

كيمياء اللاهون الجزء الثاني

مضادات الاكسدة Antioxodants

هي المواد التي تؤخر حدوث التزنخ بالاكسدة وهي تنتشر في الزيوت النباتية وخاصة الناتجة من البذور ولذلك فهي اقل تعرضا للتزنخ. من هذه المضادات الجوسبيول Gossypol الذي يوجد في زيت بذرة القطن والسيسامول Sesamol الذي يوجد في بذرة السمسم وبعض انواع التوكوفيرول Tocopherols التي توجد في كثير من الزيوت وتقل كمية مضادات الاكسدة في الزيت عند تنقيته او بعمليات الهدرجة.

ويفسر عمل مضادات الاكسدة في تاخر عملية الاكسدة عن طريق وقف التفاعل بعد تكوين فوق الأوكسيد حيث يتفاعل مضادات الأوكسدة مع فوق الأوكسيد ويتكون منها اكاسيد مع بعضها فينفرد الاكسجين والمادة المضادة للأوكسدة فتنفرد المادة الدهنية دون حدوث اكسدة ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات المبسطة التالية :-



حيث ان :-

L = مادة دهنية Lipid ، A = مضادة أكسدة ، O = أكسجين.

جفاف الزيوت Drying of oils:

تجف انواع الزيوت عند تعرضها للجو خصوصا عندما توجد على حالة طبقة رقيقة فتتحول الى مادة صلبة يصعب ازلتها وتقاوم الذوبان ويرجع ذلك الى امتصاص اكسجين الهواء الجوى ويضاف الى الروابط الزوجية وتتكون مركبات وسطية من فوق الاكسيد تتجمع مع بعضها مكونه جزيئات ذات وزن جزئى مرتفع فتتغير صفات الزيت ويجف.

وتتوقف قابلية الزيت للجفاف على نسبة ما تحتوية من احماض دهنية غير مشبعة خصوصا الاحماض المحتوية على اكثر من رابطة زوجية وفي وضع متبادل مع روابط فردية. ويتخذ العدد اليودى على مدى درجة قابليتها للجفاف وتبعاً لذلك تقسم الزيوت الى :-

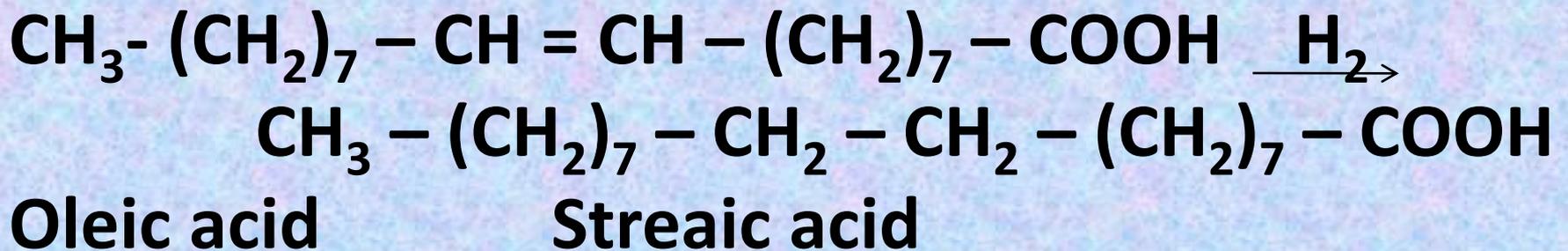
1- زيوت قابلة للجفاف Drying oils: وهى الزيوت التى تجف بسرعة عند تعرضها للجو وهى تشمل الزيوت التى لها عدد يودى يزيد على 130 مثل زيت بذرة الكتان ، زيت فول الصويا ، زيت عباد الشمس وهى تحتوى على نسبة مرتفعة من حامض Linoleic وتستعمل فى صناعة انواع مواد الطلاء والورنيش ومشمعات الارضية وغيرها.

2- زيت بطيئة الجفاف Semi-drying oils: وهى تجف ببطء عند تعرضها للجو وتشمل الزيوت التى يتراوح عددها اليودى بين 100 – 130 ومنها زيت الفول السودانى وزيت بذرة القطن وزيت جنين الذرة وتستعمل هذه الزيوت فى الطعام.

3- زيوت غير قابلة للجفاف Non-drying oils: وهى الزيوت التى لا تجف بسهولة عند تعرضها لفترة طويلة للجو وتشمل الزيوت التى يقل عددها اليودى عن 100 مثل زيت الزيتون وزيت جوز الهند.

هدرجة الزيوت والدهون Hydrogenation

الغرض من عملية الهدرجة للزيوت والدهون هو تحويلها الى مركبات مشبعة عن طريق الايدروجين الذي يتفاعل بالاضافة مع الروابط الزوجية في وجود عوامل مساعدة مثل النيكل او الحديد او البلاتين وباستعمال حرارة وضغط مرتفع ونتيجة لعملية الهدرجة تتشبع الزيوت والدهون وتتحول من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة.



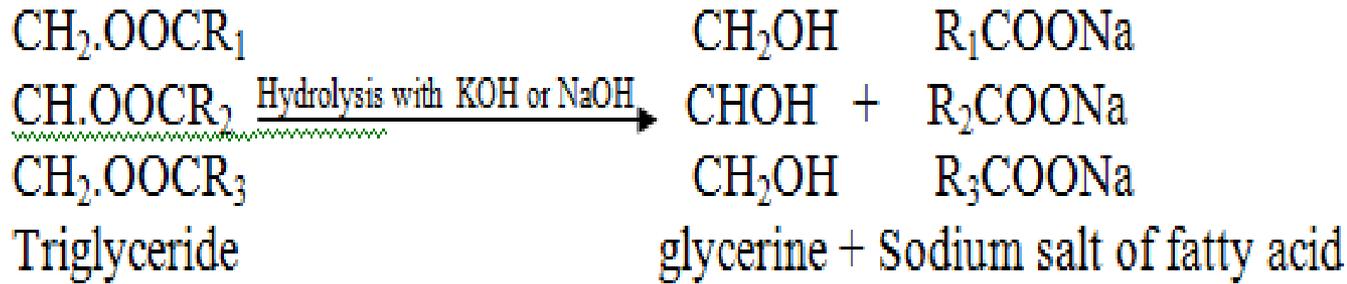
واضافة الايدروجين الى الروابط الزوجية فى الاحماض الدهنية المكونه للجلسيريدات تحدث بطريقة اختيارية غالبا. ففى حالة وجود اكثر من رابطة زوجية فى السلسلة الكربونية للحامض تتشعب اولا الرابطة الزوجية الاكثر بعدا عن مجموعة الكربوكسيل فعند هدرجة حمض اللينوليك Linoleic acid تتشعب اولا الرابطة بين ذرتي الكربون 12 ، 13 فينتج حمض Oleic غير المشعب يليها تشعب الرابطة المجاورة لذرة الكربون 9 اى الرابطة بين ذرتي الكربون 9 ، 10 فينتج حمض Stearic المشعب.



والاحماض التى توجد فى الموضع الفا من جزئ الجلسريد تتشعب قبل الاحماض المماثلة لها فى الموضع بيتا كما ان لمكونات الجلسريد تاثير على سرعة اضافة الايدروجين فالجلسريد β -Palmito di Olein يتشعب قبل الجلسريد β -Stearo Olein كما ان الظروف المستعملة فى عملية الهدرجة لها تاثير فى حدوث الاختيار فالهدرجة البطيئة يحدث معها اختيار فى الهدرجة بينما الهدرجة السريعة لا يحدث معها اختيار فى الهدرجة نظرا لسرعة حدوث التشعب.

Saponification التصبن

عملية التصبن هي عملية التحليل المائي للزيوت والدهون باستعمال القلويات حيث ينتج عنها املاح الاحماض الدهنية مرتفعة الوزن الجزيئ (التي يتكون منها الصابون) بالاضافة الى الجلسرين.



ويجرى التحليل المائي فى صناعة الصابون بواسطة ايدروكسيد الصوديوم او ايدروكسيد البوتاسيوم مع التسخين عادة ثم يضاف ملح كلوريد الصوديوم الى ناتج التصبن فينفصل الصابون على حالة كتله صلبة تطفو على السطح (حيث انها اقل فى الذوبان) ثم يفصل او يكشط وتسمى هذه العملية بالتمليح Salting out اما الطبقة المائية السفلى فتحتوى على الجلسرين.

ولا يصلح لصناعة الصابون الذى يستعمل كمنظفات الا املاح الاحماض الدهنية قابلة الذوبان خصوصا فى الماء (املاح الصوديوم او البوتاسيوم). وعلى ذلك فأملح الاحماض الدهنية التى لا يذوب فى الماء تستعمل فى اغراض صناعية مختلفة غير صناعة الصابون مثل استعمال صابون بعض المعادن الثقيلة الاخرى فى صناعة البويات والورنيشات حيث تذوب فى البنزين وتكون محاليل سميكة القوام.

الشموع Waxes

ينتمى الشمع الحقيقي (الذى ينتج من النباتات او الحيوانات) الى الدهنيات فهو عبارة عن مخلوط من عدد مكونات يميزها وجود استرات احماض دهنية مع كحولات احادية الايدروكسيل غالبا ولا يحتوى على جلسريدات ويختلط معها احماض دهنية وكحولات على حالة منفردة وهيدروكربونات ملونه كما يحتوى بعضها على مواد راتنجية والاحماض المكونه للشمع من الانواع المحتوية على عدد زوجى من ذرات الكربون ولا يقل عن 10 ومعظمها من الاحماض المشبعة وقليل منها غير مشبع مثل احماض اللينوليك واللينولينك وتوجد فى انواع الشمع السائل بكميات قليلة فى بعض انواع الشمع فى الثمار والزهور ومعظم الاحماض المكونه للشمع من النوع الاحادى الكربوكسيل وقليل منها ثنائى الكربوكسيل او يحتوى على مجموعه ايدروكسيل كما يوجد فى بعض انواع الشمع بقلة احماض متشعبة.

ومن الأحماض الموجودة بكثرة في الشموع والمحتوية على عدد مرتفع من ذرات الكربون ما يلي :-

Behenic acid $C_{22}H_{44}O_2$

Myricinic acid $C_{30}H_{60}O_2$

Carnaubic acid $C_{24}H_{48}O_2$

Cerotic acid $C_{25}H_{52}O_2$

Geddic acid $C_{34}H_{68}O_2$

ويحتوى الشمع غالبا على انواع الكحولات ذات عدد زوجى من ذرات الكربون وبها عدد مرتفع من ذرات الكربون وقليل منها يحتوى على عدد فردى كما تحتوى بعض الكحولات على اكثر من مجموعة ايدروكسيل وفيما يلي بعض الكحولات المشبعة التى توجد فى أنواع الشمع وبكثرة

Carnaubyl alcohol

$C_{24}H_{49}OH$

Ceryl alcohol

$C_{26}H_{53}OH$

Sorbyl alcohol

C_6H_9OH

Takakibyl alcohol

$C_{44}H_{89}OH$

أنواع الشمع

أ- شمع المصادر الحيوانية:- ويمكن الحصول عليه بوفرة من إفرازات الحشرات ومن المصادر الدهنية المختلفة بصوف الاغنام وكذلك من نواتج الحيوانات البحرية ومن أهم الشموع الحيوانية وشمع الحشرات. واقرب مثال له هو شمع النحل. ايضا من الشموع الحيوانية شمع الصوف الموجود فى الاغنام والذي يعرف باسم لانولين Lanolin.

كذلك شمع الحيوانات البحرية الذى ينتج من بعض الحيوانات البحرية مثل الحوت.

ب- شمع المصادر النباتية :- ينتشر الشمع على السطح الخارجى لكثير من أجزاء النباتات الراقية وبعض انواع البكتريا فيوجد على الاوراق والساق والثمار والبذور ويوجد على السطح الخارجى لشعر القطن كما يدخل الشمع فى تركيب الافرازات اللبنية لبعض النباتات.

وهناك نوع من الشمع يطلق عليه الشمع الصناعى ويتكون من مخلوط كحولات مشبعة ذات عدد مرتفع من ذرات الكربون ويحضر صناعيا بدرجة الزيوت والدهون هدرجة كاملة على حرارة مرتفعة وضغط مرتفع في وجود عامل مساعد مثل كروميت النحاس بنسبة معينة فيحدث اختزال الاحماض الدهنية المكونه لجلسريدات الزيوت والدهون وتتحول إلى كحولات كما تتشعب سلسلتها الكربونية إذا كانت غير مشبعة والشمع الصناعى له قوام صلب ودرجة إنصهار مرتفعة عن الزيوت والدهون التى ينتج منها وله خواص تماثل خواص الشمع الطبيعى.

وهناك نوع آخر من الشمع يسمى الشمع المعدنى ويشترك مع انواع شمع النباتات والحيوانات فى الملمس الشمعى وانواع الشمع المعدنى بعضها يوجد طبيعيا وبعضها ينتج من مخلفات تقطير البترول والبعض الاخر يحضر صناعيا.

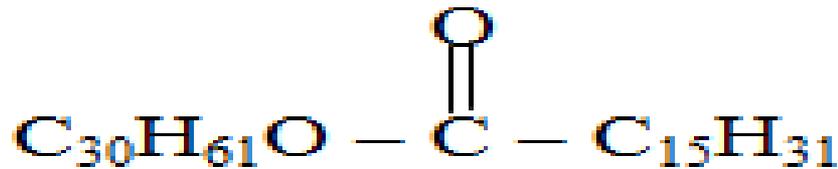
واليك ببعض الرموز البنائية كأمثلة للشموع



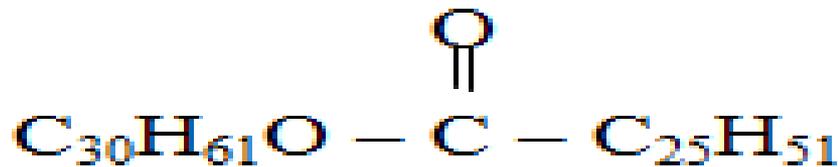
Palmitic acid



Myricyl alcohol



Bee wax(myricyl palmitate)

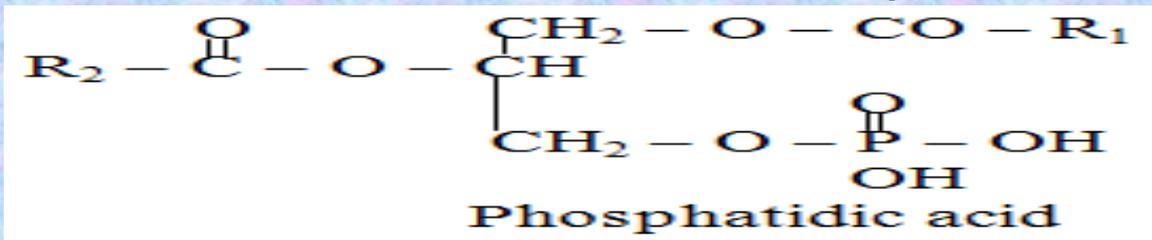


Carauba (myricyl cerotate)

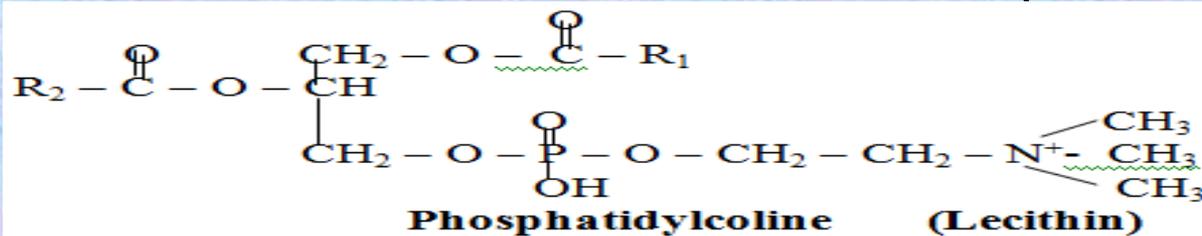
الليبيدات المركبة Compound lipids

أ- الدهنيات الفوسفاتية Phospho-lipids

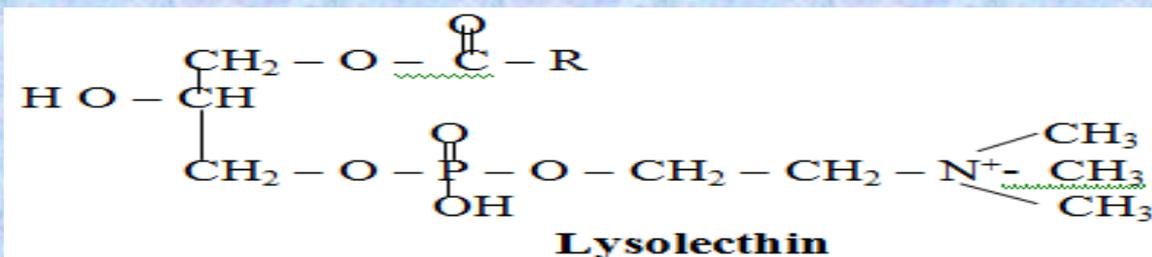
1- الاحماض الفوسفاتيية Phosphatidic acid



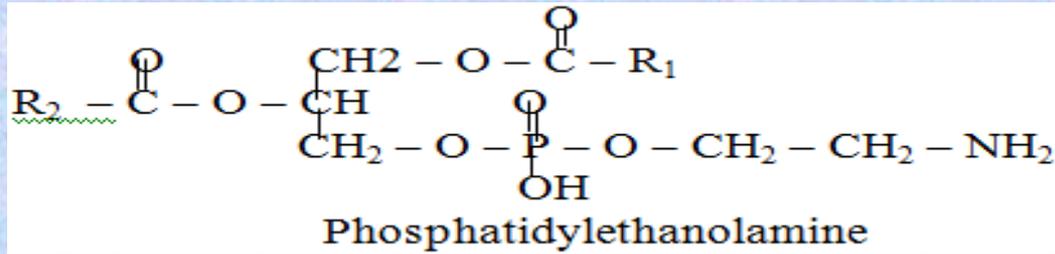
2- الليسيثينات (الفوسفاتيديل كولين) Lecithin (phosphatidyl Choline)



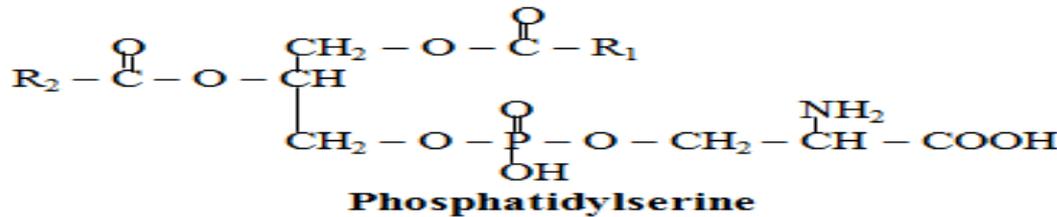
3- ليسو فوسفوليبيدات Lysophospholipidis



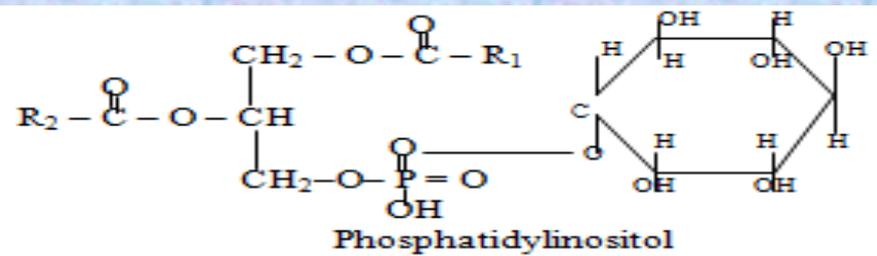
4- الكيفالينات (Cephalin)



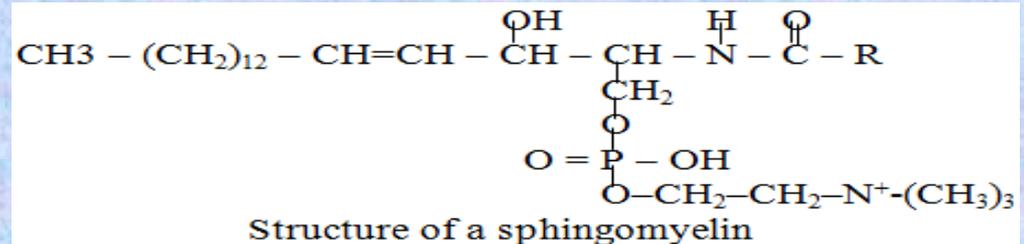
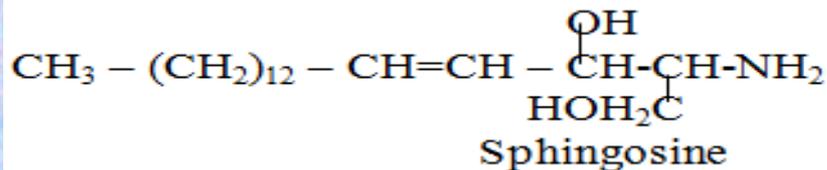
5- فوسفاتيديل سيرين Phosphatidylserine

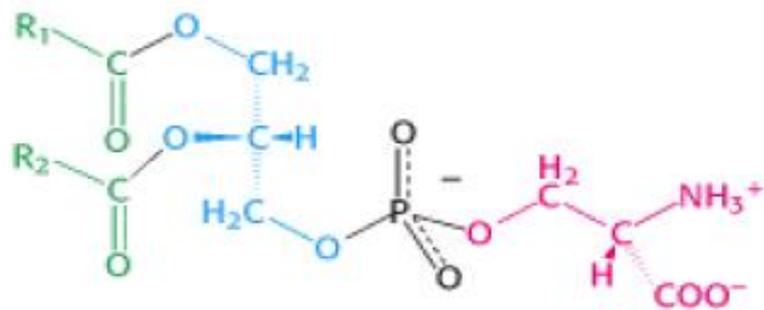


6- فوسفاتيديل الاينوسيتول (Phosphatidyinositol)

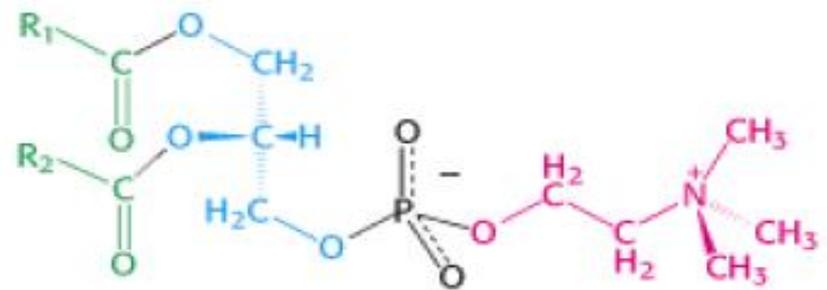


7- الاسفنجوليبيدات Sphingolipds

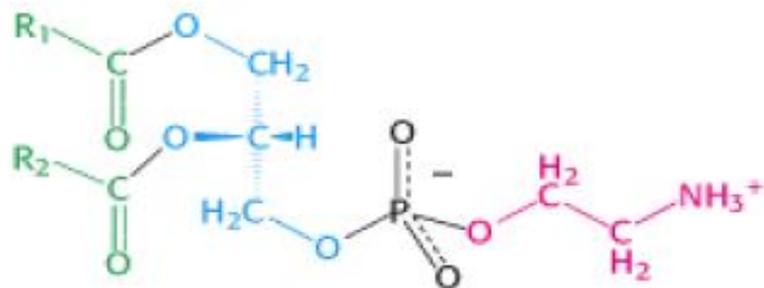




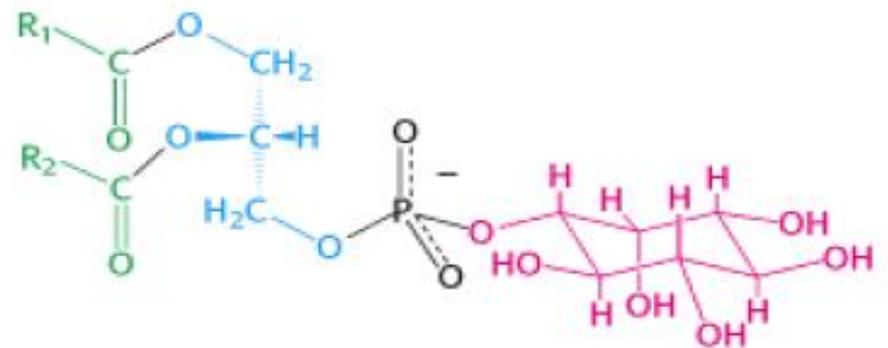
Phosphatidyl serine



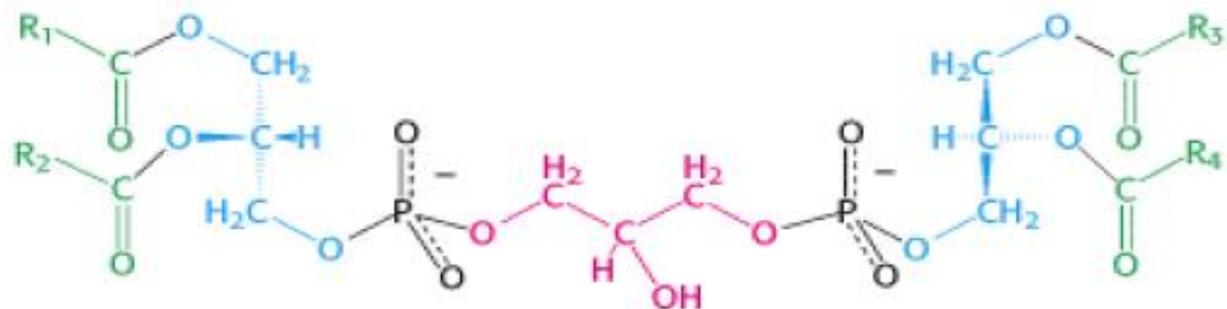
Phosphatidyl choline



Phosphatidyl ethanolamine



Phosphatidyl inositol



Diphosphatidyl glycerol (cardiolipin)

ب- الجليكوليبيدات (السربوسيدات cerebrosides Glycolipids)

تحتوى على وحدة كربوهيدرات (جلاكتوز او جلوكوز) مرتبطة بمجموعه الايدروكسيل الطرفية فى الاسفنجوزين برابطة جليكوسيدية ويرتبط بمجموعه الامين فى الاسفنجوزين جزئ حمض دهنى ذو وزن جزيئي مرتفع.

