموضة الزيت ، يستخدم الزيت منخفض الجودة في صنع مرتفعة قليلاً، ولذلك لا يصلح الزيت عالي الجودة لصنعها، كما نستخدم الزيت القديم في صناعة الصابون.

الخصائص الفيزيائية للمواد الدسمة

1. اللون:

يتراوح لون المادة الدسمة بين الأصفر إلى البرتقالي إلى الأحمر، وإما أن نحدد الخواص الحسية بالنظر أو أن نقيس اللون بجهاز مقياس الطيف الضوئي، حيث يؤخذ الامتصاص عند أطوال الأمواج معينة وتضرب النتائج بعوامل التصحيح.

كما تختلف ألوان الزيوت باختلاف أنواعها حيث يكون لون زيت بذر النخيل ضارباً إلى الأحمر، ويكون لون زيت القطن أحمر غامقاً، أما زيت الزيتون فيكون أصفر اللون.

2. درجة الانصهار:

لكل مادة درجة انصهار مميزة لها و إما بطريقة الأنبوب الشعري، حيث نضع المادة الدسمة في أسفل الأنبوب ثم نعرضه للحرارة حتى ذوبان المادة الدسمة وإعطائها محلولاً رائقاً، تدعى هذه اللحظة النقطة الصافية. clear point ، أو بتعريض المادة الدسمة الصلبة لحرارة مباشرة ومراقبة أول قطرة ذائبة منها والتي تسمى درجة انصهار السقوط slip melting point

3. نقطة التدخين:

هي درجة الحرارة التي يبدأ فيها الزيت فيها بإطلاق دخان، وكلما كانت درجة تدخين المادة الدسمة أعلى كانت أجود، وكلما كانت أقل كانت المادة الدسمة أقلّ جودة، وكلّما استعمل الزيت مراراً وتكراراً انخفضت درجة تدخينه

4. نقطة التوهج:

هي درجة الحرارة التي يبدأ عندها ظهور وميض على سطح المادة الدسمة، ولكل زيت نقطة يخفض كل من التلوث بالحموض الدسمة الحرّة وبقايا المحلاّت درجة التوهج.

5. منسب الدسم الصلبة:

منسب الدسم الصلبة هو النسبة المئوية لحجم الدهون الصلبة إلى فرق الحجم عند تحولها من صلب إلى سائل.

$$SFI\% = \frac{\text{fat solid volume}}{\text{volume between upper and lower line}}$$

لهذه القيمة أهمية كبيرة في التصنيع، فهي تشير إلى قابلية المادة الدسمة للتهلّم.

6. قرينة الانكسار:

كلما ازداد عدد الروابط المضاعفة في المادة الدسمة ازدادت قرينة الانكسار ، يملك زيت الصويا قرينة انكسار عالية لأنه يحوي كثيراً من الروابط المضاعفة.

قرائن المواد الدسمة

1. قرينة الحموضة Acid Value(AV)

وتكون قرينة الحموضة هي عدد ميليغرامات البوتاسKOH اللازمة لتعديل الحموض الدسمة الحرة في 1 غ من الدسم.

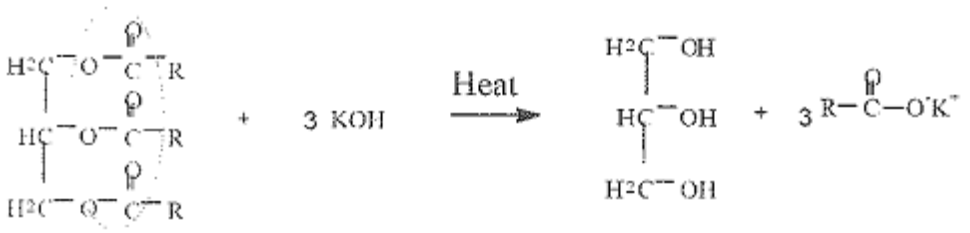
$$RCOOH + KOH \rightarrow ROO\text{-}K+ + H2O$$

$$AV = \frac{\text{ml of KOH} \times N \times 56}{\text{وزن العينة}} = \text{mg of KOH}$$

لا تفرّق هذه القرينة بين نوع دسم وآخر، لكن يستفاد منها في معرفة مقدار الحموض الدسمة الناتجة عن عمليات الحلمهة، كلما كان الزيت قديماً(سوء الخزين، نشاط عالي لأنزيم الليباز)كانت وبالتالي فهي تدل على جودة المادة الدسمة.

2. قرينة التصبن Saponification value

وتكون قرينة التصبّن هي عدد ميليغرامات البوتاس اللازمة لتصبين 1 غ من الدسم.



التصبّن هو حلمهة المواد الدسمة باستخدام القلوي(NaOH أوKOH حصراً) بدلاً من الماء، فحينما تتصبّن ثلاثيات الغليسريد فإنها تعطي غولاً هو الغليسرول بالإضافة إلى ملح الحمض الدسم(بدلاً من الحمض نفسه) وهو الصابون.

إذا تمعنا في صيغة الصابون فإننا نجده يتألف من سلسلة فحوم هيدروجينية طويلة تمتلك خواص التي تمتلك خواص قطبية، وهذا الأمر يعطي المركب قدرة استحلابية +COO-K غير قطبية، والنهاية فيرتبط الطرف اللاقطبي بالمادة الدسمة والطرف القطبي بالماء ، وهو الأمر الذي يجعل الصابون يتمتع بخصائصه المنظفة.

يفيد حساب قرينة التصبّن في معرفة نوع المادة الدسمة طول سلسلة الحمض الدسم وكشف الغش.

- كلّما كانت قرينة التصبّن صغيرة كانت سلسلة الحمض الدسم أطول، والعكس بالعكس، والسبب في ذلك قادم من تعريف قرينة التصبّن نفسه، فقرينة التصبن هي عدد ملليغرامات البوتاس اللازمة لتصبين 1 غ من المادة الدسمة، فإذا كانت الحموض طويلة السلسلة شغلت حيزاً أكبر لها ضمن الـ 1 غ فتحتاج مقداراً أقل من البوتاس لتصبينها، وبذلك تكون قرينة التصبّن منخفضة، وإذا كانت الحموض قصيرة السلسلة شغلت حيزاً أقل لها ضمن ال 1 غ فتحتاج مقداراً أكبر من البوتاس لتصبينها.

3. قرينة اليود Iodine value

هي عدد غرامات اليود اللازمة للتثبت على الروابط المضاعفة في 100 غ من المادة الدسمة وبالتالي فهي تعبر عن عدم الإشباع، بناء على هذا، كلما ازداد عدد الروابط المضاعفة في المادة الدسمة ارتفعت قرينة اليود، والعكس صحيح، ولهذا نجد أن قرينة اليود للزيوت تكون أعلى منها للسمن والزبدة، حيث تكون دسم السمن والزبدة مشبعة، بينما تكون دسم الزيوت غير مشبعة.

إذا قارنا بين زيت الزيتون وزيت الكتان تكون القرنية للكتان أكبر لاحتوائه على روابط مشبعة أكثر من زيت الزيتون.

تفيد قرينة اليود في معرفة غش المادة الدسمة، فلكل مادة قرينة يود محددة لها، على سبيل المثال تكون قرينة اليود لزيت الزيتون قريبة بين 81-82 ، فإذا غُش بمادة أخرى تمتلك قرينة يود أعلى(كزيت القطن)فإن ذلك سيؤدي إلى أن تكون قيمة قرينة اليود أعلى عموما، أما إذا غش بزيت جوز الهند تكون قرينة اليود أقل وبذلك نكون قد استطعنا كشف الغش من خلال حساب قرينة اليود.

الحموض	عدد الروابط المضاعفة	قيمة قرينة اليود
حمض البالميتوليك	١	95
حمض الأوليك	١	٨٦
حمض اللينوليك	٢	173
حمض اللينولينيك	٣	261
حمض الأراشيدونيك	٤	320

لاحظ أن حمض الأوليك يمتلك رابطاً مضاعفاً واحداً وأن قرينة اليود له تساوي 86 ، في حين أن .حمض اللينولينيك يمتلك 3 روابط مضاعفة فتكون قيمة قرينة اليود له أعلى، وتساوي261

4. قرينة رايشر مايسل:

هي عدد الميللترات من الصود اللازمة لتعديل الحموض الدسمة الطيارة المنحلّة الناتجة عن استخلاص 5 غ من المادة الدسمة. هذه الحموض هي الحموض C 4و C .6 الحموض الدسمة الطيارة المنحلة هي الحموض القطبية قصيرة السلسلة، وأهم المواد الغذائية المحتوية على الحموض قصيرة السلسلة الزبدة، إذ تحوي حمض الزبدة الذي ينسب إليها، والذي يدعى حمض البوتيريكC4 ، وهو أقصر الحموض الدسمة، ولذلك تكون هذه القرينة مميزة للزبدة.

تبلغ قرينة رايشر مايسل للزبدة 30 - 28 وهي أعلى ما يمكن(قد تكون 33 – 30 في الزبدة الفاخرة)، فإذا قسناها لزبدة أو سمن ووجدنا أنها منخفضة دلّ هذا على أن الزبدة مغشوشة لأن الحموض الدسمة قصيرة السلسلة الطيارة لا توجد إلا فيها.

5. قرينة بولنسك

هي عدد الميللترات من الصود اللازمة لتعديل الحموض الدسمة الطيارة غير المنحلة الناتجة عن استخلاص 5 غ من المادة الدسمة. هذه الحموض هي الحموض C8 وC12 ، التي تدعى حمض الكابريليك وحمض اللوريك على التتالي، وهي حموض تميّز زيت جوز الهند وزيت النخيل وتسمى الحموض الغارية نسبة لنبات الغار.

إذا جرى غشّ مادة دسمة بزيت جوز الهند أو زيت النخيل ارتفعت قرينة بولينيسك لها.

قد ترتفع قرينة بولينسك قليلاً إذا كان الحيوان قد تغذّى على أوراق الغار، والسبب في ذلك هو ارتفاع نسبة حمض اللوريك(حمض الغار)فيه.

لاحظ قرائن بعض المواد الدسمة

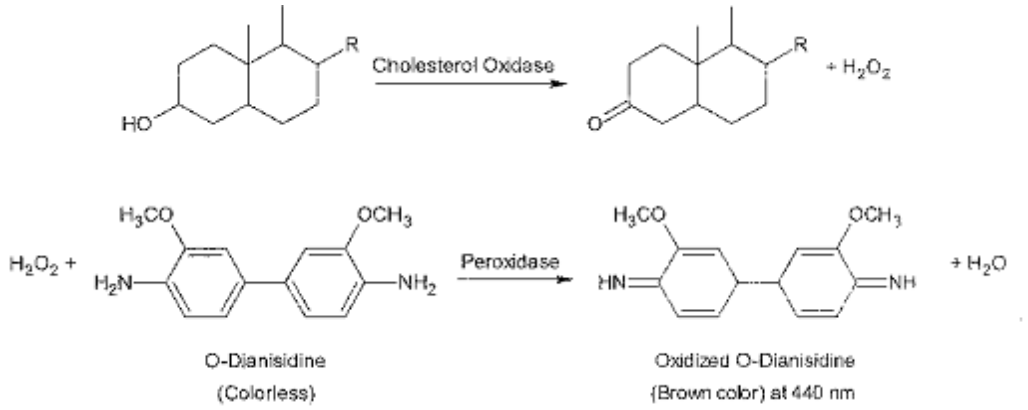
المادة الدسمة	قرينة رايشر مايسل	قرينة بولينسك	قرينة اليود
الزبد الصافي	٢٨-٣٣	١-٤	٢٨-٤٥
زبد جوز الهند	٧-٨	١٢-١٤	٨-٩
المارغارين	٠،٥-٤،٥	٠،٢-٠,٩	٥٢-٦١
الزيوت النباتية	٠،٥-١،٥	٠،٤-٠,٥	٨٢-١٦٠

تبلغ قرينة رايشر مايسل للزبد الصافي 33 – 28 ، وقرينة بولينسك له 4 – 1 ، فإذا تم غش الزبدة العادية بزبد جوز الهند أدى هذا إلى ارتفاع قيمة قرينة بولينسك وانخفاض قيمة قرينة رايشر مايسل لها.

تبلغ قيمة قرينة بولينسك زبد جوز الهند وبذر النخيل(14 – 12 مرتفعة)، بالنسبة إلى جميع الزيوت النباتية الأخرى كزيت الزيتون وغيره تكون كلتا القرينتين السابقتين منخفضتين معاً .فإذا تم غش الزبدة العادية بالمارغارين أدى ذلك إلى انخفاض كل منهما معاً.

معايرة الكوليسترول:

تشبه معايرة الكوليسترول معايرة الغلوكوز في المبدأ(طريقة أنزيمية)، ففي حين أننا أضفنا الغلوكوز أوكسيداز في معايرة الغلوكوز فإننا نضيف الكولسترول أوكسيداز في معايرة الكولسترول لدينا)- OH (يحولها هذا الأنزيم الى وضيفة كيتونية ويتشكل الماء الأوكسجينيH2O2



يتفاعل الماء الأوكسجيني مع أورتو–الديانيزيدين الغير ملون معطياً الشكل المؤكسد الملون منه، ونقيس شدة اللون بالسبيكتروفوتومتر حيث تزداد شدة اللون بازدياد تركيز H2O2 أي بازدياد تركيز الكوليسترول.

<u>غش الزيوت:</u>

يمكن تحرّي غش الزيوت عبر:

A. حساب القرائن السابقة.
B. حساب الخصائص الفيزيائية التي تحدّثنا عنها.
C. بما أن كل زيت يحوي مركباً خاصاً به، فيمكن كشف الغش عن طريق تحرّي وجود هذا المركب.

وأكثر الزيوت غشّاً هو زيت الزيتون (أكثر ما يغش به هو زيت القطن)، وكان في السابق يغش بزيت السمسم ولكنه غالي الثمن اليوم.

- يحوي زيت السمسم مادتي السيزامينول و السيزامول وهو مركّب فينولي يحوي وظيفة OH ، و يمكن الكشف عنه بتفاعل يدعى تفاعل بودوان. Boudouin الذي ينطوي على إضافة الحمض) (HClإلى السكروز ليتشكل مركب فورفورالي يتحد مع السيزامول معطياً معقّداً أحمر اللون . وبالتالي بمجرد ظهور اللون الأحمر فإن هذا يدل على وجود زيت السمسم.
- يحوي زيت القطن الحموض الدسمة الحلقية التي تمتلك جسر بروبن :كحمض الستيروكوليك وحمض المالفيك، وهما مميزان لزيت القطن، وبإضافة كاشف يدعى كاشف هالفن الذي يحوي زهر الكبريت فإن الكبريت يشكّل مع هذين المركّبين لوناً أحمر يشير إلى وجود زيت القطن.
- يمكن أن يغش زيت الزيتون أيضاً بزيت البارافين(عادة زيت البارافين عند تواجده بزيت الزيتون يكون نتيجة تلوث الآلات المستخدمة لتحضير زيت الزيتون بزيت البارافين.)، وهو زيت معدني غير قابل للتصبن، للكشف عنه نأتي بزيت الزيتون ونضع له قرص بوتاس ونضعه على الغاز فيتصبن

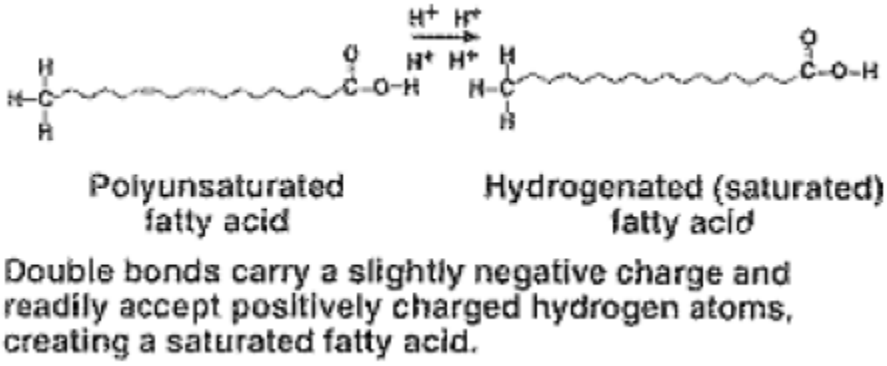
أي تشكل أملاح الحمض الدسم التي تنحل بوجود الماء والمفترض عند إضافة الماء تشكل محلول رائق، فإذا احتوى على زيت البارافين يظهر لدينا عكر(نتيجة عدم تصبنه) وبالتالي نكشف الغش به.

تقسية الزيوت

هي عملية تحويلها من شكلها السائل إلى شكلها الصلب، حيث إن الشكل الصلب مرغوب أكثر في الطبخ كالسمن والزبدة، ولكنهما غاليا الثمن، لذلك وجدت مساع لتقسية الزيت وجعل قوامه كالسمن والزبدة ولتقسية الزيوت ثلاثة طرق هي:

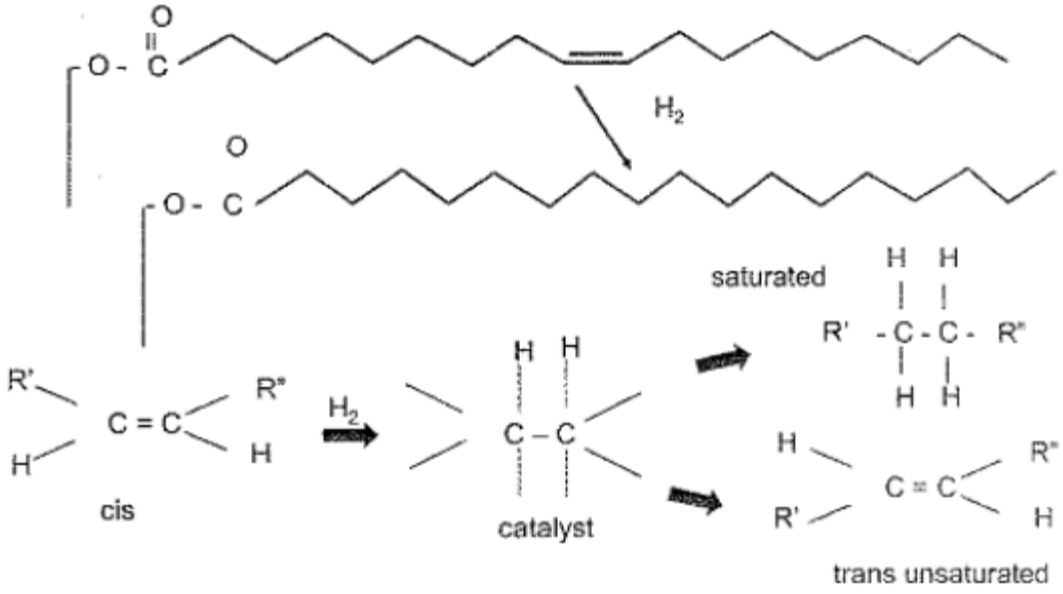
1. **الهدرجةHydrogenation**

وتعد إحدى طرق تقسية الزيوت عبر إشباع الروابط المضاعفة، حيث وجدنا أن الحموض الدسمة ذات الروابط الأحادية(المشبعة)تكون درجات انصهارها مرتفعة، والعكس بالعكس، لذلك فإن هدرجة الروابط المضاعفة(إشباعها)يرفع من درجة انصهار الزيت ويجعله ذا قوام صلب،(نحصل على السمن النباتي والزبدة النباتية).



تتم عملية الهدرجة Hydrogenation بإخضاع الدسم إلى الهيدروجين والحرارة والضغط بالإضافة إلى وسيط(البالاديوم أو النيكل .)تتحول الروابط المضاعفة بفضل هذه العملية إلى روابط أحادية(مشبعة)، محوّلة القوام من سائل إلى صلب.

لا يتم إشباع جميع الروابط المضاعفة لأن ذلك يجعل القوام شمعياً، إنما يتم إشباع عدد معين من الروابط المضاعفة حتى الوصول إلى قوام صلب ينصهر في درجة الحرارة 40 تقريباً أي مماثلة للسمنة و الزبدة.



- مزايا عملية الهدرجة:

- الحصول على قوام صلب انطلاقاً من قوام سائل.
- الحصول على مادة دسمة فترة حفظها أطول، لأن الروابط المضاعفة فيها أقل، إذ إنه كلّما كان عدد الروابط المضاعفة أكثر كانت المادة أكثر عرضة للأكسدة.

- مساوئ عملية الهدرجة:

- يتشكل أثناء عملية الهدرجة بعض الحموض الدسمة من النمط trans ، وقد بيّنا أن الحموض الدسمة الصنعية من النمط trans تكون مسؤولة عن الأمراض القلبية الوعائية بزيادتها مستويات LDL في الجسم، لذا يوصى في السمن المهدرج بألا يزيد محتوى الحموض الدسمة من النمط trans في مادة غذائية عن%. 0.2 .
- قد يبقى لدينا بقايا من الوسيط(النيكل والبالاديوم)بالسمنة والتي تحدث آثار سمية.
- الحموض الدسمة الأساسية أوميغا 3 وأوميغا 6 هي حموض ذات روابط مضاعفة، وبالتالي فإن عملية الهدرجة تؤدي إلى فقدانها، وبالتالي فقدان القيمة التغذوية للمادة الدسمة.

كيف يمكننا مراقبة عملية الهدرجة؟

1. يمكننا مراقبة عملية الهدرجة من خلال قرينة اليود، فبما أن قرينة اليود تشير إلى عدد الروابط المضاعفة فإنه كلما انخفضت قرينة اليود عنى ذلك هدرجة أكثر.
2. لكن أكثر ما يستخدم في المعامل هو قياس قرينة الانكسار، حيث يتم من خلالها مراقبة درجة الهدرجة المطلوب الوصول إليها، ونتذكر أن قرينة الانكسار ترتفع حينما يكون عدد الروابط المضاعفة كبيراً، والعكس بالعكس.
3. كما تمكن مراقبة عملية الهدرجة من خلال مراقبة الوسيط، وهو النيكل، حيث يعطي النيكل مع كاشف دي ميتيل غليوكسيم معقداً ملوناً يقاس بالسبيكتروفوتومتر.
4. كما تمكن مراقبة الهدرجة بمراقبة الحموض من النمط trans ومراقبة تحول الروابط المضاعفة إلى أحادية ، حيث يتم كشفها بالكروماتوغرافيا الغازية.

2. الأسترة الداخليةInteresterification

يمكننا تقسية الزيوت النباتية و الحصول على سمن نباتي)مارغارين) margarine ذي قوام صلب ومن دون إجراء عملية الهدرجة من خلال الأسترة الداخلية وهي عملية إعادة ترتيب لمجموعات الأسيل على ثلاثيات الغليسريد (إسترات من الغليسرول مع ثلاث حموض دسمة)، وتتم كما يلي:

لنفرض ثلاثي غليسريد C18:1 فيكون قوام هذا الإستر سائل لأن الحمض C18:1 سائل لاحتوائه رابطاً مضاعفاً. نرمز ل C18:1 بـ.O ، ولنفرض ثلاثي غليسريد C16:0 فيكون قوام هذا الإستر صلب لأن الحمض C16:0 مشبع. نرمز ل C16:0 بـ P.

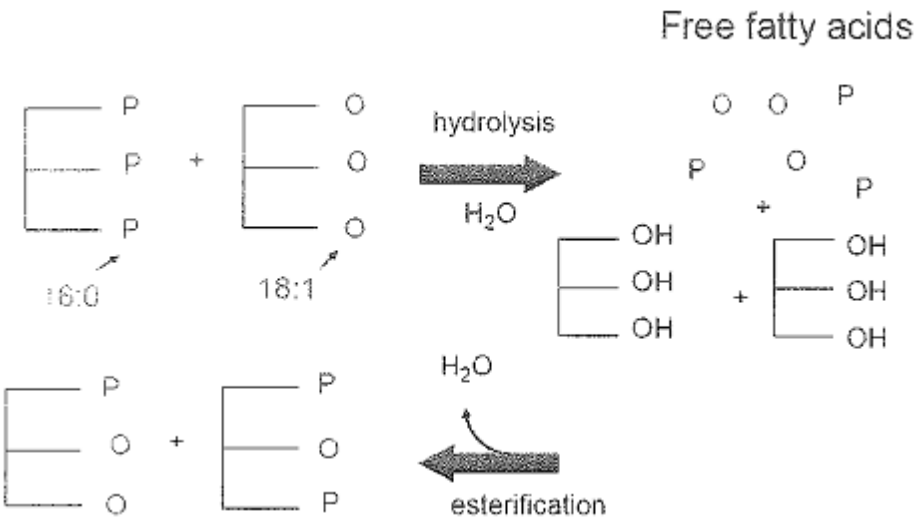
إذا قمنا بمزج الإسترين السابقين معاً ثم طبّقنا تفاعل حلمهة بإضافة الماء فإن جميع الإسترات السابقة ستعطي غليسرولاً وحموضاً دسمة حرة P و. O

بإمكاننا إجراء عملية أسترة جديدة مع إخضاع التفاعل لشروط محددة بحيث يكون موجهاً لإعطاء إسترات جديدة تمتلك خليطاً من الحموض P و O ، ليكون قوامه بين الصلب(العائد إلى P)والسائل(العائد إلى O).

نحصل بموجب هذه العملية على خصائص تغذوية وفيزيائية معدّلة للمادة الدسمة وهي أكثر تكلفة من عملية الهدرجة العادية لذلك في حال كان سعر السمنة رخيص تكون مهدرجة.

محاسن الأسترة الداخلية

:لا نحصل على الحموض trans ولا نخسر الحموض أوميغا.



3. التبلور التجزيئي(التجزئة:)

يكون أكثر حموض زيت بذور النخيل حموض دسمة مشبعة، وهو يتألف من قسمين:

- القسم الأول صلب يدعى الستيارين stearin يحوي الحمض. C16:0:
- القسم الآخر سائل يدعى الأوليين olein يحوي الحمض C18:1 ، قوام هذا المزيج صلب تقريباً.

إذا سخّنا المزيج السابق حتى انصهار المادة الدسمة ثم بردنا رويداً رويداً فإن الستيارين يتجمد أولاً،وبالتالي يمكنك تمييز جزء سائل هو الأوليين C18:1 وجزء صلب هو الستيارين C16:0

يمكن فصل هذين الجزئين عن بعضهما عند هذه اللحظة، حيث يكون الأوليين سائلاً خالصاً، والستيارين صلباً خالصاً.

إذا أعدنا مزج المكونين السابقين ولكن بنسب محددة أمكننا الوصول إلى الصلابة المرغوبة للمادة الدسمة . مجمل الخطوات السابقة يدعى عملية التبلور الجزيئيfractional crystallization

معالجة الدسم

1. تحضير زيت الزيتون

عند عصر الزيتون، فإن العصرة الأولى تعطينا زيت الزيتون البكر الممتاز extra virgin olive oil ، وتكون حموضته صفر أو 0.1 % ولا تتجاوز 0.8 % ، بالعصرة الثانية نحصل على virgin olive oil حيث تكون درجة حموضته أعلى قليلاً إلى حد 2 % ، وعند عصره مرة ثالثة نحصل على الزيت العادي Ordinary olive oilبحموضة تصل إلى 3 % الذي قد يحتوي على بقايا أصبغة أو آثار مبيدات حشرية أو صموغ أو حموضة، ويمكن التخلص من هذه الشوائب بعملية التكرير Refining والتي تعرف بأنها عملية

إزالة المكوّنات غير المرغوبة(من صموغ وألدهيدات وكيتونات وليبوبروتينات وليسيتين)من المادة الدسمة وتتم هذه العملية بعدة مراحل هي:

a) عملية استعدال (Neutralization (أي تعديل حموضته المرتفعة)بإضافة قلوي، وبإضافة القلوي يتصبّن الحمض الدسم في الزيوت، وبغسل الصوابين في الماء فإنها تنحل فيه، ليتبقى الزيت خالي الحموضة وحده.

b) إزالة صموغ Degumming بإضافة مادة حمضية.

c) تزال الأصبغة بعملية التبييض(قصر اللون Bleaching)قد تضاف سيليكات الألمنيوم فنتخلص من الأصبغة.

d) تُزال الروائح غير المرغوبة بعملية التقطير(أو تدعى عملية إزالة الروائح Deodorizing ،كما في زيت جوز الهند وزيت النخيل.

بإجراء العمليات السابقة نحصل على ما يدعى الزيت المكرر المبيض مزال الرائحة Refined, bleached and deodorized (RBD) oilوله جودة و قيمة غذائية أقل من الزيت البكر ولكنه قابل للاستخدام.

كما تجري إزالة المواد السامة من الزيت، مثل مادة الغوسيبول Gossypol ، توجد هذه المادة في زيت القطن ويتم التخلّص منها بعملية التكرير، ولكن لا نفقد حمض الستيروكوليك ولا حمض المالفيك المفيدين.

يكون زيت الزيتون المكرر خال من الحموضة بسبب عملية التكرير .كما يمكن خلط زيت الزيتون المكرر مع زيت الزيتون البكر وتكون حموضته قرابة%. 1 ، لا يصلح الزيت الذي تزيد درجة حموضته عن 3.3 %.

أهم مكونات زيت الزيتون هي الحموض الدسمة وحيدة عدم الإشباع أي حمض الزيت18:1C ويشكل 73% ، أما الحموض الدسمة المشبعة فتشكل % 14 والحموض الدسمة متعددة عدم الإشباع% 11 ، كما يحوي مادة تميزه وهي السكوالين، بالإضافة إلى مركّبات فينولية مضادة للأكسدة

2. <u>القلي العميق</u> <u>أي القلي بكمية كبيرة من الزيت</u>

تخضع المادة الغذائية لتغيرات كبيرة عندما تتعرض للقلي العميق deep frying ، ونعدد منها:

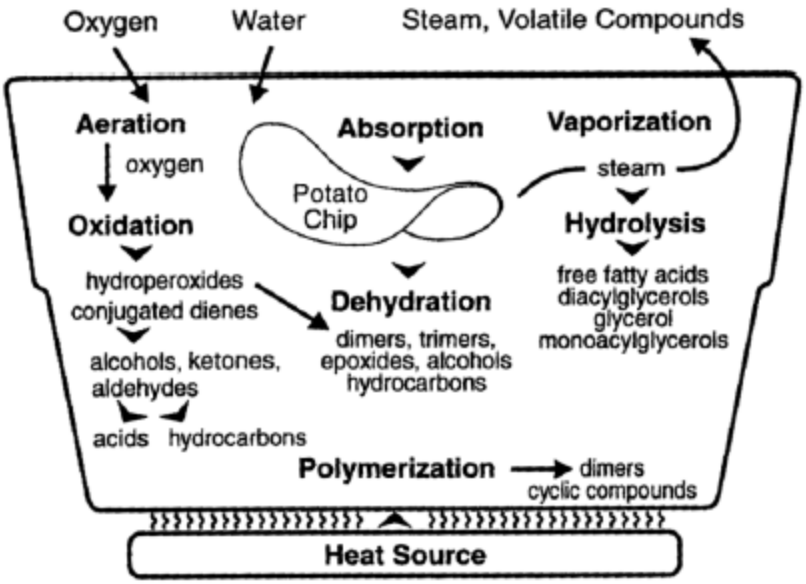
- عند رفع درجة الحرارة أثناء القلي فإن ماء المادة الغذائية يتبخر، ويبدأ بخار الماء بمعونة الحرارة بتفاعل حلمهة الدسم الموجودة فيها، مما يعني تحرر الحموض الدسمة منها أي ارتفعت حموضة الزيت.
- مع رفع درجة الحرارة والتماس مع الأوكسجين تنشط عملية الأكسدة بشكل فعّال جداً، فتتشكل الجذور الحرة والألدهيدات السامة، وتستمر هذه العملية حتى يشكل بخار ماء المادة الغذائية غمامة

فوق المادة الغذائية التي تُقلى، تقلّل هذه الغمامة من تماس الدسم مع الأوكسجين فتقل الاكسدة. فإذاً تكون الأكسدة أنشط ما يمكن في بداية القلي.

- يمكن أثناء عملية القلي أن تتشكل حموض دسمة من النمط trans .
- إذا كانت المادة المقلية مادة تحتوي دسماً فإن عملية القلي تسبب خروج الدسم منها إلى زيت القلي مما يؤدي إلى تغيّر خواص الزيت، فتنخفض نقطة تدخينه، ويصبح بعد القلي به مرتين أوثلاثاً غير صالح للقلي.
- تنخفض نقطة التوهج، وترتفع حموضة الزيت ويصبح لون الزيت داكناً بسبب تخرّب الأصبغة وتأكسدها، مثل أصبغة البيتا – كاروتين.
- تزداد لزوجة الزيت باستمرار عملية القلي، فنتيجة عمليات الأكسدة المستمرة يمكن أن تتشكل جذور حرة تتجمع بشكل متماثرات(تشاهد بشكل طبقة صفراء على حافة وعاء القلي، ويصعب كشطها أثناء التنظيف) هذه المتماثرات مسرطنة.
- يمكن أن تنشأ عن هذه المتماثرات أثناء القلي مثنويات dimers ومثاليث trimmers قطبية تمتلك مجموعة OH . تشكّل مجموعات الهيدروكسيل رغوة تلعب دور عامل فاعل على السطح.

نتيجة ارتفاع قطبية الزيت نلاحظ ارتفاع ثابتة العزل عند قياسها عبر سعة المكثف وتنقص قرينة اليود نتيجة لإشباع الروابط المضاعفة كما نخسر الحموض أوميغا أيضاً نتيجة للإشباع .

- التفاعلات التي تحدث في القلي العميق هي الحلمهة والأكسدة والبلمرة والتحلل بالحرارة Pyrolysis
- كما تتشكل عن القلي حموض مشبعة وحموض غير مشبعة (cis و trans) وحموض هيدروكسي، كما تتشكل هيدروكربونات مشبعة وغير مشبعة، وأغوال، وألدهيدات
- مشبعة وغير مشبعة، وكيتونات وإسترات



.

*كيف نحدد صلاحية زيت القلي؟

a) يصبح الزيت لزجاً ويثخن، ويتغير لونه لتخرب أصبغته وتزداد كثافته

b) ترتفع قرينة الحموضة، تزداد قرينة البيروكسيد في البداية لتعود وتنخفض

c) تزداد ثابتة العزل الكهربائي نتيجة تشكل المركبات القطبية .

d) تزداد الناقلية الكهربائية للزيت .

e) ينقص التوتر السطحي للزيت وتتشكل الرغوة.

f) تنخفض قرينة الانكسار بسبب تأكسد الحموض الدسمة ذات الروابط المضاعفة إلى حموض دسمة مشبعة.

g) تنخفض قرينة اليود. .

h) في درجات الحرارة العالية قد يتدرك الغليسرول مشكلاً الأكروليئين، وهو سبب إدماع العيون حينما يتدخن الزيت، وهو مركب مسرطن.

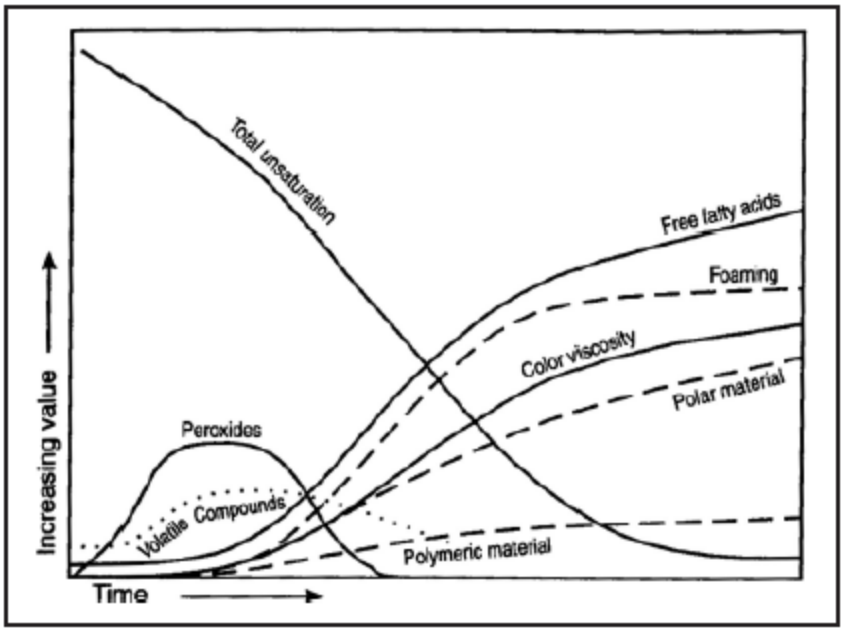


Figure 1 – Physical and chemical changes of oil during deep-fat frying

لمعرفة صلاحية زيت القلي:

- نقيس القرائن :الحموضة ، قرينة اليود، ثابتة العزل.
- الفحوص الحسية :اللون اللزوجة، مركبات الرغوة.
- الكشف عن الحموض trans ، أو الكشف عن الأكرولئين السام.

ملاحظات:

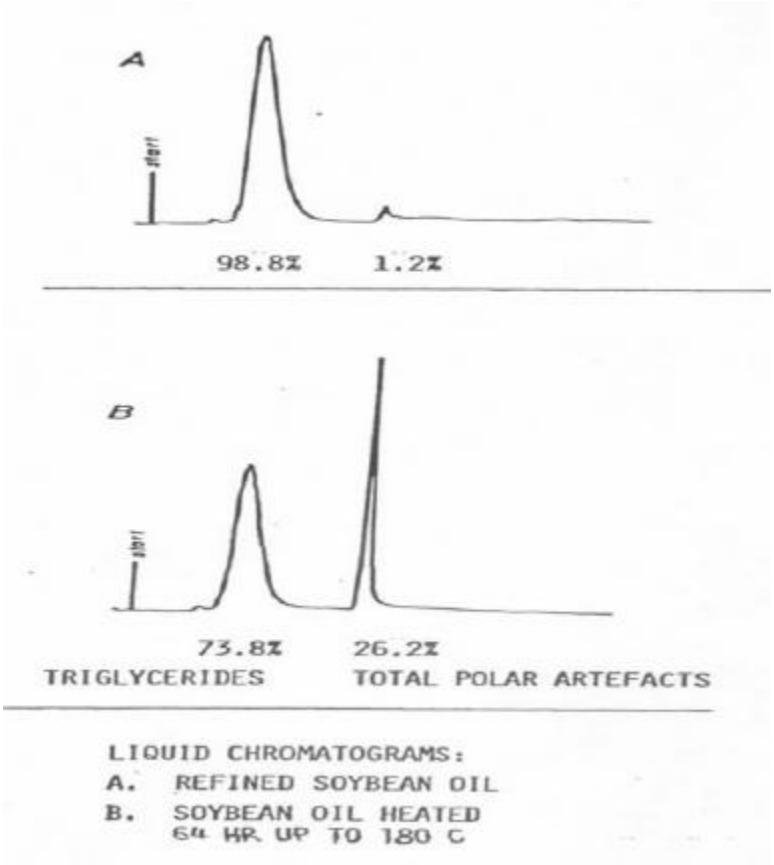
- لا تفيد زيادة الزيت على الزيت للتخلص من الصفات السيئة التي يكتسبها أثناء القلي العميق، ولا بد من تغييره كله عقب مرتين أو ثلاث من القلي.
- تنحفض نقطة التدخين والتي يجب ألا تنقص عن 200 ، وإذا انخفضت عن ذلك اعتبُر الزيت غير صالح للقلي.

حساب مقدار المركبات القطبية Hydroxyl number

إذا وضعنا هلامة السيليس على عمود تفريق لوني ومررنا عليه زيت القلي وأضفنا إيتر البترول والإيتر فإنها سوف يستخلصان إليهما المركبات غير القطبية، وتُدمص المركبات القطبية فقط، ثم نحسب فرق الوزن.

يجب ألا تتجاوز نسبة المركبات القطبية في زيت القلي 20 %، وإذا تخطّت هذه النسبة اعتبر الزيت غير صالح للقلي.

يوضح الشكل مخططاً لكروماتوغرافيا سائلة لزيت القلي. المخطط A للزيت قبل القلي. المخطط B للزيت بعد القلي.



نلاحظ ظهور قمة جديدة لمركبات قطبية لم تكن موجودة قبلاً.

يبين الجدول الآتي فروقاً بين الزيت الطازج والزيت المسخّن

القرينة	الزيت الطازج	الزيت المسخن
قرينة اليود	١٠٨,٩	١٠١,٣
الحموض الدسمة الحرة	٠,٠٣	٠,٥٩
القطبية Hydroxyl number	٢,٢٥	٩,٣٤
المحتوى من الحموض الدسمة(الوزن٪)		
C 18:1	٤٥,٣	٤٢,٩
C 18:2	٣٧,٠	٢٩,٦
C 18:3	٢,٣٩	١,٦٧

الزيوت الجفوفة والزيوت غير الجفوفة

الزيوت الجفوفة :drying oil هي زيوت تحوي عدداً كبيراً من الروابط المضاعفة مثل زيت الكتّان قليلة الاستخدام لأن طعمها غير مستساغ.

الزيوت نصف الجفوفة drying oil-semi فتحوي عدداً أقل من الروابط المضاعفة مثل زيت الذرة وزيت دوّار الشمس.

أما الزيوت غير الجفوفة : drying oil-non فتحوي عدداً أقل من تلك التي في نصف الجفوفة (رابط مضاعف واحد)مثل زيت الزيتون، زيت الفول السوداني.

تتأكسد الزيوت الجفوفة بشكل أسرع لأن فيها كثيراً من الروابط المضاعفة

نهاية المحاضرة الرابعة