الفصل الثاني

اللبيدات (الدهون او الشحوم) lipids

اللبيدات : عبارة عن مواد عضوية تتميز بانها لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في مذيبات خاصة تسمى مذيبات الدهون وهي(الايثر،الايثر البترولي، البنزين ، الكلوروفورم ، رابع كلوريد الكاربون ، الكحول الساخن)

Lipids

تعريف الدهون :- عبارة عن أسترات ناتجة من اتحاد الكليسيرين مع الأحماض الدهنية . (وهي تجمع الدهون والزيوت) .

مصادر اللبيدات:-

المملكة الحيوانية ، المملكة النباتية

أمثلة عن اللبيدات الحيوانية : الزبد، دهن الحيوان .

اللبيدات النباتية : زيت الزيتون ،زيت جوز الهند ،زيت بذور القطن والسمسم .

التركيب الكيمياوي للدهون:-

تتركب الدهون من :-

1 – الكليسيرين Glycerin .

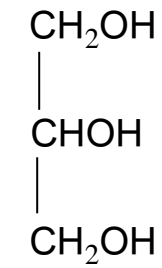
2 – الأحماض الدهنية Fatty acid .

عند اتحاد الكليسيرين مع الأحماض الدهنية يتكون الاستر الذي هو عبارة عن الدهن أو الزيت . والكليسيرين هو عبارة عن كحول ثلاثي الهيدروكسيل .

إذن كل جزء من الكليسيرين يمكن ان يتحد مع ثلاث جزيئات من الأحماض الدهنية مكونا ثلاثي الكليسريد وهو اصطلاح للدهون او الزيوت وهي كلمة تطلق على الاستر. إذن كل ما نأكله من دهون أو زيوت ما هو إلا مركب ثلاثي الكليسريد (كليسيرين + أحماض دهنية) .

الكليسيرين Glycerin

كحول ثلاثي الهيدروكسيل سائل كثيف القوام حلو الطعم يذوب في الماء ولا يذوب في البنزين أو الايثر ، وله القابلية على الاحتفاظ في الماء لذا يضاف إلى بعض المواد للمحافظة على نسبة رطوبة ثابتة مثل التو باكو .



Glycerin

الأحماض الدهنية :-

تقسم الأحماض الدهنية إلى :-

1- أحماض دهنية ذات عدد منخفض من ذرات الكاربون (4-10) مثل

حامض البيوتريك Butyric acid 4 ذرات كاربون

حامض الكبرويك Caproic acid 6 ذرات كاربون

حامض الكبر يليك Caprelic acid 8 = =

حامض الكبريك Capric acid 10 = =

وتسمى الحوامض الدهنية الطيارة .

2 – أحماض دهنية ذات عدد مرتفع من ذرات الكاربون (وزن جزيئي مرتفع)

وتقسم إلى :-

أ– أحماض دهنية مشبعة ذات عدد مرتفع من ذرات الكاربون (وزن جزيئي مرتفع)

عدد ذرات الكاربون (18–16) مثل :

حامض البالمتيك Palmitic acid $C_{15}H_{31}COOH$

حامض السيتاريك Stearic acid $C_{17}H_{35}COOH$

صفاتها :

1–لها عدد زوجي من ذرات الكاربون .

2–كثافتها منخفضة.

3–لا تذوب في الماء بل في المذيبات الخاصة بالدهون .

4–صلبة .

5–ليست أساسية بالنسبة للجسم .

6–لا يمكن إضافة اليود أو الهيدروجين .

ب – أحماض دهنية غير مشبعة ذات وزن جزيئي مرتفع :-

خواصها :-

1-تتميز باحتوائها على أواصر مزدوجة وكلما ازداد عدد الأواصر المزدوجة قل تشبع الحامض.

أهم الحوامض غير المشبعة :-

Oleic acid ← آصرة مزدوجة واحدة بين ذرتي الكاربون 9 ،10 .

Linoleic acid ← آصرتين مزدوجتين .

Linolenic acid ← ثلاثة أواصر مزدوجة .

وهذه الحوامض هي مشتقات من الحامض الدهني Stearic acid وحامض الاراجيدونك Arachidonic acid .

1- تذوب في مذيبات الدهون فقط .

2- بعضها ضرورية للجسم تسمى بالحوامض الدهنية الأساسية (EFA).

وسميت أساسية لعدم قدرة الجسم على تكوينها ولا يستطيع العيش بدونها مثل :-

(Arachidonic acid , Linolenic acid , Linoleic acid).

تقسم المواد الدهنية (اللبيدات) إلى ما يلي :-

1- لبيدات بسيطة : مثل الدهون والزيوت والشمع .

2- لبيدات مركبة : مثل Galacto lipids , Phospho lipids .

3- لبيدات مشتقة : مثل الكولسترول الفيتامينات الذائبة في الدهن .

اللبيدات البسيطة :-

عبارة عن أسترات ناتجة من اتحاد الكليسرين مع الأحماض الدهنية فعندما تكون الأحماض الدهنية الداخلة في تركيب الاستر أحماض دهنية مشبعة فالمادة الدهنية تكون بحالة صلبة في درجة حرارة الغرفة مثل الزبد ،الدهن الحيواني .

أما إذا كانت الأحماض الدهنية الداخلة في تركيب الاستر أحماض دهنية غير مشبعة فالمادة الدهنية تكون سائلة في درجة حرارة الغرفة وتسمى بالزيوت مثل زيت الزيتون ،زيت الذرة ،زيت زهرة الشمس .

الشمع :-عبارة عن أسترات لأحماض دهنية عالية وتختلف عن الدهون والزيوت كونها تحتوي على كحولات ذات وزن جزيئي مرتفع وهي تتكون من اتحاد كحول أحادي الهيدروكسيل له وزن جزيئي مرتفع مع حامض دهني واحد يتميز بارتفاع وزنة الجزيئي .

اللبيدات المركبة :-

عبارة عن أسترات ترتبط بها مجموعة إضافية لذا تقسم إلى :

1-فوسفو لبيدات : تحتوي على عنصر الفسفور والنتروجين .
2-كالاكتولبيدات : تحتوي على سكر الكالاكتوز .
3-ليبوبروتينات : تحتوي على (بروتين+ مواد دهنية) مثل أنزيم الثرومبوكينيز.
4-لبيدات كبريتية : تحتوي على الكبريت .

اللبيدات المشتقة :-

وهي اللبيدات التي يمكن الحصول عليها بالتحلل المائي للبيدات البسيطة والمركبة

وتشمل :-

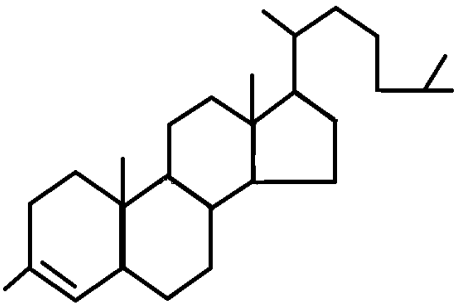
1-الأحماض الدهنية .

2-الستيرولات Sterols .

3-اللبيدات الملونة (الكاروتينات) Lipo chrotines .

4-الفيتامينات الذائبة في الدهن .

مثال على Sterols هو الكولسترول Cholesterol



الخواص الطبيعية للدهون

1-ذوبان الدهون

2-خاصية عدم الإشباع في الأحماض الدهنية

3-استحلاب الزيوت

4-

1-ذوبان الدهون :-

الدهون مواد لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية والتي تسمى بمذيبات الدهون مثل البنزين، الكلوروفورم، الكحول، رابع كلوريد الكاربون .

2-خاصية عدم الإشباع في الأحماض الدهنية :-

الأحماض الدهنية المشبعة تكون فيها جميع ذرات الكاربون مشبعة لذا لا يمكن لهذا النوع من الأحماض الدهنية أن تتفاعل مع اليود . أما الأحماض الدهنية غير المشبعة تتفاعل مع اليود حيث تتشبع الأواصر المزدوجة باليود فنلاحظ في البداية اختفاء لون اليود ويبقى اللون ثابت عند تشبع كافة الأواصر المزدوجة .

لذا يكون الرقم اليودي للحوامض الدهنية غير المشبعة أعلى من الرقم اليودي للحوامض الدهنية المشبعة .

كما تتحول الحوامض الدهنية غير المشبعة إلى حوامض دهنية مشبعة بإضافة الهيدروجين وهذه الفكرة الأساسية المستخدمة في هدرجة الزيوت النباتية وتحويلها من حالة سائلة إلى دهون صلبة والتي تسمى بالسمن النباتي .

أمثلة على حوامض دهنية مشبعة :-

Palmetic acid ، Stearic acid

أمثلة على حوامض دهنية غير مشبعة :-

Oleic acid , Linoleic acid , Linolenic acid , Arachidonic acid

3-استحلاب الزيوت :-

عند وضع قطرة من الزيت في أنبوبة اختبار فيها ماء ورجها نلاحظ أن قطرة الزيت تنقسم إلى أجزاء صغيرة تنتشر في الماء مكونة مستحلب غير دائم لأنة سرعان ما تتجمع هذه الأجزاء الصغيرة مرة أخرى مكونة قطرة الزيت والتي تطفو على سطح الماء وهذا ما يسمى بالمستحلب الوقتي .

وجد انه في وجود مواد معينة تسمى بالعوامل الاستحلابية يبقى المستحلب مدة أطول مثل استخدام الأحماض الصفراوية ،الصابون ، زلال البيض ،بعض أنواع الاصماغ وغيرها .

عمل العوامل الاستحلابية :-

تقوم العوامل الاستحلابية بتقليل أو خفض التوتر السطحي للوسط المائي حيث إنها تدمص على سطح الحبيبات الدهنية مكونة غشاء رقيق وبذلك تقلل من تجمع هذه الحبيبات فيبقى المستحلب ثابتا لمدة طويلة .

وهناك نوعان من الاستحلاب :-

1-الاستحلاب الوقتي .

2-الاستحلاب الدائمي .

التفاعلات الكيمياوية للدهون

1-اختبار سالكوفسكي

يستخدم هذا الاختبار للتعرف على وجود الكولسترول ولكنة لا يستخدم في المختبرات الصحية لكونه غير حساس ودقيق .النتيجة الموجبة للاختبار هي تكون طبقتين حمراء (حمراء وحمراء مصفرة) .

ملاحظة : يجب أن تكون أنبوبة الاختبار جافة عند إجراء الاختبار .

2-اختبار ليبرمان

من الاختبارات الخاصة بالكولسترول حيث يستخدم هذا الاختبار لتقدير كمية الكولسترول في الدم لكونه من الاختبارات الحساسة للكولسترول. النتيجة الموجبة للاختبار هو تكون لون وردي فاتح الذي يتحول بسرعة إلى اللون البنفسجي المائل الى الزرقة ثم يتحول في النهاية إلى اللون الأخضر.

الثوابت الدهنية

تسمى الثوابت لأنها لا تتغير للنوع الواحد في المادة الدهنية لان أي تغيير في قيمتها يدل على عدم نقاوة تلك المادة الدهنية.

1-رقم الحموضة Acidity Number

هو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في غرام واحد من الدهن أو الزيت .

أهمية هذا الثابت :-

إن زيادة رقم الحموضة للمادة الدهنية عن المعدل الاعتيادي يدل على حدوث تزنخ تحليلي للمادة الدهنية ونتيجة لذلك تنفصل الأحماض الدهنية من الدهون وتبقى موجودة بصورة حرة وهي الأحماض التي تجرى لها المعايرة .

ويقصد بالتزنخ التحليلي هو تحلل بعض الدهن أو الزيت إلى أحماض دهنية وكليسيرين وهذا التحلل المائي قد يحدث نتيجة لوجود أنزيم اللايبيز بالبكتيريا أو الفطريات التي تهاجم المادة الدهنية أو الزيت أو لان المادة الدهنية نفسها تحتوي على آثار من هذا الإنزيم مثل البذور الزيتية أو الزيوت المستخلصة بواسطة العصر أما المستخلصة بواسطة المذيبات العضوية فلا تحتوي على هذا الإنزيم فيصعب تزنخها اما الدهن الحيواني عملية تزنخه تعود نتيجة تلوثه بالفطريات المفرزة لإنزيم اللايبيز .

$$\text{Acid Value} = \frac{\text{Titration (A-B)} \times N \times 56.1}{\text{Wt. Of sample}}$$

$$\text{Free fatty acid \%} = \frac{\text{Titration(A-B)} \times N \times 282 \times 100}{1000 \times \text{Wt. Of sample}}$$

282 = الوزن الجزيئي ل Olic acid لكونه موجود في الأنسجة الدهنية .

رقم البيروكسيد Peroxide

تعريفة

هو عدد الملليلترات من محلول ثايوكبريتات الصوديوم (0.001) اللازمة لمعايرة اليود الناتج من معاملة (1) غم من المادة الدهنية بيوديد البوتاسيوم في وسط حامضي .

إن زيادة هذا الرقم يدل على حدوث تزنخ بالمادة الدهنية مع تكون فوق اكاسيد أي يعطي فكرة عن مدى التزنخ الاوكسيدي للمادة الدهنية .حيث إن التزنخ التاكسدي هو نتيجة لتعرض المادة الدهنية لأوكسجين الجو حيث يضاف الأوكسجين إلى الأواصر المزدوجة وتتكون مركبات فوق اوكسيدات التي تتحلل إلى الديهايدات وكيتونات .

$$\text{Peroxide value} = \frac{\text{ml of } Na_2S_2O_3 \times N \times 1000}{\text{Wt. of sample}}$$

الرقم اليودي Iodine Number

هو عدد غرامات اليود التي تمتصها(100) غم من الزيت أو الدهن لتشبيع الأواصر المزدوجة الموجودة بهذه الكمية من المادة الدهنية .

أهمية الرقم اليودي :

عادة يتحد اليود مع الأحماض الدهنية التي تحتوي على أواصر مزدوجة حيث يعطي فكرة عن مدى عدم تشبع الأحماض الدهنية الداخلة في تركيبها . وعند انخفاض قيمة الرقم اليودي يدل ذلك على تشبع الأحماض الدهنية التي تدخل في تركيبها المادة الدهنية .

$$-CH=CH-+I_2 \rightarrow -CHI-CHI-$$

مثال :-

الرقم اليودي لزيت جوز الهند ثابت (9-10)

الرقم اليودي لزيت بذور الكتان (180-200)

إن الزيوت القابلة للجفاف تعتبر أعلى الزيوت من حيث قيمة رقمها اليودي ودائما الرقم اليودي للزيوت يكون أعلى من الرقم اليودي للدهون الصلبة أيضا يستخدم لكشف الغش الموجود في زيت الزيتون

$$\text{Iodine Number} = \frac{\text{Titration (B-A) N x0.1269 x100}}{\text{Wt . of sample}}$$

حيث أن:-

A= عدد سم^3 من ثايوكبريتات الصوديوم (عشر عياري) اللازمة لمعادلة عينة الزيت .

B = عدد سم^3 من ثايوكبريتات الصوديوم (عشر عياري)اللازمة لمعادلة عينة البلانك(Blank)،1269 غم يود=1سم^{3}من محلول ثايوكبريتات الصوديوم (N0.1)

الخواص الطبيعية والكيميائية للدهون

ذوبان الدهون :-

أ- تضاف قطرتين من الدهن أو الزيت إلى (1) مل من هذه المذيبات: الماء، 2%كربونات الصوديوم ، الكحول البارد، الكحول الحار .

ب- ترج الأنابيب جيدا ويلاحظ ذوبان الدهن أو الزيت في المذيب باختفاء طبقة الدهن

استحلاب الزيوت :-

أ- تؤخذ ثلاثة أنابيب اختبار ويوضع في الأولى (2) مل ماء مقطر وفي الثانية (2) مل من محلول الألبومين وفي الثالثة (2) مل من ملح العصارة الصفراوية المخففة.

ب - تضاف قطرتين من الزيت إلى كل أنبوبة .

ج - ترج الأنابيب جيدا وتترك في حامل الأنابيب ،ظهور التعكر يعني تشتت الزيت في الماء ليكون المستحلب .

د - يعاد فحص الأنابيب الثلاث بعد (10) دقائق.

اختفاء التعكر وظهور مؤقت فأن المستحلب وقتي وفي حالة عدم اختفاء المستحلب فأن المستحلب دائمي .

ظاهرة عدم الاشباع

أ- تذاب كمية من زيت الطبخ الاعتيادي في (2)مل من الكلوروفورم ثم يضاف محلول اليود الكحولي الخاص قطرة قطرة . فيلاحظ اختفاء لون اليود .

ب – يستمر في الإضافة حتى يلاحظ عدم اختفاء لون اليود بل يظل كما هو ثم تحسب عدد القطرات المستخدمة .

ج – تعاد التجربة السابقة على زيت الذرة وزيت الزيتون .

كشف سالكوفسكي

أ- تضاف كمية من بلورات الكولسترول في (2) مل من الكلوروفورم .

ب – يضاف (2) مل من حامض الكبريتيك المركز بهدوء وحذر على جدران الأنبوبة لتكون طبقتين حمراء منفصلتين وتلاحظ الألوان المتكونة .

كشف ليبرمان

أ- تذاب كمية قليلة من بلورات الكولسترول في (2) مل الكلوروفورم .

ب- تضاف (10) قطرات من انهدريد حامض ألخليك ثم قطرتين من حامض الكبريتيك المركز في الأنبوبة جيدا وتلاحظ الألوان المتكونة .

رقم الحموضة Acidity Number & Free Fatty Acid

عدد ملي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) اللازمة لمعايرة الأحماض الدهنية في (1) غم من الزيت أو الدهن .

تقدير رقم الحموضة Aacid Value

1-يوزن (5-2) غم من الزيت او الدهن في دورق مخروطي سعة (250) مل .

2-أضف إلى العينة (50) مل من الكحول الاثيلي (98%).

3-سخن محتويات الدورق في حمام مائي حتى الغليان .

4-أضف إلى محتويات الدورق (3-2) قطرات من دليل الفينولفثالين ثم معادلة المحتويات بواسطة محلول (KOH) (0.1 N) حتى ظهور اللون الوردي الفاتح الذي يدوم (20)ثانية .

5-كرر العملية السابقة بدون إضافة دهن أو زيت .

$$\text{Acid Value} = \frac{\text{Titration}(A-B)\times N \times 56.1}{\text{Wt.of sample}}$$

$$\text{Free Fatty Acid \%} = \frac{\text{Titration}(A-B)\times N \times 282 \times 100}{1000 \times \text{wt.of sample}}$$

282 : الوزن الجزيئي ل Oleic acid وهو الحامض الناتج من الأنسجة الدهنية .

رقم البيروكسيد Peroxide value

عدد مليلترات من محلول ثايوكبريتات الصوديوم اللازمة لمعايرة (1) من الزيت أو الدهن.

1-يوزن(2-1) غم من الزيت أو الدهن في (30) مل من محلول الكلوروفورم في حامض ألخليك الثلجي (60+40)في دورق مخروطي .

2-أضف (5-3)مل من يوديد البوتاسيوم المشبع إلى محتويات الدورق ثم يقفل الدورق جيدا .

3-تحرك محتويات الدورق حركة دائرية حتى يذوب الدهن او الزيت ثم وضع الدورق في مكان مظلم لمدة (25-20)دقيقة .

4-أضف إلى محتويات الدورق (20)مل من الماء المقطر ثم عادل اليود المنفرد بمحلول ثايوكبريتات الصوديوم (N 0.0001)حتى الوصول إلى ما قبل نقطة التعادل (لون اصفر باهت).

5-أضف بضع قطرات من محلول النشا إلى الدورق مع الاستمرار في التعادل حتى زوال اللون الأزرق

6-احسب رقم البيروكسيد :-

$$\text{Peroxide value} = \frac{\text{ml of } Na_2S_3O_4 \times N \times 1000}{\text{Wt. of sample}}$$

الرقم اليودي

1-اخلط العينة جيدا أو سخنها إذا لزم الأمر .

2-أوزن دورقا زجاجيا فارغا ثم سجل الوزن ثم ضع في الدورق (0.2 -0.5)غم من العينة المراد تقدير رقمها اليودي .

3-أوزن بدقة الدورق مع الزيت وسجل وزن عينة الزيت .

4-أضف إلى الدورق (30-20)مل من الكلوروفورم ليذوب الزيت.

5-أضف (25)مل من محلول هانس اليودي واترك الدورق ساكنا لمدة 30 دقيقة مع التحريك لفترة زمنية وذلك بعد غلق الدورق جيدا.

6-أضف (10) مل من يوديد البوتاسيوم (10%) وحرك جيدا ثم أضف مباشرة (100) مل من الماء المقطر لغسيل جميع اليود قد يكون علق بعنق الدورق .

7-عادل الزائد من اليود بمحلول ثايوكبريتات الصوديوم (0.1) حتى يصبح لون المحلول الأصفر الشاحب .

8-أضف بضع قطرات من دليل النشا ثم استمر في المعايرة حتى زوال اللون الأزرق تماما .

9-كرر الخطوات السابقة بدون إضافة الزيت أو الدهن .

10- احسب قيمة الرقم اليودي كما يلي :

$$\text{Iodine Number} = \frac{(B-A) \times N \times 0.1269 \times 100}{\text{Wt . of sample}}$$

A عدد مللترات ثايوكبريتات الصوديوم التي لزمت لمعادلة عينة الزيت.

B عدد مللترات ثايوكبريتات الصوديوم التي لزمت لمعادلة عينة البلانك .

0.1269 غم يود = اسم^3 من محلول ثايوكبريتات الصوديوم (0.1 N) .