

# كيمياء الدهون LIPID CHEMISTRY

# الليبيدات

## LIPIDS

الليبيدات lipids تشمل مجموعة من المواد التي تمتاز بلمسها الناعم ولا تذوب في الماء وتذوب في بعض المذيبات العضوية. الليبيدات او الدهون تنتمي إلى المركبات العضوية فهي تحتوى على عناصر الكربون والهيدروجين والأكسجين كما أن بعضها يحتوى على عناصر الكبريت والفوسفور والازوت. وتتركب الليبيدات كيميائياً من استرات Esters أحماض دهنية Fatty Acids مع كحولات Alcohols كما قد يختلط معها مركبات من أنواع الاسترول Sterols والكاروتينات Carotenes. ويحتوى بعضها مركبات مضادة للأكسدة Antioxidants. تنتشر الليبيدات في جميع الكائنات الحية حيث تكثر في البذور الزيتية (مثل القطن والسمسم والكتان) ومن المصادر الحيوانية للLipids دهن اللبن ودهن الحيوانات وتوجد في مح وصفار البيض انواع من الدهون الفوسفاتية. كما تنتشر الشموع وهى ليبيدات على السطوح الخارجية للنباتات مثل شمع القصب وشمع النحل.

# Classification of lipids تقسيم الليبيدات

تقسم الليبيدات تبعاً لمحتواها من مكونات الى الاقسام التالية:-

1- الليبيدات البسيطة Simple lipids وتنقسم الليبيدات البسيطة الى:-

أ- الزيوت Oils.

ب- الدهون Fats

ج- الشموع Waxes

2- الليبيدات المركبة Compound Lipids

وهذه يتبعها عدة مركبات مثل: -

أ- الدهنيات الفوسفاتية Phospholipids.

ب- سربروسيد Cerebrosides:-

ج - ليبيدات مركبة اخرى Other Compound Lipids

3 - دهنيات مشتقة Derived Lipids:-

# الإحماض الدهنية Fatty Acids

أ - إحماض دهنية مشبعة Saturated fatty acids: وأكثرها شيوعا في الليبيدات.

ب- إحماض دهنية غير مشبعة Unsaturated fatty acids: وهي أحماض دهنية تحتوى على رابطة زوجية أو أكثر

ج - هناك أحماض دهنية أخرى: بعضها يحتوى على مجموعة ايدروكسيل مثل حمض Recinoleic والبعض يحتوى على تركيب حلقى مثل ال-Chaulmoogric acid.

والأحماض الدهنية بعضها غير ضرورى حيث يستطيع الجسم تكوينه والبعض الآخر ضرورى لا غنى عنه في الغذاء ولا يستطيع الجسم تكوينه على الأقل بالقدر اللازم له ومنها حمض لينوليك ولينولينك وأراشيدونك.

الحمض الدهني	تركيب الجزيء	مكان تواجد الحمض الدهني
Acetic acid	$\text{CH}_3\text{COOH}$	النتاج الرئيسي في تخمر السكريات
Propionic	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	نتاج ثانوي في تخمر السكريات
Butyric	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	في الدهون مثل الذرة وتخمير السكريات بالبكتيريا
Caproic	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	في الدهون مثل الزبد (ومن تخمر الكربوهيدرات)
Caprylic	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	في الدهون مثل الزبد ودهون النباتات
Capric	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	في العديد من الدهون النباتية والحيوانية
Lauric	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	في زيت الاجنه، زيت النخيل ( النواة )
Myristic	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$	زيت انويه النخيل ، زيت جوز الهند
Palmitic	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	في معظم الدهون النباتية والحيوانية
Stearic	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	في معظم الدهون النباتية والحيوانية
Arachidic	$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$	زيت الفول السوداني
Lignoceric	$\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{COOH}$	زيت الفول السوداني والسيربروسيدات

# ومن أهم الأحماض الدهنية الغير المشبعة

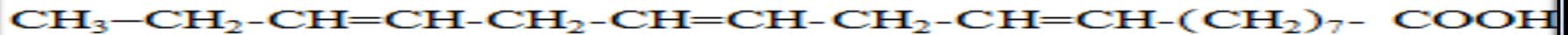
## Unsaturated Fatty acids



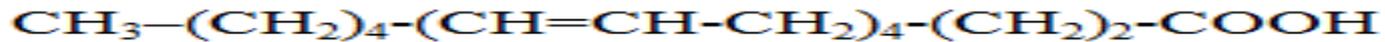
**Oleic acid (18:1) (C<sub>18-1</sub><sup>Δ9</sup>)**



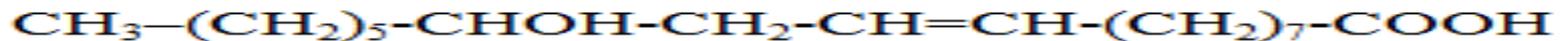
**Linoleic acid (18:2) (C<sub>18-2</sub><sup>Δ9,12</sup>)**



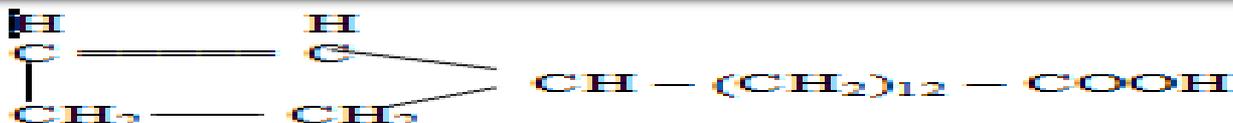
**Linolenic acid (18:3) (C<sub>18-3</sub><sup>Δ9,12,15</sup>)**



**Arachidonic acid (20:4) (C<sub>20-4</sub><sup>Δ5,8,11,14</sup>)**



**Recinoleic acid**

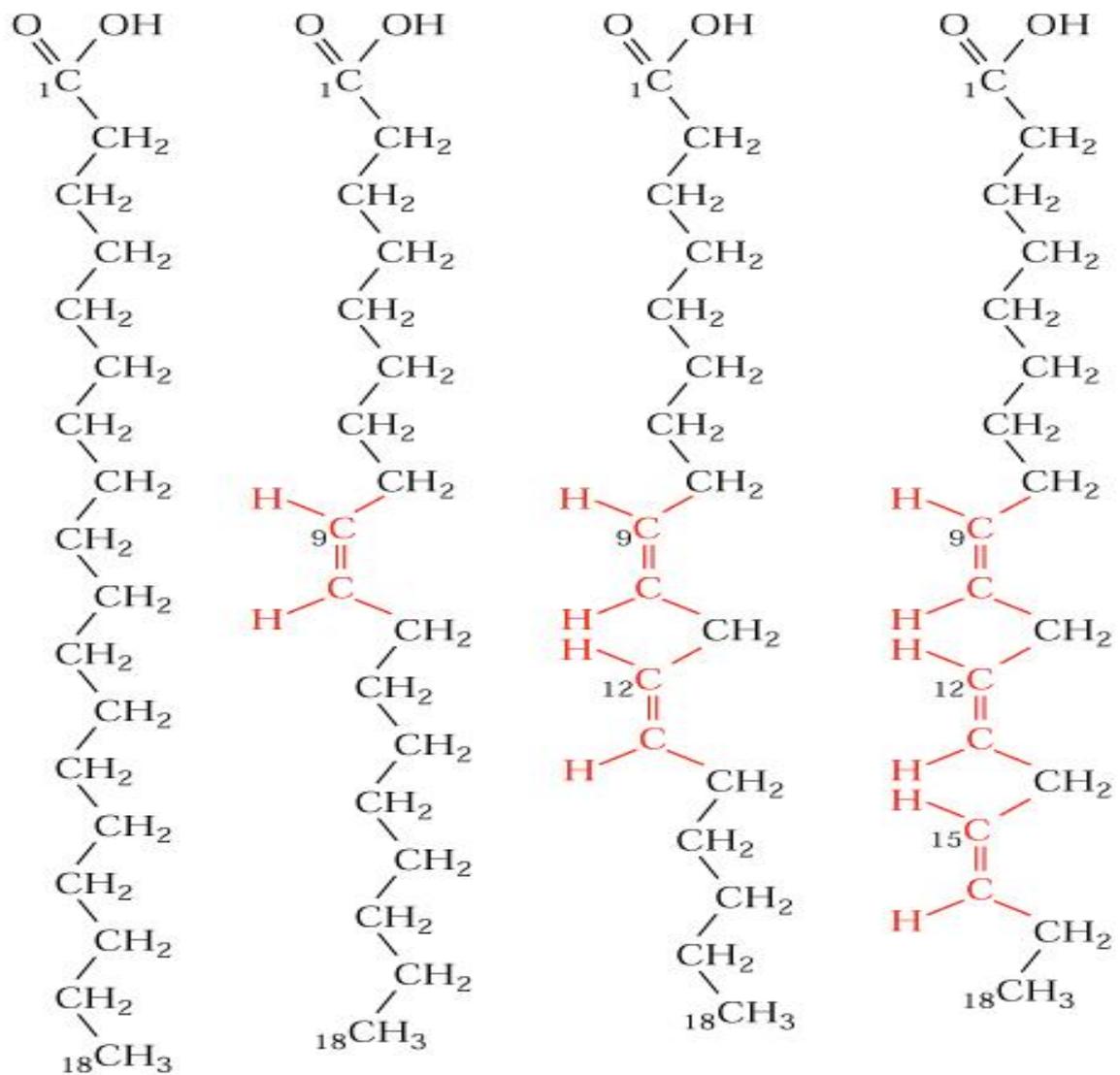


6

**Chaulmoogric acid**

Ucids

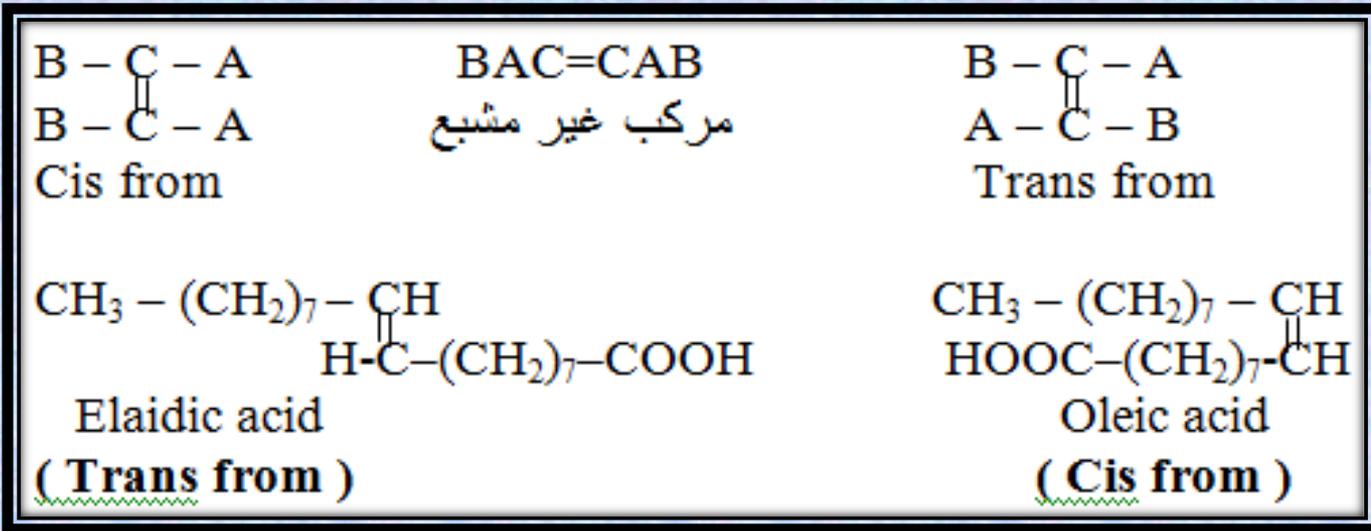
نظرا لوجود رابطة زوجية او اكثر في الأحماض الدهنية الغير مشبعة، تتواجد المشابهات الهندسية geometrical isomerism أحدهما يسمى الشكل المضاهي Cis form توجد به الذرات او المجموعات المتماثلة في نفس الاتجاه والآخر يسمى الشكل المخالف Trans form وتوجد به الذرات او المجموعات في اتجاهين مخالفين لبعضهما. وينطبق ذلك على الاحماض الدهنية الغير مشبعة تجد مثلا حمض الاوليك نظرا لأحتوائه على رابطة زوجية فيوجد له مشابهي هندسيين والحمض الموجود في الصورة Cis هو حمض الاوليك الموجود في الطبيعة والسائل على درجة الحرارة العادية بينما الموجود على الصورة Trans هو رمز حمض الـ Elaidic acid وهو لا يوجد في الطبيعة وان وجد فيكون على حالة صلبة.



**Stearic acid    Oleic acid    Linoleic acid    α-Linolenic acid**

Figure 9-1. The structural formulas of some C<sub>18</sub> fatty acids.

Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.



وكلما زاد عدد الروابط الزوجية في جزئ الحمض كلما زاد عدد المشابهات الهندسية فمثلا حمض اللينوليك يوجد له اربع مشابهات هندسية نظرا لوجود رابطتين زوجيتين والمشابهات هي:  
(Cis – trans),(trans – trans) , (trans – Cis),(Cis – Cis)

# التركيب الكيميائي للجلسريدات وانواعها :

وتختلف انواع الجلسريدات فى ترتيبها تبعا للآتى :

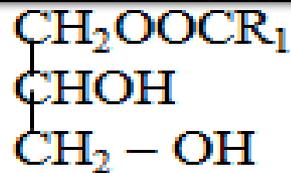
**1- عدد وحدات الاحماض الدهنية المكونه للجلسريد :** وتبعا لذلك توجد ثلاثة انواع من الجلسريدات وهى :

**أ- جلسريدات احادية Monoglycerdes :** وتتكون من ارتباط مجموعة ايدروكسيل واحدة فى جزئ الجلسرين مع جزئ واحد من حامض دهنى.

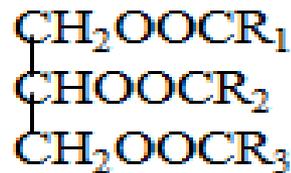
**ب- جلسريدات ثنائية Diglycerides :** وتتكون من ارتباط مجموعتين ايدروكسيل فى جزئ الجلسرين مع جزيئين احماض دهنية من نوع واحد او مختلفين.

**ج- جلسريدات ثلاثية Triglycerides :** وتتكون من ارتباط الثلاثة مجموعات ايدروكسيل فى جزئ الجلسرين مع ثلاثة جزيئات احماض دهنية من نوع واحد او من انواع مختلفة.

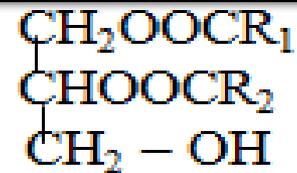
والجلسريدات الثلاثية التى تحتوى على نوع واحد من الاحماض الدهنية تسمى جلسريدات بسيطة Simple glycerides. والمحتوية على انواع مختلفة من الاحماض الدهنية تسمى جلسريدات مختلطة Mixed glycerides وعلى ذلك نجد انه تبعا لعدد ونوع وحدات الاحماض الدهنية المكونه للجلسريد ينتج عدد مختلف من الجلسريدات.



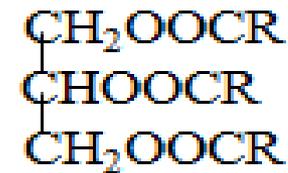
**Monoglyceride**



**(Mixed glyceride)**

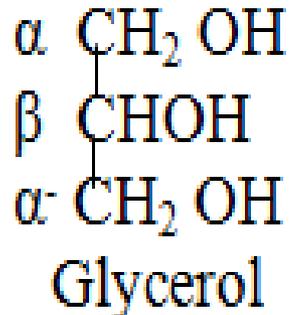


**Diglyceride**



**(Simple glyceride)**

2-موضع مجموعة أيدروكسيل الجلسرين المرتبطة مع الحامض الدهنى : مواضع مجاميع الأيدروكسيل فى جزئ الجلسرين لمجاميع الأيدروكسيل فى الجزئ من اسفل الى اعلى او العكس.



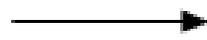
# تسمية الجلسريدات

تعتمد تسمية الجلسريدات على نوع ووضع ارتباط الاحماض الدهنية بمجاميع الايدروكسيل في جزئ الجلسرين. ويسمى الحامض الدهنى فى الجلسريد باستبدال المقطع النهائي من اسم الحامض (-ic) بالمقطع (-in) اذا كان الحامض فى نهايه اسم الجلسريد اما اذا كان الحامض وسطى فى اسم الجلسريد فيتكون باستبدال المقطع (-ic) بالمقطع (-o) كما هو واضح بالامثلة التالية :



Oleic acid

(Free acid)



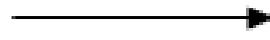
Oleo or olein.

( In glyceride ).



Stearic acid

(Free acid)



Stearo or stearin

( in glyceride)



Palmitic acid

(Free acid)



Palmito or palmitin.

( in glyceride )

وبالنسبة للجليسريدات الاحادية Monoglycerides فيجربى تسميتها على اساس ان هناك نوعين منها وهما:-

1-  $\alpha$ -monoglyceride (مجموعة الايدروكسيل فى الوضع  $\alpha$  او-  $\alpha$  مرتبطة مع حامض دهنى واحد).

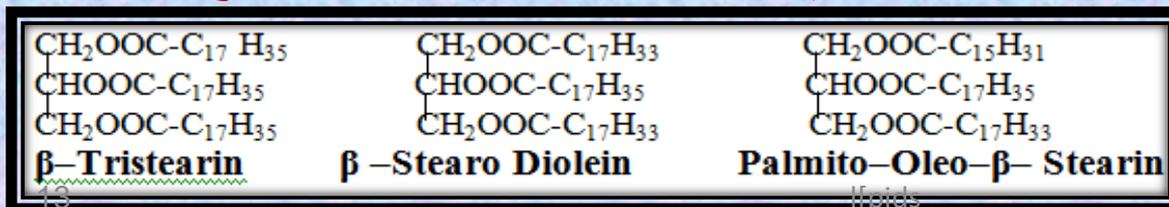
2- والنوع الثانى هو ال-  $\beta$  - monoglyceride



اما فى حالة الجليسريدات الثنائية Diglycerides فيجربى تسميتها على اساس ان هناك نوعين منها وهما  $\alpha$  او  $\alpha$ - Diglycerides وال-  $\alpha - \beta$  diglycerides



اما فى حالة الجليسريدات الثلاثية Triglycerides فيجربى تسميتها على اساس ان هناك نوع واحد منها  $\beta$ - triglyceride



# مكونات الزيوت والدهون

أ- مواد متصبنة

ب- مواد غير متصبنة

# Rancidity of oils and fats

# تزنخ الزيوت والدهون

أ- تزنخ التحلل المائي Hydrolytic Rancidity: وفيه يحدث التحلل المائي للجلسريدات الدهنية بفعل انزيمات التحلل المائي للدهون Lipase فتتفرد الاحماض الدهنية وتزيد درجة حموضة الزيت والدهن. يحدث هذا التزنخ فى المنتجات المحتوية على أنزيم Lipase مثل البذور الزيتية اثناء تخزينها وفى منتجات الألبان.

ب- التزنخ الكيتونى Ketonic rancidity: يحدث هذا النوع من التزنخ بتاثير انواع من الكائنات الدقيقة مثل فطر *Asparagellus niger* على الدهنيات التى تحتوى عادة مركبات أزوتية بكميات غير قليلة مثل زيت جوز الهند. يرجع هذا النوع من التزنخ الى حدوث اكسدة حيوية بطريقة الاكسدة فى الوضع بيتا وفى وجود الانزيمات المؤكسدة Peroxidases التى تنتجها الكائنات الدقيقة.

ج - التزنخ التاكسدى Oxidative Rancidity: ويحدث هذا النوع من التزنخ بتاثير اكسجين الهواء الجوى وهو اكثر انواع التزنخ التى تتعرض لها الزيوت والدهون ويصحبه زيادة كثافة ولزوجة الزيت او الدهن ويقل بها **العدد اليودى** (العدد اليودى مقياس لدرجة عدم تشبع الزيت او الدهن ) ويقدر بعدد جرامات اليود اللازمة لتشبع 100 جرام من الزيت او الدهن، كما تتكون مركبات كحولية وأدهيدية وكيتونية مع تغيرات فى الطعم والرائحة ويلاحظ فى هذا النوع من التزنخ عدم حدوث تحليل مائي للجلسريدات وذلك لعدم زيادة الحموضة بدرجة ملموسة والتفاعلات المؤدية لهذا النوع تسير باضافة الاكسجين الى وحدات الاحماض الدهنية غير المشبعة المكونة للجلسريدات فتتكون مركبات وسطية من نوع فوق الاكسيد وهذه تتحول فى خطوات تالية الى مركبات كحولية او كيتونية.

ويمكن الكشف عن حدوث هذا النوع من التزنخ فى الجلسريدات بواسطة بعض الاختبارات المستعملة للكشف عن الالدهيدات باختبار شف وباختبارات اخرى للكشف عن وجود مركبات فوق الاكسيد فى الزيت عند طريق تقدير التزنخ وذلك بتقدير اليود المنفرد ( عند اضافة يوديد بوتاسيوم فى وسط حامض ) بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم ويعبر عن مقدار التزنخ هنا بدرجة فوق الاكسيد (**رقم البيروكسيد Peroxide number**) وهو عبارة عن عدد المليمولات من فوق الاكسيد التى توجد فى 100 جرام من المادة الدهنية.

# Antioxidants مضادات الاكسدة