كيمياء الأغذية ومراقبتها

المحاضرة الخامسة

المواد الدسمة

د. نور علي عشيش

مقدمة:

تتكون الدسم من الكربون، الهيدروجين والأوكسجين وتتكون الدسم بشكل عام من وحدات بنائية ذات صفات واضحة كارهة للماء، لذلك هي ذوابة في المحلات العضوية وغير ذوابة في الماء حيث يساعد هذا في فصلها عن البروتين والكربوهيدرات.

تتواجد المواد الدسمة في كل الأغذية عادةً، حيث أن بعض المواد الدسمة تشكل وحدات بنائية في الأغشية الخلوية إلا أن نسبتها في هذه الحالة لا تتجاوز ٢% في حين أن معظم المواد الدسمة تتوضع في الأنسجة الحيوانية الشحمية وفي بعض النباتات.

وظائف الدسم في الجسم:

- طليعة لبناء الهرمونات مثل الكوليسترول، الهرمونات الستيروئيدية وفيتامين D.
- جزء من أنسجة الجسم مثل الدماغ والأنسجة العصبية (الفوسفوليبيدية).
- تتأكسد المواد الدسمة في الجسم لتشكل مصدراً للطاقة ويزود كل ١غرام دسم ب ٩ كيلوكالوري.
- الحماية: تعمل على حماية الأعضاء الداخلية من الأذى.
- العزل الحراري: يمنع تواجدها تحت الجلد من فقدان الحرارة من الجسم.
- الشبع: يعمل تواجد الدسم على تثبيط حركة المعدة والإفراز المعدي وبالتالي تأخير إفراغ المعدة والإحساس بالشبع.
- ضرورية لامتصاص الفيتامينات المنحلة بالدسم.

وظائف الدسم في الغذاء:

- تحمل الفيتامينات المنحلة في الدسم والحموض الدسمة الأساسية.
- تعتبر بعض الدسم فعالة سطحياً وذلك لامتلاكها خواص كارهة ومحبة للماء.
- تعطي الرائحة والنكهة للمواد الغذائية.
- تغير من قوام الطعام Texture of Food.

مصادر المواد الدسمة الغذائية:

- **الدسم الحيوانية :** الحليب ومشتقاته (السمن – الزبدة) واللحوم.
- **الدسم النباتية:** الزيوت النباتية، المكسرات ،الحبوب ، بعض أنواع الخضروات والفواكه (الأوفوكادو).

تقسم الأغذية حسب غناها بالليبيدات إلى:

- **عالي:** الزيت ،السمن، الزبدة، المارغرين، البيض، المكسرات.
- **متوسط:** الحبوب ،الخبز، الحليب، الجبنة.
- **منخفض:** الفواكه والخضار.

تصنيف وبنية الدسم:

التصنيف الأول:

معتدلة: مثل الحموض الدسمة، أحاديات وثنائيات وثلاثيات الغليسيريد، الشموع وغيرها

قطبية: السفينغوليبيدات، الفوسفوليبيدات

التصنيف الثاني:

معظم المواد الدسمة هي مشتقات للحموض الدسمة، حيث تكون الحموض الدسمة فيها غالباً مؤسترة ، تصنف الدسم تبعاً لذلك إلى:

١- **الدسم البسيطة (الدسم غير المتصبنة):** مثل الستيروئيدات الحيوانية مثل فيتامين (د) والكوليسترول، الستيروئيدات النباتية أو ما يسمى الفيتوستيرولات، التوكوفيرولات والتوكوترينولات.

٢- **الدسم المؤستلة (الدسم المتصبنة)**

٢- الدسم المؤستلة (الدسم المتصبنة):

وهي تقسم إلى قسمين:

١- الدسم البسيطة:

- ✓حموض دسمة.
- ✓الشحوم الثلاثية Triglycerides: أسترة الغليسرول مع الحموض الدسمة يعطي غليسيريدات ثلاثية.
- ✓الشموع Waxes: وهي عبارة عن غول طويل السلسلة مع حمض دسم طويل السلسلة.

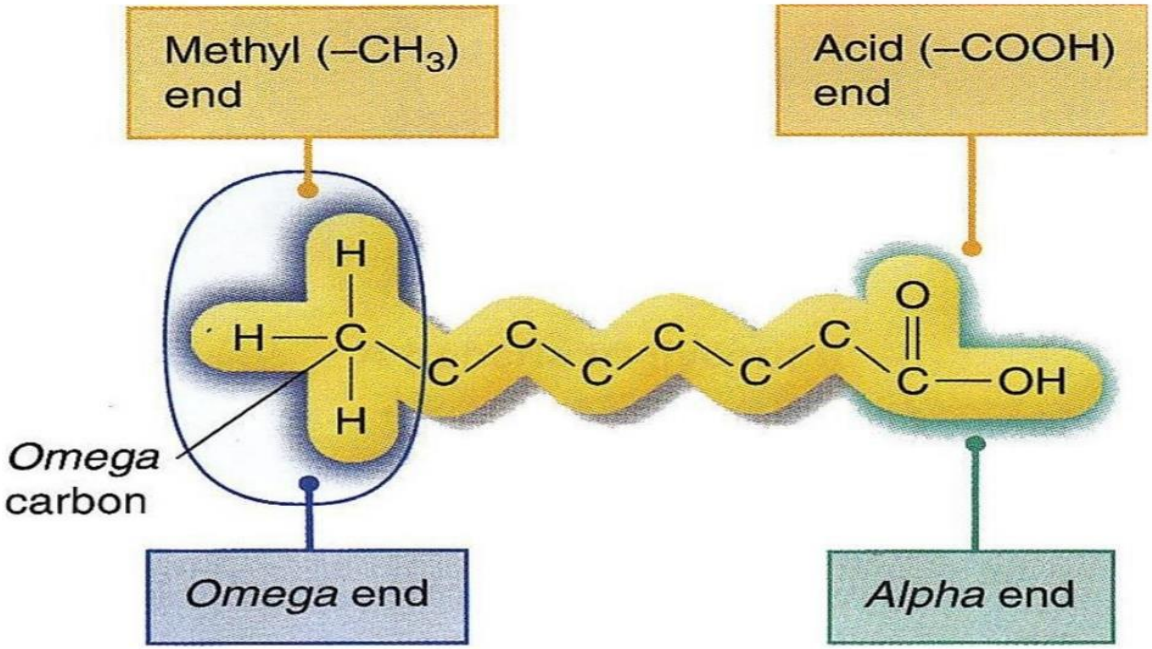
٢- الدسم المعقدة:

- ✓الفوسفوليبيدات Phosphlipids
- ✓السفينغولييبيدات Sphingolipids
- ✓البروتينات الشحمية .Lipoproteins
- ✓الدسم السكرية Glycolipids
- ✓الإيزوبرينوئيدات Isoprenoids

بنية الحموض الدسمة:

يتألف الحمض الدسم من سلسلة هيدروكربون كارهة للماء مع نهاية كربوكسيلية أي أن له طبيعة كارهة للماء وأخرى محبة للماء إلا أنه في الحموض الدسمة ذات السلسة الهيدروكربونية الطويلة فإن الصفة الكارهة للماء هي المسيطرة يتراوح طول سلسلة الهيدروكربون في الحمض الدسم بين ٤ ذرات إلى ٣٦ذرة كربون.

نطلق على النهاية الحمضية اسم النهاية ألفا Alpha end و النهاية الميتلية اسم أوميغا Omega end



تصنف الحموض الدسمة بناءً على:

١- حسب طول سلسلة الكربون

حموض دسمة قصيرة السلسلة: تحوي أقل من ٦ذرات كربون.

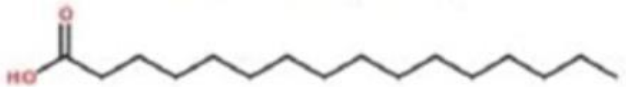
حموض دسمة متوسطة السلسلة : تحوي ما بين ٦إلى ١٠ ذرات كربون.

حموض دسمة طويلة السلسلة: تحوي ١٢ ذرات كربون وما فوق.

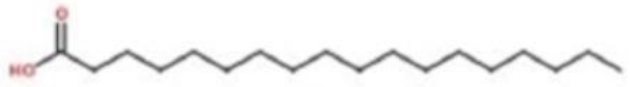
٢- حسب درجة عدم الأشباع:

- **مشبعة بشكل كامل fully saturated :** حيث تكون جميع الروابط في السلسة مشبعة مثل حمض النخل Palmitic acid
- **وحيدة عدم الإشباع Monounsaturated (MUFA):** تحتوي رابطة مضاعفة واحدة مثل حمض الزيت المتواجد بكثرة في زيت الزيتون.
- **عديدة عدم الإشباع Polyunsaturated (PUFA):** تحتوي أكثر من رابطة مضاعفة مثل حمض اللينولئيك الذي يحتوي رابطتين مضاعفتين (أوميغا ٦) وحمض ألفا لينولينيك الذي ينقصه ست ذرات هيدروجين (أوميغا ٣).

الحموض الدسمة المشبعة



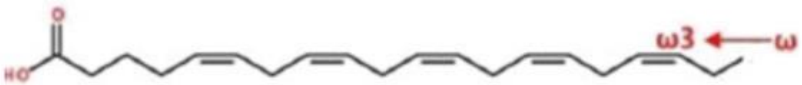
Palmitic Acid



Stearic Acid

الحموض الدسمة عديدة عدم الإشباع أوميغا-3

α-Linolenic Acid



Eicosapentanoic Acid

Docosahexanoic Acid

الحموض الدسمة وحيدة عدم الإشباع

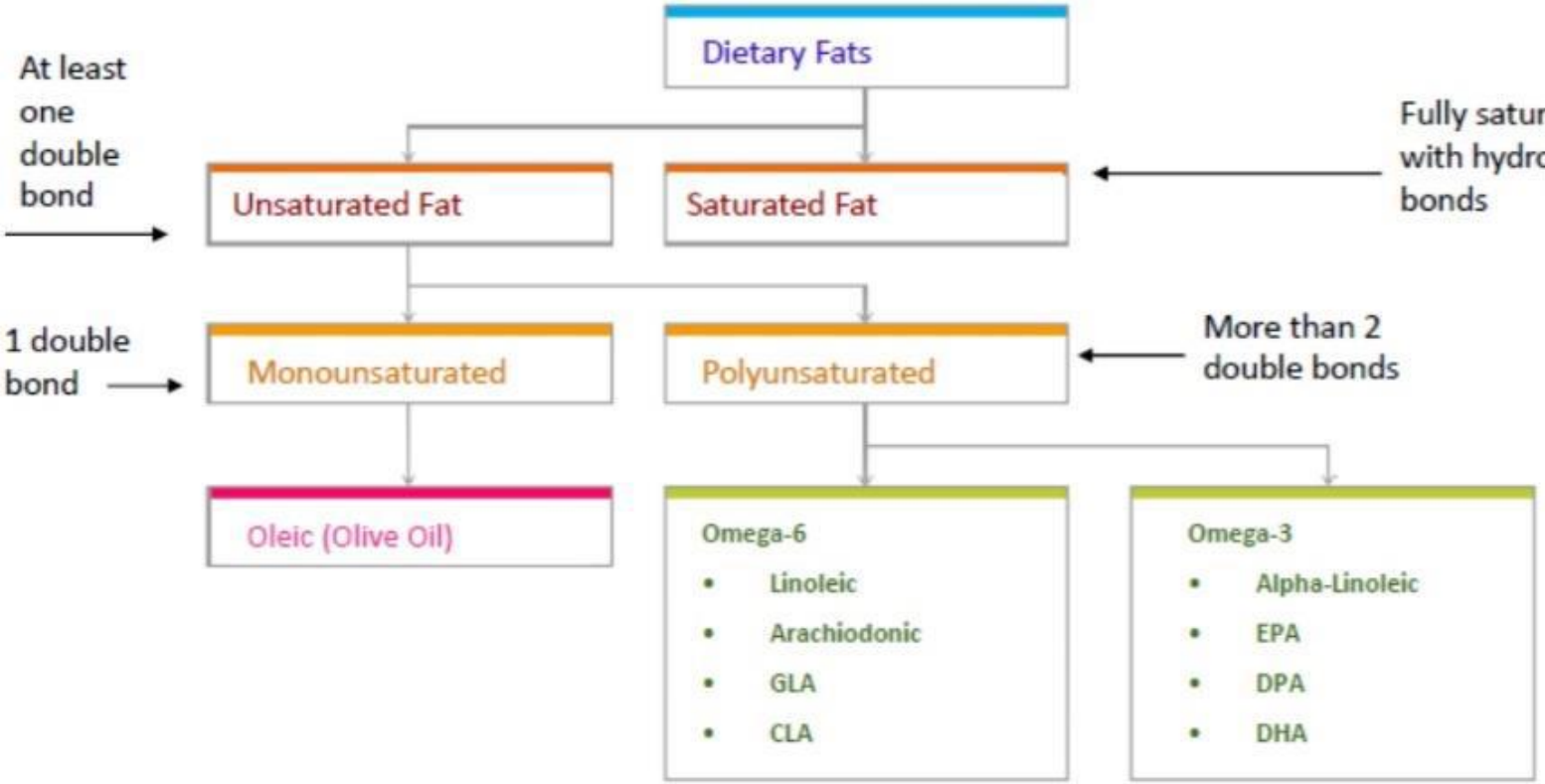
Oleic Acid

الحموض الدسمة عديدة عدم الإشباع أوميغا-6

Linoleic Acid

Arachidonic Acid

Types of Dietary Fat



Saturated
Peanut oil, coconut oil, animal fat, and butterfat

Monounsaturated
Nuts, avocados, tea sea oil, and olive oil

Polyunsaturated
Fish, grains such as flaxseed and cereal

Trans
Partially hydrogenised fats like margarine and baking shortening

بنية الحموض الدسمة:

٣-حسب توضع الرابطة المضاعفة:

إذا كان الرابط المضاعف قريب من النهاية COOH (النهاية ألفا) فيبقى الحمض الدسم على التسمية العادية أما إذا كان أقرب للنهاية CH3 (النهاية أوميغا) فيسمى الحمض الدسم بإضافة السابقة أوميغا.

٤- حسب توضع الهيدروجين بالنسبة للرابط المضاعف:

إذا كانت ذرتا الهيدروجين بنفس الاتجاه فالحمض مقرون Cis إذا كانت ذرتا الهيدروجين متعاكستين بالاتجاه فالحمض مفروق Trans.

معظم الحموض الدسمة الطبيعية الموجودة في الأغذية تكون من النمط Cis وحينما تكون الحموض الدسمة بالنمط cis تكون بشكل منحن، 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 والأغذية المصنعة.

الحموض الدسمة الأساسية (Essential fatty acids):

تسمى الأحماض الدسمة التي لا يستطيع الجسم اصطناعها وإنما يمكن الحصول عليها من الأغذية الحاوية على الحموض الدسمة الأساسية ومثال عليها حمض اللينوليئيك وحمض ألفا اللينولينيك وهي من الأحماض الدسمة عديدة عدم الإشباع PUFA، لذلك يُفضل أن يحتوي نظامنا الغذائي على هذه الأحماض الدسم.

تعد البذور الزيتية وزيوت الخضار الزيوت النباتية الصالحة للاستهلاك التغذوي متل زيت دوار الشمس والذرة وفول الصويا وغيرها من مصادر حمض اللينوليئيك أما الجوز وزيت بذر الكتان والسمك وزيت السمك فهو من المصادر الجيدة لحمض ألفا لينولينيك.

الحموض الدسمة الأساسية (Essential fatty acids):

الأوميغا Omega 3 : حموض دسمة غير مشبعة، تحمل الرابطة المضاعفة الأولى بين ذرة الكربون الثالثة والرابعة مع العد ابتداءً من النهاية الميتيلية للسلسلة، وتضم الحموض الدسمة التالية:

- Alpha linolenic acid (ALA).
- Eicosapentanoic acid (EPA).
- Docosapentanoic acid (DPA).
- Docosahexanoic acid (DHA).

الأوميغا Omega 6 : تحمل الرابطة المضاعفة الأولى بين ذرتي الكربون السادسة والسابعة من جهة النهاية الميتيلية وهي تضم الحموض الدسمة التالية:

- Linoleic acid.
- Arachidonic acid.
- Gamma linolenic acid (GLA).

الحموض الدسمة الأساسية (Essential fatty acids):

- **الحموض الدسمة Omega6:** ضرورية للنمو، الخصوبة، الحفاظ على الجلد وعلى بنية كريات الدم الحمراء.
- **الحموض الدسمة Omega3 :** بشكل عام هامة للجهاز العصبي وشبكية العين.
- **الأراشيدونيك أسيد و EPA :**كلاهما طلائع مهمة للبروستاغلاندينات والترومبوكسان واللوكوترينات.
- **EPA:** يحسن وظيفة الصفيحات الدموية، يقلل الحوادث الالتهابية، يقلل من حدوث النوبات القلبية، ضروري لنقل المغذيات عبر الغشاء الخلوي ويحسن جريان الدم.
- **DHA:** يساعد على التجدد السليم للخلايا و تطور الخلايا الدموية و تشكيل الأوعية الدموية.

ينصح بنسبة بتقليل نسبة أوميغا ٦ إلى أوميغا ٣ لإعطاء نتائج إيجابية ما أمكن على الصحة

الخواص الفيزيائية للمواد الدسمة:

تتحدد الخصائص الفيزيائية للحموض الدسمة والمركبات الحاوية عليها بشكل كبير بطول ودرجة عدم الإشباع للسلسلة الهيدروكربونية.

١- الانحلالية:

إن السلسلة الهيدروكربونية غير القطبية تسبب الانحلالية الضعيفة للحموض الدسمة في الماء وكلما زاد طول الحموض الدسمة الطويلة وقل عدد الروابط المضاعفة كلما أصبحت أقل انحلالية في الماء.

٢- نقطة الانصهار:

تتأثر نقطة الانصهار بشكل كبير بطول ودرجة عدم الإشباع للسلسلة الهيدروكربونية، في درجة حرارة الغرفة ٢٥م الحموض الدسمة المشبعة من C12 وحتى C24 تمتلك قوام شمعي، بينما تكون الحموض الدسمة غير المشبعة والتي لها نفس الطول زيتية القوام في هذه الدرجة من الحرارة، كلما زاد طول السلسلة وقل عدد الروابط المضاعفة كلما ارتفعت نقطة الانصهار.

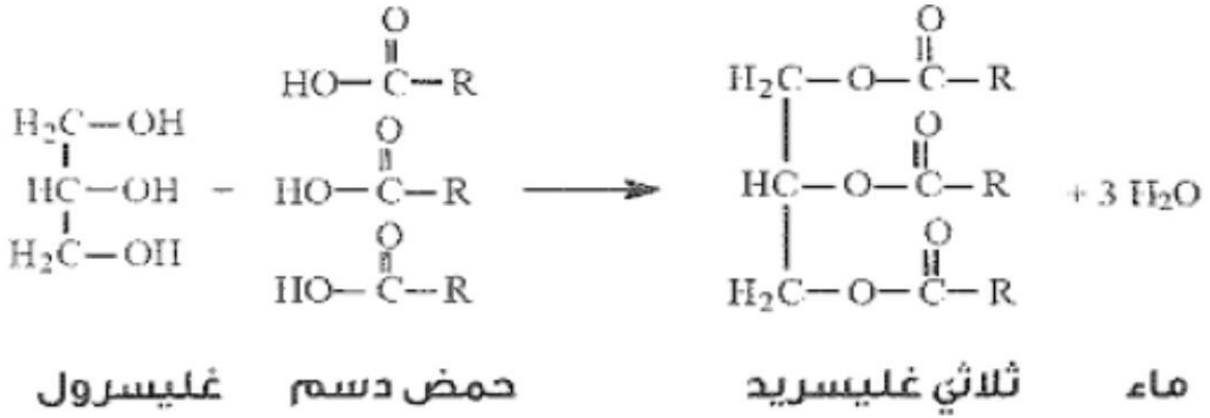
٣- الامتصاص في المجال فوق البنفسجي:

تستطيع الحموض الدسمة الحاوية على رابطة مضاعفة بالوضع المقرون أن تمتص الأشعة فوق البنفسجية بطول موجة حوالي ١٩٠ نانومتر وبالتالي من الصعب تمييزها بالسبكتروفوتومتر.

الغليسيريدات Glycerides:

يمكن أن ترتبط جزيئة غليسيرول واحدة مع ثلاثة حموض دسمة لتشكل جزيئة ثلاثي غليسيريد واحدة حيث تتشكل جزيئة الغليسريد عبر اتحاد مجموعة الكربوكسيل من الحمض الدسم مع مجموعة الهيدروكسيل من جزيئة الغليسيرول وتسمى هذه الرابطة بالرابطة الإسترية.

إن الغليسريدات الثلاثية التي تحتوي نفس الحمض الدسم في المواقع الثلاث كلها تدعي الغليسريدات الثلاثية البسيطة وتسمى بعد الحمض الدسم الذي تحتويه مثل الغليسريدات الثلاثية البسيطة ل ١٦:٠ هي تري بالميتين Tripalmitin، إلا أن غالبية الغليسريدات الثلاثية المتكونة طبيعياً مختلطة: حيث تحوي حمضين دسمين أو أكثر مختلفين ولتسمية هذه المركبات بشكل مُطلق يجب تحديد اسم وموقع كل حمض دسم.



الغليسيريدات Glycerides :

معظم الدهون الطبيعية مثل الموجودة في الزيوت النباتية، منتجات الألبان، الدهون الحيوانية هي مزائج معقدة من الغليسريدات الثلاثية البسيطة والمختلطة.

تتواجد أحاديات وثنائيات الغليسيريد بنسبة قليلة جداً في الأغذية غير المعالجة، إلا أن تراكيزها تزداد بفعل الحلمهة خلال التخزين أو خلال عمليات تحضير الأغذية.

إن نوعية الأحماض الدسمة الداخلة في تركيب ثلاثيات الغليسيريد هو الذي يعطي كل نوع دسم صفاته المميزة، مثلا تتعلق درجة الانصهار بطبيعة الحموض الدسمة الداخلة:

- تتكون الزيوت النباتية مثل زيت الذرّة بشكل كبير من الغليسريدات الثلاثية التي تحتوي حموض دسمة غير مشبعة ولهذا هي سائلة في درجة حرارة الغرفة.

- يحتوي زيت الزيتون على نسبة عالية من الحموض الدسمة طويلة السلسلة وحيدة عدم الإشباع والتي ينتج عنها الحالة السائلة له.

- تحتوي الزبدة على نسبة من الحموض الدسمة طويلة السلسلة المشبعة يزيد من درجة انصهارها وبالتالي هي صلبة قليلاً في درجة حرارة الغرفة.

- يحتوي السمن البقري على نسبة أكبر من الحموض الدسمة المشبعة طويلة السلسلة لذلك يكون صلباً في درجة حرارة الغرفة.

الشموع Waxes:

هي إسترات لحموض دسمة طويلة السلسلة مع غول طويل السلسلة بدلاً من الغليسيرول في ثلاثيات الغليسيريد

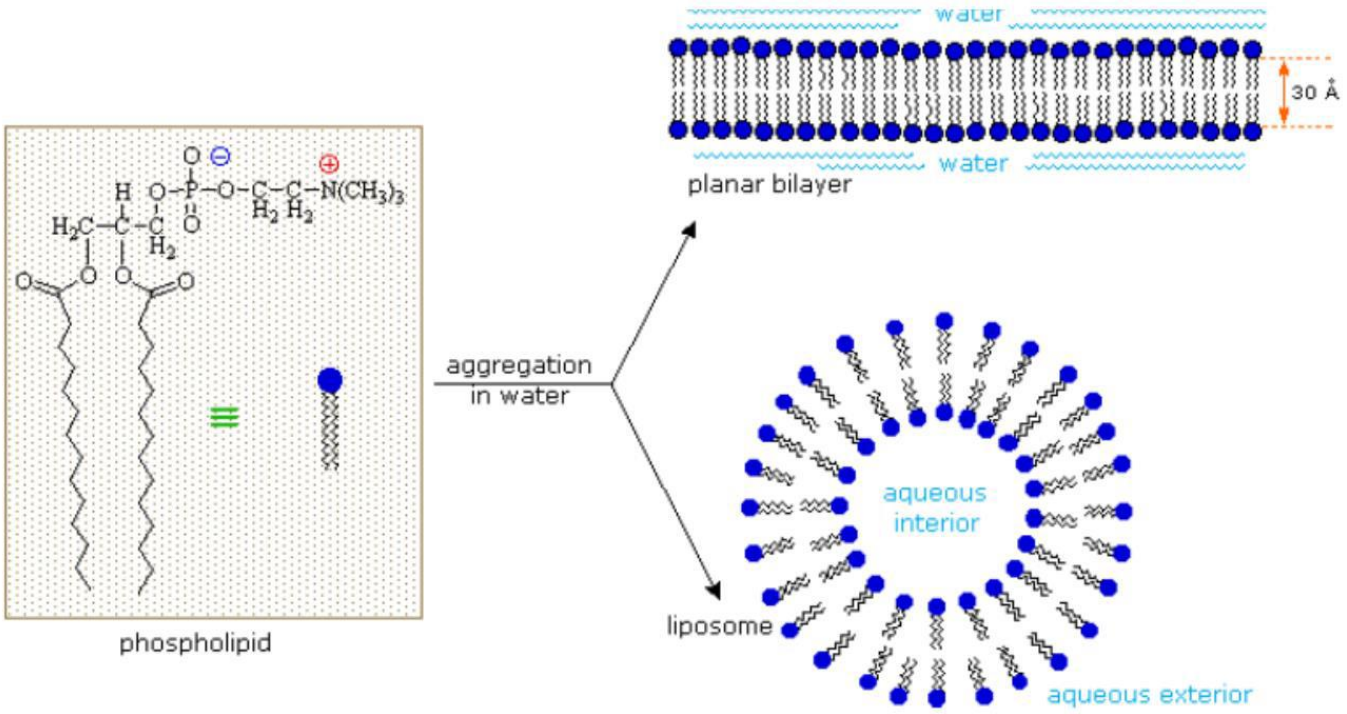
تكثر الشموع في قشور الفواكه ، ولها عدة أدوار مهمة:

- تشكل طبقة طبيعية على الفواكه والخضار بهدف الوقاية من الإصابات الحشرية والفطرية.
- يمكن أن تضاف الشموع الصناعية في بعض الأحيان لتحسين المظهر وللوقاية.
- من أبرز أمثلة الشموع شمع العسل (Beeswax) ، بالميتات الميريسيل (Myricyl Palmitate).

الفوسفوليبيدات Phospholipids:

هي ليبيدات تتألف من رأس محب للماء وذيل محب للدسم ، تتألف من حمضين دسمين ومجموعة فوسفات تحتوي عنصر الفوسفور، تعتبر الفوسفوليبيدات دسم معقدة لاحتوائها مجموعة فوسفات التي تعطي للمركب خصائص قطبية، كما تعد مكوناً أساسياً في أغشية الخلايا حيث تتواجد هذه الدسم الفوسفورية في النسيج العصبي وفي العضلة القلبية.

تعمل كمستحلبات فتسمح للدسم والماء بأن يمتزجا فتنتقل بين السائل المائي داخل الخلية وخارجها حيث يتجه القسم المحب للماء نحو الماء والجزء المحب للدسم نحو الدسم فينخفض التوتر السطحي فيما بينهما الأمر الذي يساعد على امتزاج الطورين.



الفوسفوليبيدات Phospholipids:

من أهم تطبيقاتها الليبوبروتينات وهي معقدات جزيئية توجد في بلازما الدم تحتوي نواة بروتينية (قطبية محبة للماء) محاطة بطبقتين من الفوسفوليبيد (عامل فعال على السطح) والثانية من ثلاثي الغليسيريد (غير قطبية كارهة للماء) مثال HDLو LDL.

من أشهر أمثلة الفوسفوليبيدات الليستين Licithin وهو المركب الموجود في البيض يستخدم الليستين كمستحلب في الأغذية الذي يسمح باستحلاب المايونيز لمزج الزيت مع الخل أو الحمض وفي المارغرين والشوكولا حيث يمنع انفصال الكاكاو عن زبدة الكاكاو.

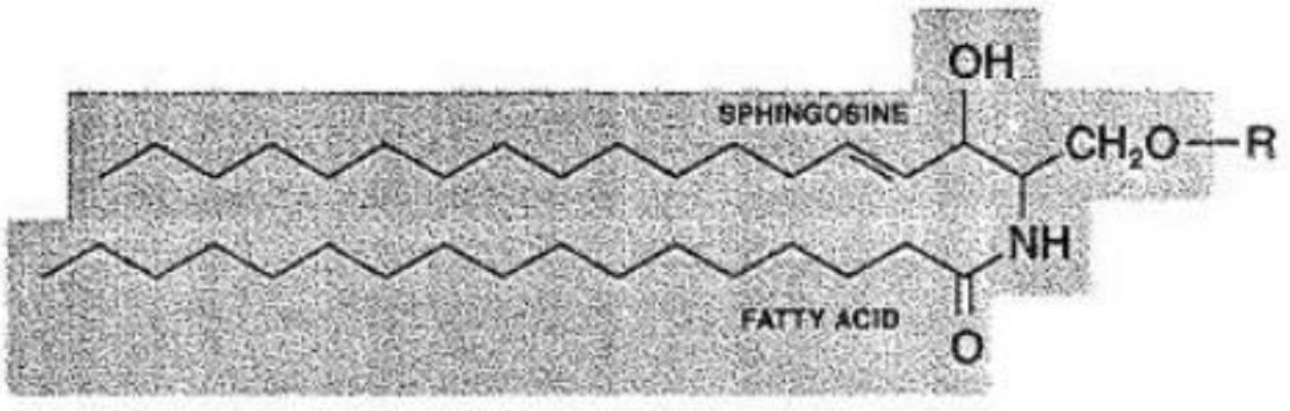
من أهم مصادر الفوسفوليبيد مح البيض (الصفار) ،فول الصويا، الفول السوداني والكبد .

السفينغوفوسفولبيدات Sphingophospholipids:

وهي تحتوي على كحول أميني طويل السلسة هو السفينغوزين sphingosineعوضاً عن الغليسيرول. يتصل حمض دسم طويل السلسلة إلى المجموعة الأمينية من السفينغوزين مشكلاً السيراميد ceramideوهو أساس بنى السفنغوفوسفولبيدات.

من أنواع السفينغوفوسفولبيدات نذكر السفنغوميلين التي تحتوي على فوسفوكولين أو فوسفو ايثانول أمين كمجموعات رأسية قطبية متصلة مع السيراميد.

تبرز السفنغوميلين بشكل خاص في الميلين myelin الذي هو غمد غشائي يحيط ويعزل محاور بعض العصبونات.



الليبيدات السكرية:

تحتوي على مكونات دسمة ومكونات سكرية على غرار السفينغوفوسفولبيدات تحتوي على جزيئة سيراميد أي حمض دسم طويل متصل إلى كحول أميني هو السفينغوزين (السيراميد هو طليعة كلا من السفينغولبيدات سواء كانت فوسفورية أو غليكوزيدية).

تختلف غليكوسفينغولبيد عن السفينغوميلين بأنها لا تحتوي فوسفات وأن جزءها القطبي عبارة عن وحيد سكاريد أو أوليغوسكاريد تصل مباشرة إلى السيراميد برابطة غليكوزيدية.

تتواجد الغليكوسفينغولبيدات في كل مكونات الأغشية في الجسم لكن بشكل أساسي في الأنسجة العصبية.

هدرجة الدسم:

الأحماض الدسمة في الدسم المشبعة أكثر ثباتية من غير المشبعة كما أن الدسم السائلة أكثر توافراً في الطبيعة من الدسم المشبعة لذلك يتم تحويل الدسم السائلة صناعياً إلى الشكل الصلب عبر الهدرجة المحرضة وبوجود وسيط مناسب مثل النيكل، تعمل عملية الهدرجة على إرجاع بعض من الروابط المضاعفة إلى روابط مفردة مما يؤدي:

- تغير الصفات الفيزيائية والبنية الكيميائية للدسم مما يجعل الدسم أقسى ويرفع نقطة الانصهار.

- نحصل على ما يسمى الزبدة الصناعية والسمن النباتي.

- تترافق عملية الهدرجة مع تغير البنية الفراغية للأحماض الدسمة حيث تتواجد الأحماض الدسمة وحيدة وعديدة عدم الإشباع في الظروف الطبيعية بالشكل المقرون Cis وتؤدي الهدرجة للتحول للشكل المفروق trans.

هدرجة الدسم:

مزايا عملية الهدرجة:

١- الحصول على قوام صلب انطلاقاً من قوام سائل.

٢- الحصول على مادة دسمة فترة حفظها أطول لأن الروابط المضاعفة فيها أقل ، إذ أنه كلما كان عدد الروابط المضاعفة أكثر كانت المادة أكثر عرضة للأكسدة.

مساوئ عملية الهدرجة:

١- يتشكل الحموض الدسمة الصنعية من النمط Trans تكون مسؤولة عن الأمراض القلبية الوعائية بزيادتها مستويات LDL في الجسم .

٢- قد يبقى بقايا من الوسيط (النيكل) بالسمنة والتي تحدث أثار سمية.

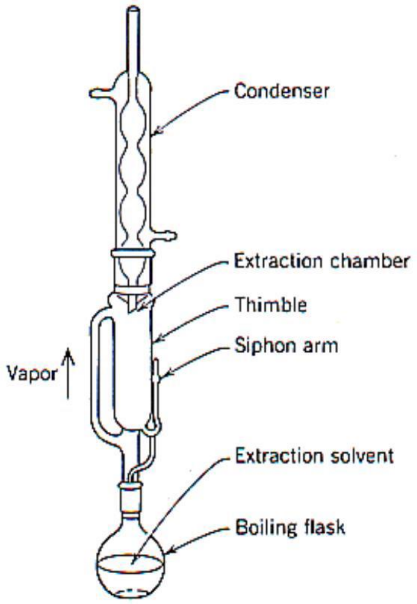
٣- الحموض الدسمة الأساسية هي حموض دسمة ذات روابط مضاعفة وبالتالي فإن عملية الهدرجة تؤدي إلى فقدانها وبالتالي فقدان القيمة التغذوية للمادة الدسمة.

تحديد كمية المواد الدسمة

١- طريقة سوكسيليه:

وهي الطريقة المرجعية لاستخلاص الدسم من الأغذية تتميز بدقتها العالية، لكن المشكلة الأساسية في هذه الطريقة تتمثل بالزمن الطويل (٦ساعات على الأقل) والحاجة إلى كمية كبيرة من المحلات العضوية في كل عملية استخلاص بالإضافة إلى استخدام مصدر حراري.

تعتمد هذه الطريقة مبدأ الاستخلاص المتكرر حيث تتكاثف أبخرة المذيب العضوي في المكثف وتتساقط فوق العينة في كل مرة وتكرر العملية عدة مرات وبعد انتهاء الاستخلاص يبخر المذيب بالمبخر الدوار وتبقى المادة الدسمة ونقوم بوزنها وحساب النسبة المئوية.



٢- الاستخلاص بالمحلات العضوية:

تتم باستخدام أحد المحلات العضوية أو مزائج منها مثل إيتر البترول، الهكسان، إيزوبروبانول وغيرها باستخدام قمع الفصل وحساب كمية المواد الدسمة في 100grمن الغذاء.

تتمتع المحلات العضوية المستخدمة في استخلاص المواد الدسمة بالمواصفات التالية :

- قدرة عالية على إذابة المواد الدسمة.
- تركيبها الكيميائي ثابت
- منخفضة التكلفة
- درجة غليانها منخفضة من أجل سهولة التخلص منها
- غير سام
- غير قابل للاشتعال أو الانفجار

٣- استخلاص الدسم بطريقة Werner Schmidt Method

تتضمن هذه الطريقة هضم البروتينات الموجودة باستخدام حمض مركز، لاحقاً يتم استخلاص الدسم بواسطة الكحول الإيتيلي وإيتر البترول والإيتر الإيتيلي، ويتم التخلص من محلات الاستخلاص بواسطة التبخير والحصول على الدسم.

٤- عزل المواد الدسمة بالتثفيل:

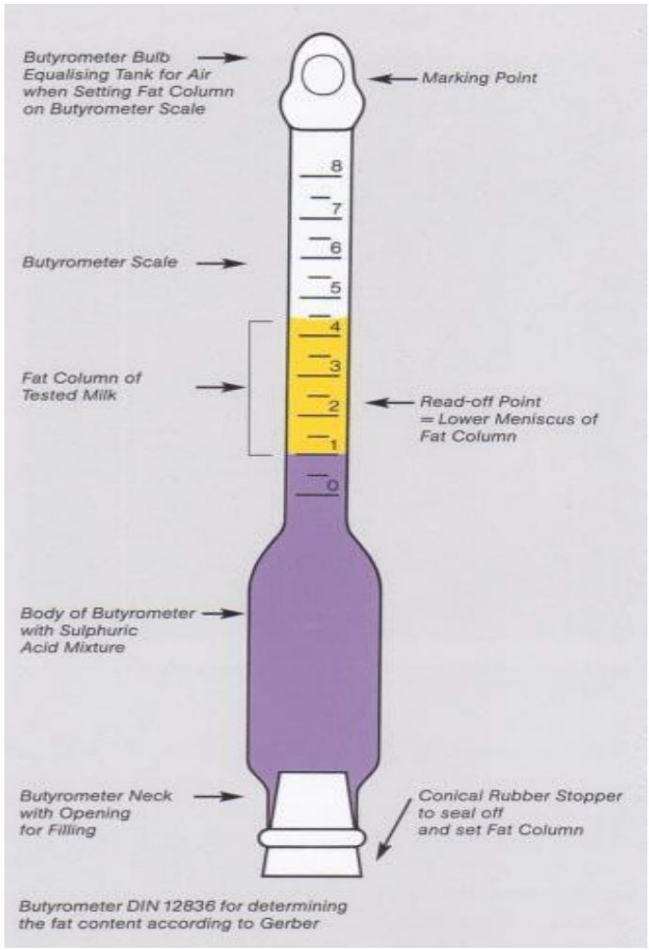
وهي تقنية بسيطة تعتمد على خواص المواد الدسمة المتمثلة بكون كثافة المواد الدسمة أقل بالمقارنة مع الماء بحيث تطفو على السطح في بعض المنتجات بتأثير عمليات الخض والتحريك السريعة دون الحاجة إلى استخدام الحرارة (يمكن تطبيقها لعزل دسم الحليب خاصة).

٥- طريقة غيربر Gerber Method:

تعتبر طريقة حجمية، وتعتمد هذه الطريقة على استخدام الكحول الأميلي (الذي يمنع تفحم السكاكر ويولد الحرارة)، وحمض الكبريت المركز الذي يقوم بهضم البروتين وترسيبه وبالتالي يسهل تحرر الدسم.

يتم فصل الدسم بواسطة القوة الطاردة المركزية (مثفلة غيربر)، فتترسب البروتينات في الأسفل وتبقى الدسم في الأعلى، وبعدها يتم قراءة النسبة المئوية للدسم على أنبوب غيربر.

تستخدم بشكل حصري للحليب والكريمة والأيس كريم والقشطة.



Butyrometer DIN 12836 for determining the fat content according to Gerber

٦- طريقة روز غوتليب Roose Gottlieb:

كثيراً ما تستخدم طريقة روز غوتليب لمعايرة الدسم في الألبان والحليب والجبنة والخبز والمعكرونة.

يضاف هيدروكسيد الأمونيوم لأن الدسم غالباً ما تكون على شكل قطيرات محاطة بغلاف بروتيني مما يصعب استخلاصها ، ولذلك يقوم النشادر بحل طبقة البروتينات المحيطة بقطيرة الدسم وتمسيخها مما يتيح استخلاصها كما يضاف الإيتانول لتسهيل وصول الإيتر لقطيرة المادة الدسمة، ويتم الاستخلاص بمزيج من الإيتر و إيتر البترول الذي يخفف من خطر الاستحلاب ثم يتم فصل الطورين (المائي والعضوي) ونجمع الإيتر ثم نبخره ونقوم بوزن المادة الدسمة.

التزنخ Rancidity

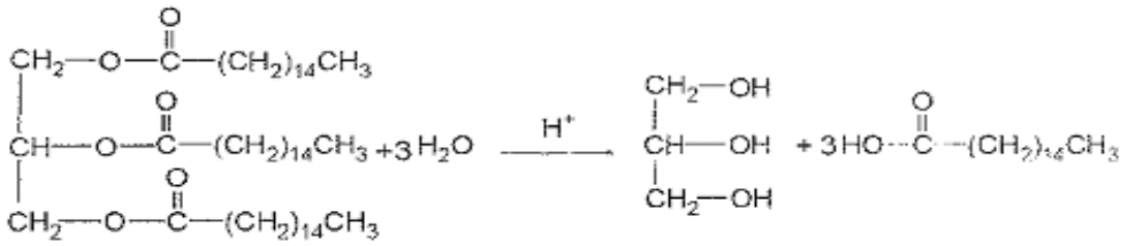
يحدث التزنخ بسبب الأكسدة أو الحلمهة.

الأكسدة: تتأكسد الأطعمة الغنية بالدسم عندما تتعرض إلى أوكسجين الهواء لفترات طويلة، يكون الطعم والرائحة غير المستساغين المترافقين مع التزنخ بسبب تحطم الحموض الدسمة غير المشبعة بعد أكسدتها والتي ينتج عنها ألدهيدات وحموض كربوكسيلية ذات سلاسل أقصر بالطول وبالتالي أكثر قابلية للتطاير وهي التي تعطي هذه الرائحة.

الحلمهة: يمكن أن ينتج التزنخ من تحرر الحموض الدسمة من ثلاثي الغليسريد كما يحدث في الحليب (بفعل الجراثيم) وقد يؤدي ذلك إلى رائحة غير مرغوبة.

حلمهة الدسم:

المواد الدسمة عبارة عن غليسريدات أو فوسفوليبيدات أو شموع أو سفينغوليبيدات وهي جميعاً عبارة عن إسترات تتفكك بالحلمهة إلى حموض دسمة وكحول.



تتطلب الحلمهة عاملاً محفزاً، ويكون إما حمضياً أو إنزيمياً (الليباز) أو بتأثير بخار الماء أثناء الطبخ.

يوجد إنزيم الليباز بشكل طبيعي في الجسم كما يوجد أيضاً في المادة الغذائية نفسها ويتم تحريضه بالحرارة، لذلك عند تخزين الزيت في مكان مرتفع الحرارة ينشط إنزيم الليباز وتتحلمه الغليسريدات فيه معطياً حموضاً دسمة، وعندها تزداد حموضة الزيت، لذلك معايرة حموضة الزيت مهمة للاستدلال على قدم الزيت وشروط تخزينه.

أكسدة الدسم:

تعتبر المواد الدسمة من أهم العوامل المسؤولة عن تدهور جودة الغذاء خلال التصنيع والتخزين يعزى ذلك إلى قابليتها لحدوث الأكسدة وقدرتها على تعزيز أكسدة المكونات الغذائية الأخرى مثل البروتينات، تتعرض المواد الدسمة للأكسدة بالأشكال التالية:

١- الأكسدة التلقائية.

٢- الأكسدة المحفزة بالمعادن.

٣- الأكسدة المحفزة بالضوء.

٤- الأكسدة المحفزة بالحرارة.

٥- الأكسدة المحفزة بالأنزيمات.

أكسدة الدسم:

تعد الحموض الدسمة عديدة عدم الإشباع من أكثر المواد الدسمة المعرضة لعملية الأكسدة، تتضمن آلية الأكسدة تشكيل جذور حرة عبر تفاعل متسلسل مكون من ثلاث مراحل :

١- المرحلة الأولى وهي مرحلة البدء وتشكيل الجذور الحرة.

٢- المرحلة التالية وهي مرحلة الانتشار وفيها تتشكل المزيد من الجذور الحرة.

٣- المرحلة الأخيرة وهي مرحلة الانتهاء حيث تتشكل نواتج مستقرة.

تعتبر فوق الأكاسيد Hydroperoxides نواتجاً للأكسدة الأولية Primary oxidation للمواد الدسمة، تترقى عملية الأكسدة الأولية عند توافر الشروط الملائمة لتشكل مجموعة من المركبات مثل الألدهيدات، الكيتونات، الكحولات، الفحوم المشبعة، الحموض العضوية، والمركبات الطيارة حيث تعتبر جميعها نواتج للأكسدة الثانوية Secondary oxidation للمواد الدسمة.

تعتبر الطرائق المعتمدة على قياس نواتج مرحلتي الأكسدة الأولية والثانوية من أكثر الطرائق المستخدمة في قياس سويات الأكسدة للدسم حيث يسمح قياس سويات هذه المركبات بتحديد درجة أكسدة الدسم في المنتج الغذائي.

الطرائق المستخدمة في قياس سويات الأكسدة للمواد الدسمة:

١- طرائق تعتمد على قياس التغييرات بالمكونات الأولية:

تعتبر الحموض الدسمة عديدة الإشباع من أكثر الأهداف تعرضاً للأكسدة، وبالتالي فإن تتبع التغيرات التي تطرأ على مستوى تركيبها ونسبها Fatty acid profile يسمح بقياس مستوى الأكسدة الحاصلة، يمكن تحقيق ذلك من خلال الكروماتوغرافيا الغازية.

٢- طرائق تعتمد على قياس الجذور الحرة المتشكلة:

يتم خلالها قياس كمية الجذور الحرة المتشكلة والتي تعبر بدورها عن عملية الأكسدة الحاصلة.

٣- طرائق تعتمد على قياس نواتج الأكسدة الأولية.

الطرائق المستخدمة في قياس سويات الأكسدة للمواد الدسمة:

٣- طرائق تعتمد على قياس نواتج الأكسدة الأولية:

تتضمن الأكسدة الأولية تشكيل فوق الأكاسيد والتي يمكن قياس سوياتها باستخدام مشعر قرينة البيروكسيد(Peroxide Value PV) يكون معدل تشكيل فوق الأكاسيد مرتفع خلال المرحلة الأولى فقط من عملية الأكسدة وينخفض بعدها لذلك فإن PV تعتبر مشعراً حساساً فقط للمرحلة الأولى من الأكسدة، يعتبر مشعر قرينة البيروكسيد (PV) من أكثر المشعرات استخداماً لتقييم جودة الدسم والزيوت خلال الإنتاج والتخزين.

يمكن قياس سويات (PV) بطرائق عديدة منها:

- قياس سويات قرينة البيروكسيد باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
- مقياس اليود يستدل على انتهاء العملية من اختفاء لون اليود الحر.
- قياس قرينة البيروكسيد بطريقة طيفية لونية أو ما يسمى مقياس الحديد.

طرائق تقيس نواتج الأكسدة الثانوية للمواد الدسمة:

تعتبر نواتج الأكسدة الأولية غير ثابتة لأنها تتعرض لعدة تفاعلات تؤدي لتشكيل مجموعة من المركبات كالألدهيدات، الكيتونات والمركبات الطيارة. تعد هذه المركبات نواتج الأكسدة الثانوية وعبر قياس سوياتها يمكن تقدير الأكسدة الثانوية للمواد الدسمة. تقاس نواتج الأكسدة الثانوية بعدة طرق مثل:

- طريقة حمض التيوباربيتوريك Thiobarbitoric.acid (TBA)

-طريقة بارا أنيزيدين P-Anisidine

- الكروماتوغرافيا الغازية GC

- مقياس التوتوكس Totox.value

يعبر عن مجمل عملية الأكسدة الحاصلة لمرحلتي الأكسدة الأولية والأكسدة الثانوية، ويعطى بشكل علاقة حسابية تساوي المجموع الحسابي لضعفي قرينة البيروكسيد المشعر النوعي للأكسدة الأولية و p أنيزيدين المشعر النوعي للأكسدة الثانوية كما هو موضح في المعادلة الحسابية التالية:

- Totox value = 2 PV + p- An V

تأثيرات أكسدة الدسم:

١- تأثيرات على القيمة التغذوية الغذاء: تسبب أكسدة الدسم خسارة بالحموض الدسمة المهمة وفي مقدمتها الحموض الدسمة الأساسية، خسارة الفيتامينات الضرورية مثل حمض الأسكوربيك، الكاروتينات، والتوكوفيرولات، وبالتالي تؤدي أكسدة الدسم إلى خسارة بالقيمة التغذوية للغذاء.

٢- تأثيرات على الخواص الحسية للغذاء: تسبب أكسدة المواد الدسمة تأثيرات سلبية على مستوى الخواص الحسية للغذاء من لون، طعم، ورائحة مما يقلل من قبول المستهلك للغذاء.

٣- تأثيرات على الصحة: إن نواتج أكسدة المواد الدسمة تلعب دوراً مؤثراً في العديد من الأليات المرضية حيث تعزز الاستجابة الالتهابية كما تساهم في الآلية المرضية لسرطانات عديدة، إضافة إلى دورها في الأمراض القلبية الوعائية وارتفاع الضغط.

تحديد قرائن المواد الدسمة

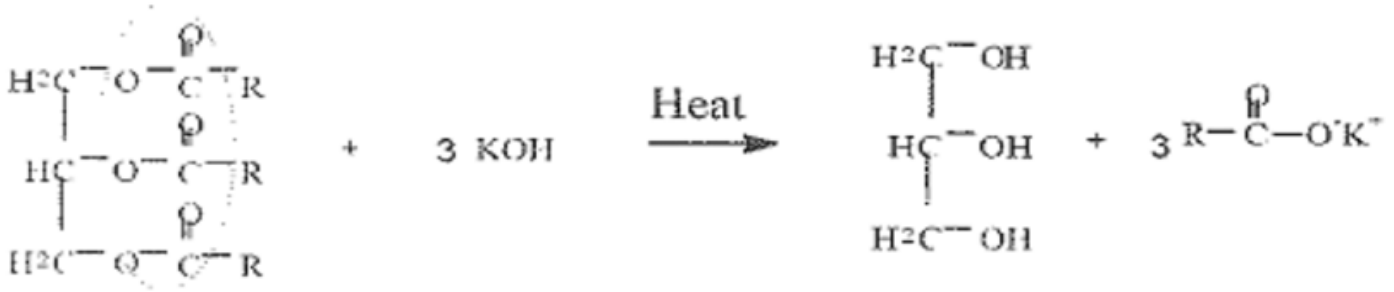
أولاً- قرينة اليود Iodine value (IV):

- هي عبارة عن كمية اليود اللازمة للتفاعل مع ١٠٠ غرام من المادة الدسمة.
- تتثبت ذرات اليود في الروابط المضاعفة الموجودة في الأحماض الدسمة غير المشبعة وتعطي فكرة عن درجة عدم الإشباع أي عدد الروابط المضاعفة.
- كلما ازدادت قيمة قرينة اليود كلما ازداد عدد الروابط المضاعفة أي يوجد أحماض دسمة غير مشبعة أكثر.
- لهذا نجد أن قرينة اليود للزيوت تكون أعلى منها للسمن والزبدة، حيث تكون دسم السمن والزبدة مشبعة، بينما تكون دسم الزيوت غير مشبعة.
- تفيد قرينة اليود في معرفة غش المادة الدسمة، فلكل مادة قرينة يود محددة لها.

تحديد قرائن المواد الدسمة

ثانياً – قرينة التصبن Saponification value:

- عدد الميليغرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من المادة الدسمة.
- تعبر عن متوسط الوزن الجزيئي للأحماض الدسمة الموجودة في المادة الدسمة والغاية من دراسة قرينة التصبن تحديد نوع الحمض الدسم حيث كلما انخفضت قيمة قرينة التصبن كلما كانت سلسلة الحمض الدسم أطول و متوسط الوزن الجزيئي لثلاثي غليسيريد أعلى.
- أي يوجد علاقة عكسية بين قيمة التصبن و طول سلسلة الحمض الدسم.



تحديد قرائن المواد الدسمة

ثالثاً- قرينة البيروكسيد:

قرينة البيروكسيد : كمية الأكسجين الفعال مقدّرة بالميلي مكافئ milliequivalent الموجودة في كيلوغرام واحد من الدسم (ميلي مكافئ /كغ) والتي يمكن أن تؤكسد يوديد البوتاسيوم.

تدل على كمية الأكسجين المرتبطة بالمادة الدسمة بشكل بيروكسيد.

تعطي فكرة عن مدى ترقي الأكسدة الحاصلة في العينة وبالتالي عن مدى ترقي التزنخ وفساد المادة الدسمة .

مبدأ طريقة تحديد قرينة البيروكسيد يعتمد على قدرة البيروكسيدات على تحرير اليود من يوديد البوتاسيوم

$$ROOH + KI_{excess} \rightarrow ROH + KOH + I_2$$

ومن ثم معايرة اليود المتحرر باستخدام ثيوسلفات الصوديوم بوجود هلامة النشاء كمشعر

$$I_2 + starch + 2Na_2S_2O_3\ (blue) \rightarrow 2NaI + starch + Na_2S_4O_6 (colorless)$$

تحديد قرائن المواد الدسمة

ثالثاً- قرينة البيروكسيد:

تفسير النتائج :

قرينة البيروكسيد منخفضة : عندما يكون الزيت غير متأكسد أو متزنخ ، أو حدث له (تأكسد قديم).

البيروكسيدات مركبات غير ثابتة، وتتفكك وتعطي مركبات ألدهيدية أخرى ونتيجة تفكك البيروكسيدات ستنخفض قرينة البيروكسيد.

قرينة البيروكسيد مرتفعة : أي حدث تأكسد للزيت (تأكسد حديث).

تحديد قرائن المواد الدسمة

رابعاً- قرينة الحموضة:

تتفسخ الزيوت تحت تأثير أوكسجين الهواء والرطوبة وضوء الشمس فتفكك الغليسيريدات الثلاثية و تتحرر الأحماض الدسمة، تفسد الزيوت النباتية أكثر من الحيوانية لاحتوائها على الأحماض الدسمة غير المشبعة وتتحدد درجة ثبات الزيوت أثناء الحفظ بقرينة الحموضة.

قرينة الحموضة : هي عدد الميلي غرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتعديل الأحماض الدسمة الحرة في ١ غرام من المادة الدسمة .

الحموضة : هي كمية الأحماض الدسمة الحرة الموجودة في ١٠٠ غرام من المادة الدسمة و يعبر عنها بالنسبة المئوية الكتلية .

المبدأ : يعتمد مبدأ المعايرة إذابة عينة من المادة الدسمة في الإيثانول الساخن ومن ثم المعايرة بواسطة أساس قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم بوجود كاشف فينول فتالئين.