

Lipids

الدهون

هي مجموعة مركبات عضوية غير متجانسة لا تذوب بالماء وتذوب بالمذيبات اللاقطبية مثل الكحول والايثر والكلوروفورم CHCl_3 ورابع كلوريد الكربون CCl_4 . وهي تشكل 50% من تركيب الخلية الحية.

من أهم وظائفها:

- 1- تعتبر مصدر مهم للطاقة اذ ان (1 gm of Fat $\longrightarrow$ 9Kcal).
- 2- تعمل كمواد عازلة لاجزاء الجسم كالدهون المحيطة بالقلب والكلى.
- 3- تعمل كمولدات للهرمونات والاحماض الصفراوية وبعض الفيتامينات مثل D.

ملاحظة: ان زيوت وشحوم محركات المكائن هي مشتقات نفطية لاقيمة غذائية لها.

Fatty acids

الحوامض الشحمية:

هي حوامض كربوكسيلة ذات سلسلة هيدروكربونية مستقيمة زوجية العدد (لذرات الكربون) وغير حلقية تنتهي بمجموعة الكربوكسيل وتعد هذه الحوامض اللبنة الاساسية للدهون والزيوت الغذائية. وتوجد في الطبيعة متحدة مع الكليسيرول وليس بشكل حر. وهي على نوعين اما مشبعة وهذه تكون صلبة شمعية في درجة حرارة الغرفة مثل حامض البالمييك او الستيارك او غير مشبعة وهذه تكون سائلة في درجة حرارة الغرفة مثل حامض الاوليك واللينولييك.

Classification of Lipids

تصنيف الدهون :

(1) الدهون البسيطة Simple Lipids وتشمل:

- (أ) الشحوم والزيوت Fat&Oil وهي أكثر الدهون انتشاراً في الطبيعة وهي استرات الكليسيرول مع ثلاثة احماض شحمية لذا تسمى الـكليسريدات الثلاثية.
- (ب) الشمع Wax مثل شمع العسل.

(2) الدهون المركبة compound Lipids وتشمل:

- (أ) الدهون الفسفورية phospholipids ومنها:
- 1- الدهون الفسفورية الحاوية على النتروجين مثل الليسيثين والسيفالين.
- 2-الدهون الفسفورية الغير حاوية على النتروجين مثل الكارديولين .

(ب)الدهون السفنكولية Sphingolipids وتشمل:

- 1- السفنكومالين .
- 2- السيرميدات cermids .
- 3- الدهون السكرية Glycolipids .

(3) الدهون المشتقة Derived Lipids وتشمل:

- (أ) الحوامض الشحمية/وهي حوامض كربوكسيلية مشبعة او غير مشبعة وتمثل اللبنه الاساسية للزيوت او الشحوم.
- (ب)الستيرويدات/ مثل الكوليستيرول , الاحماض الصفراوية , الهرمونات الجنسية.
- (ج) التربينات/ مثل الزيوت العطرية

الكشوفات الخاصة بالدهون:

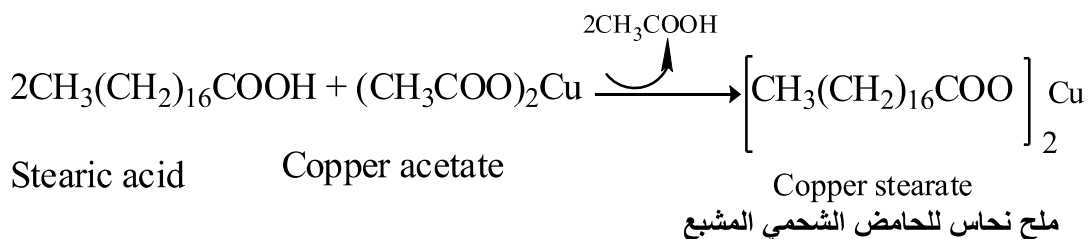
Unsaturation Test

اولاً/كشف عدم التشبع:

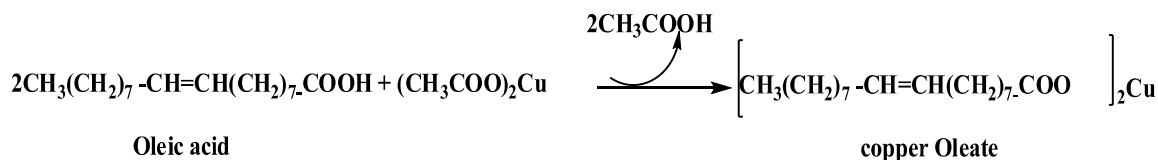
Copper Acetate

(1) خلات النحاس :

تعتمد هذه التجربة على أن الاحماض الدهنية المُشبعة الحرة تتحد مع خلّات النحاس مكونة املاح النحاس (صابون النحاس) وبشكل راسب اخضر مزرق Bluish green في الطبقة المائية السفلى (water layer) بينما تعطي الحوامض الشحمية غير المشبعة املاح النحاس الخضراء في طبقة الايثر البترولي العليا.



راسب ازرق في الطبقة المائية السفلى



أوليّنات النحاس (لون اخضر)ذائب في طبقة الايثر العليا

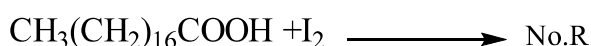
Procedure: توضع كمية قليلة من حامض الستياريك المشبع في T.T1 وتوضع كمية قليلة من حامض اوليك غير المشبع في T.T2 ثم يضاف 3مل من الايثر لكل منهما وترج جيداً, بعد ذلك نضيف 3مل من خلّات النحاس وتترك لفترة قصيرة ونلاحظ تكون راسب ازرق في الطبقة المائية السفلى للحامض المشبع(الستيارك)ولون اخضر في طبقة الايثر العليا بالنسبة للحامض غير المشبع(الاوليك).

ملاحظات:

- 1- يستخدم هذا الكشف للتمييز بين الحوامض الدهنية المشبعة وغير المشبعة.
- 2- لو أعدنا التجربة مع الكليسيريدات المتعادلة بدلا من الاحماض الدهنية سنلاحظ عدم حدوث اي تغيير في حالة اضافة خلات النحاس, لذا يمكن استخدام هذا الكشف لتمييز الكليسيريدات المتعادلة عن الاحماض الدهنية.
- 3- تجنب الرج الشديد لمنع تكون مستحلب ثقيل وبالتالي فشل التجربة.

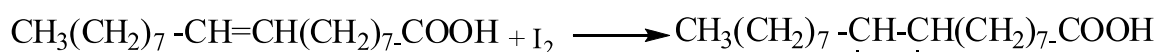
(2) كشف اليود : Iodine Test

في الاحماض الشحمية المشبعة تكون جميع ذرات الكربون مشبعة ولذلك لايمكن ان يتفاعل اليود مع الحامض المشبع ،اما لاحماض غير المشبعة فان اليود يتفاعل معها بمايؤدي الى تشبع جميع الاواصر المزدوجة ولهذا السبب يختفي اللون (لون اليود) والى حين تشبع جميع الاواصر المزدوجة عندها يبقى لون اليود.



Stearic acid

appearance color directly



Oleic acid

disappearance of color

Procedure: تذاب الحوامض الشحمية في الايثر البترولي وتوضع كل منها في انبوبة اختبار منفصلة ثم يضاف محلول اليود قطرة ..قطرة، ويلاحظ اختفاء لون اليود في انبوبة حامض الاوليك غير المشبع وظهور اللون عند الاستمرار بالاضافة (لان الاواصر المزدوجة تشبعت) ، بينما يظهر لون محلول اليود مباشرةً عند اضافة القطرة الاولى منه الى حامض الستياريك المشبع.

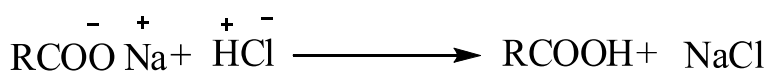
ملاحظة: يجب اضافة اليود قطرة قطرة مع الرج وتجنب اضافة محلول اليود بكمية كبيرة دفعة واحدة ، لان ذلك من شأنه ان يشبع الاواصر المزدوجة وظهور اللون مباشرةً وبالتالي لايمكن تمييز الحامض الشحمي غير المشبع عن الحامض المشبع.

ثانياً/ فصل ، ترسيب، تحليل الصابون:

الصابون هو ملح للحامض الشحمي وله انواع مختلفة وصابون الصوديوم هو الاكثر انتشاراً.

(1)تحليل الصابون:

نضع 1مل من محلول الصابون في T.T+قطرات من HCl المركز عندها نلاحظ قطرات من الحوامض الشحمية المتحررة تطفو على سطح الماء أو تكون بشكل مستحلب.

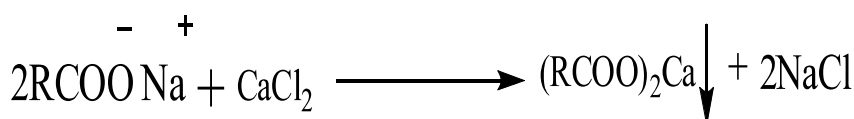


حامض شحمي يطفو

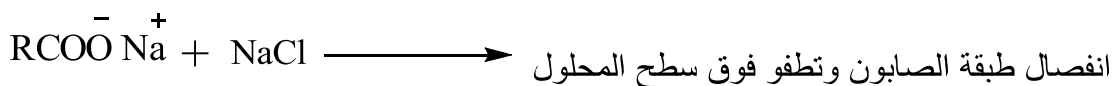
على سطح الماء

اذن اضافة حامض HCl الى محلول الصابون الذائب يظهر تعكير (راسب ابيض أو مستحلب)سببه تحرر الحامض الشحمي والذي لايزوب بالماء.

(2) ترسيب الصابون: نضع 1مل من محلول الصابون في T.T+1مل من كلوريد الكالسيوم (20% CaCl₂). عند اضافة CaCl₂ الى محلول الصابون الذائب يظهر تعكر بسبب تحول صابون الصوديوم الذائب الى صابون الكالسيوم غير الذائب (راسب ابيض اسفل الانبوبة).

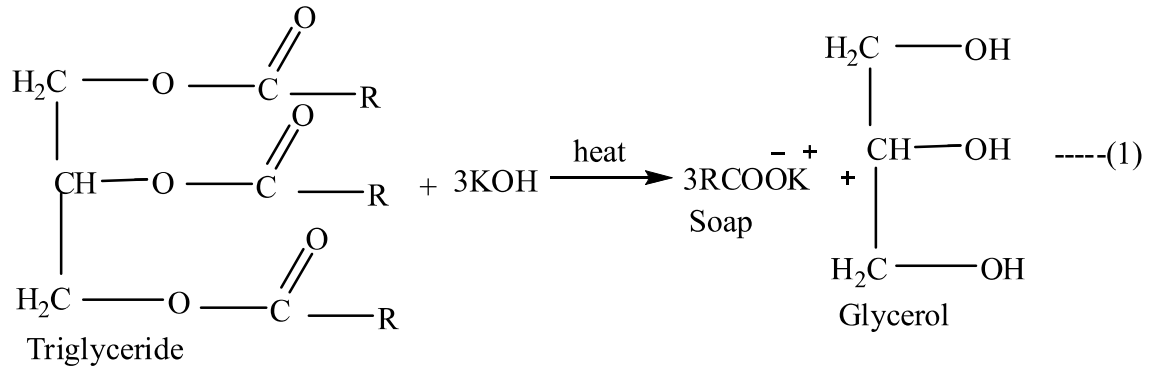


(3)فصل الصابون: نضع في انبوبة اختبار 1مل من محلول الصابون مع قليل من NaCl. عند اضافة بلورات NaCl الى محلول الصابون لحد الاشباع نلاحظ ان الصابون يطفو فوق سطح المحلول دلالة على انفصاله. لماذا ؟ لان ملح الطعام اكثر ذوباناً في الماء من الصابون (يزاحم الصابون) فيسحب الماء من المحلول ويطفو الصابون



ثالثاً/تعيين معامل الصوبنة:

معامل الصوبنة هو عدد ملغرامات (KOH) اللازمة لصوبنة أو التفاعل مع (1غم) من الزيت أو الدهن.



وتدل قيمة معامل الصوبنة على طول سلسلة الحامض الشحمي أو الحوامض الشحمية الداخلة في تركيب الزيت لأنه:

$$\text{معامل الصوبنة} \propto \frac{1}{\text{طول سلسلة الحامض}}$$

فاذا كانت السلسلة قصيرة نحتاج الى KOH كثير والعكس صحيح وسنأتي الى تفصيل ذلك لاحقاً.

Procedure:

1-ضع (0.5-1gm) من الدهن في دورق مخروطي ثم اصف اليه (10ml) من محلول (KOH) الكحولي بواسطة السحاحة.

2-سخن الدورق في حمام مائي حوالي (80c) مستخدماً مكثف عاكس لمدة نصف ساعة (فائدة المكثف العاكس هي للمحافظة على حجم KOH الكحولي) لان المذيب يتكثف ويتقطر وبهذا سنحافظ عليه.

3-بعد انتهاء فترة التسخين, برد الدورق ثم اصف قطرتين من دليل الفينوفثالين الكحولي (Ph.ph) .

سحح محتويات الدورق مع حامض (HCl) بعبارية معلومة حتى يختفي اللون الوردي. سجل حجم الحامض النازل T.

4-أعد التجربة مع البلانك (يمكن اجرائها اثناء فترة التسخين للنموذج)

Blank: كل المواد الداخلة بالتفاعل عدا النموذج.

الحسابات: (1) حجم HCl اللازم لمعادلة البلانك (B) يمثل حجم KOH الكلي المستخدم لأن جميع القاعدة تفاعلت مع الحامض.

(2) حجم HCl اللازم لمعادلة النموذج (T) يمثل حجم KOH المتبقي (غير المتفاعل), لأن KOH جزء منه (المتفاعل) أُستخدم لترسيب الدهن كصابون والباقي (غير المتفاعل) تفاعل مع الحامض النازل.

اذن (T-B) = حجم الحامض اللازم لمعايرة KOH المتفاعل مع الدهن أو الزيت.

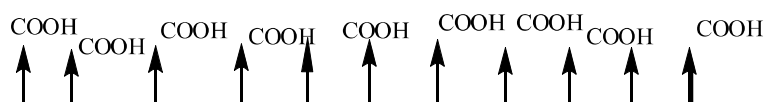
$$1000 \text{ (ml) من HCl (1N)} = 56 \text{g} = \text{KOH (1N) من (ml) 1000}$$

$$\text{اذن } 1 \text{ (ml) من HCl (1N)} = 56 \text{mg} = \text{KOH (1N) من (ml) 1}$$

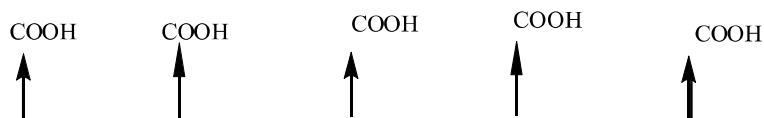
$$\text{اذن..معامل الصوبنة} = \frac{N \text{ of HCl} \times 56 \times (T-B)}{Wt \text{ of Fat (gm)}}$$

56 هو الوزن الجزيئي للـ KOH

(1) تستخدم قيمة معامل الصوبنة لمعرفة طول سلسلة الحامض الشحمي، فكلما كان الحامض الشحمي أقصر سلسلة تكون قيمة معامل الصوبنة عالية والعكس صحيح. والسبب في ذلك: أن الغرام الواحد من الشحم أو الزيت يحتوي على عدد أكبر من جذور الكربوكسيل (COO) عندما تكون السلسلة قصيرة فيحتاج إلى كمية أكبر من KOH لمعادلتها وبذلك ترتفع قيمة معامل الصوبنة. أما الغرام الواحد من الدهن الحاوي على أحماض شحمية طويلة السلسلة فإن عدد جذور الكربوكسيل المتوفرة أقل وبالتالي يحتاج إلى كمية أقل من KOH. وبذلك تقل قيمة معامل الصوبنة وكما موضح في أدناه:



1 غم من دهن يتكون من أحماض شحمية قصيرة السلسلة



1 غم من دهن يتكون من أحماض شحمية طويلة السلسلة

(2) في عملية التصبن يكون الصابون هو الناتج الرئيسي كما يتكون الكليسيرين لذا يمكن القول أن معمل الصابون هو معمل للكليسيرين في الوقت نفسه كما مر سابقاً في المعادلة (1) في صفحة 6.

(3) يذوب صابون الصوديوم والبوتاسيوم في الماء أما صابون الكالسيوم والمغنيسيوم فلا يذوبان في الماء ولهذا السبب فإن الصابون لا يكون رغوة في ماء البحر (الذي يحوي أيونات المغنيسيوم والكالسيوم) وذلك لتكون طبقة غير ذائبة من صابون الكالسيوم والمغنيسيوم على السطح الخارجي لقطعة الصابون وبذلك يبطل عمل الصابون.

(4) صابون الصوديوم أكثر صلابة من صابون البوتاسيوم (كمعاجين الحلاقة).

Acid value

رابعاً/تعيين الرقم الحامضي للدهون (الزناخة):

الرقم الحامضي: Acid value

هو عدد ملغرامات (KOH) المائية اللازمة لمعادلة الحامض الشحمي الخُر الموجود في (1 غم) من الدهن.

عند خزن الدهن لفترة طويلة مع ارتفاع درجة الحرارة والرطوبة يصبح له رائحة كريهة وطعم غير مقبول وهذا يرجع الى زناخة الدهن.

الزناخة: Rancidity

وهي تغيير كيميائي يحصل للدهون التي تركت لفترة طويلة من الزمن فأصبح لها طعم ورائحة مميزة بسبب الحوامض الشحمية المتحررة منها. والزناخة على نوعين:

(1) زناخة التحلل المائي: Hydrolytic Rancidity

يحدث هذا النوع من الزناخة في الدهون المتكونه من حوامض شحمية مشبعة قصيرة السلسلة. فعند تحرر هذه الحوامض تعطي الرائحة والطعم الغير مستساغ. يساعد في تحرر هذه الحوامض وجود أحياء مجهرية تفرز انزيم (Lipase) وعوامل مساعدة اخرى مثل الرطوبة والحرارة.

(2) الزناخة التاكسدية: Oxidative Rancidity

يحدث هذا النوع في الدهون الحاوية على حوامض شحمية غير مشبعة طويلة السلسلة. ان سبب حدوث هذا النوع من الزناخة هو مهاجمة الاوكسجين لموضع الاصرة المزدوجة في الحوامض غير المشبعة وتكوين البيروكسيد (ROO) ممايكسبه رائحة وطعم غير مقبولين.

:Procedure

- (1) خذ وزن معلوم من زيت قديم اقل من (1gm) في دورق زجاجي جاف ونظيف.
- (2) أضف له (10ml) من المذيب (5مل كحول+5مل ايثر), امزج جيداً لفترة لضمان اذابة الدهن.
- (3) سحح ضد (KOH) بوجود دليل (Ph.Ph) (10 قطرات) الى ان يتحول المحلول الى اللون الوردي. احسب حجم KOH النازل من السحاحة. كرر نفس الخطوات مع البلاנק (جميع المواد عدا النموذج الدهني) ونعيد العمل مع زيت طازج للمقارنة.

الحسابات:

$$\text{Free Fatty acid \%} = \frac{(T-B) \times 28.2 \times (0.1 \text{ N}) \text{ of KOH}}{\text{Wt of lipid (gm)}}$$

T: حجم KOH الذي عادل حوامض النموذج الدهني في السحاحة.

B: البلاנק {الكحول+الايثر+ Ph.Ph} ويمثل حجم KOH الذي عادل البلاנק.

28.2: الوزن الجزيئي لحامض الاوليك بالنسبة المئوية (في 100مل) .

$$\text{حيث } 282 \text{ غم/لتر} = \frac{282 \times 100}{1000} = 28.2 \text{ غم/100مل}$$

$$\text{Acid value} = \text{Free fatty acid} \times 1.99$$

نلاحظ ان $B < T$ لاحتواء النموذج على حوامض شحمية متحررة (نتيجة زناخة الدهن)

اما B فهو كل المواد الداخلة ماعدا النموذج.

مثال: احسب الرقم الحامضي لنموذج دهني وزنه (0.4غم) علماً ان حجم KOH اللازم لمعادلة النموذج (0.4 ml) وحجم KOH اللازم لمعادلة البلانك (0.2مل) وعيارية KOH (N0.1)؟

الحل:

$$\text{Free fatty acid}\% = \frac{(T-B) \times 28.2 \times N \text{ KOH}}{Wt} = \frac{(0.4-0.2) \times 28.2 \times 0.1}{0.4} = 1.41$$

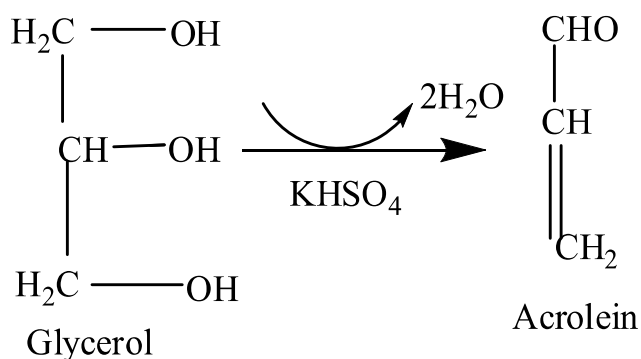
$$\text{Acid value} = \text{Free fatty acid} \times 1.99 = 1.41 \times 1.99 = 2.8059$$

س/لماذا يتم تعيين الحوامض الشحمية الطليقة في الدهون والتي يجب ان لا تتعدى حدود (0.1---0.14%) محسوبةً بالاعتماد على نسبة حامض الاوليك في الزيوت المصفاة وفي الدهون الصلبة ويجب ان لا تزيد هذه النسبة على (0.18%) وتزداد هذه النسبة في الدهون المتزنخة؟

ج/ لان حامض الاوليك حامض غير مشبع وبالامكان مهاجمته من قبل الاوكسجين (الذي يهاجم الاصرة المزدوجة) مسبباً زناخته اضافة الى ان حامض الاوليك موجود بنسبة كبيرة في الزيوت وكذلك في الدهون الصلبة ولكن بنسبة أقل.

خامساً/اختبار الاكرولين للكشف عن الكليسيروول : Acrolein Test

يفقد الكليسيروول (وهو كحول ثلاثي) جزئيتين ماء عند تسخينه مع مادة مجففة مثل كبريتات البوتاسيوم الحامضية (KHSO_4) حيث يتحول الى الديهايد غير مشبع يسمى الاكرولين , وهذا الكشف مميز للكليسيروول سواء كان حراً أم متحداً بشكل كليسيريد (مع الاحماض الدهنية).



Procedure: نأخذ T.T جافة ونضع بها كمية قليلة من (KHSO_4) مع بضع قطرات من الكليسيروول ونسخن تدريجياً , نلاحظ انبعاث رائحة مخدشة نفاذة هي رائحة الاكرولين (رائحة الدهن المحروق). أعد التجربة مستخدماً زيت الزيتون ولاحظ انبعاث رائحة الاكرولين مما يدل على احتواء الزيت على الكليسيروول وعلى ان هذا الكشف مميزاً للكليسيروول سواء كان حراً أو متحداً كما في زيت الزيتون.

ملاحظة: لا ينجح هذا الكشف بوجود الماء, لذا يجب ان تكون انبوبة الاختبار جافة لان KHSO_4 مادة مجففة تتأثر بوجود الماء وبالتالي ستفشل التجربة ولا نحصل على كشف صحيح.

سادساً/كشف ليبرمان عن الكوليستيرول:

الستيروولات (Sterols) بما يحويه تركيبها من خاصية عدم التشبع تعامل في ظروف لامائية مع حوامض قوية لتعطي الوان مميزة.

Procedure: ضع في انبوبة اختبار 2مل من الكوليستيرول المذاب بالكلوروفورم CHCl_3 ثم اصف 10 قطرات من حامض الخليك اللامائي مع 2 قطرة من حامض H_2SO_4 المركز ولاحظ ظهور تدرج الالوان وردي ثم ازرق ثم اخضر.

ملاحظات:

- 1- يمكن استخدام هذا الكشف لتقدير كمية الكوليستيرول بالدم لان الطريقة حساسة جداً.
- 2- يجب ان تكون انبوبة الاختبار جافة لان حامض الخليك اللامائي يتفاعل مع الماء مسبباً فرقة وانفجار.

Iodine Number

سابعا/معامل اليود:

رقم اليود: هو عدد غرامات اليود التي تمتصها (100 غم) من المادة الدهنية لاشباع ما بها من اواصر مزدوجة في الاحماض غير المشبعة. (نسبة مئوية).

يتناسب معامل اليود تناسباً طردياً مع مافي المواد الدهنية من احماض شحمية غير مشبعة ولهذا السبب يكون معامل اليود للزيوت اعلى منه للدهون الصلبة.

: Reagents

1-المادة الدهنية Glyceride

2- Chloroform.

3- Hanus Reagent IBr

4- KI.

5- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Procedure: زن حوالي (0.1 غم) من الدهن بصورة مضبوطة في قنينة معتمه ذات سداد زجاجي ثم اضع لها (5 مل) كلوروفورم كمذيب و (10 مل) من محلول هنس (IBr) , سد القنينة سداً محكماً وضعها في مكان مظلم لمدة نصف ساعة مع الرج المستمر لاتمام التفاعل. اضع بعدها (10 مل) من KI (10%) ثم اضع حوالي (50 مل) من الماء المقطر وسح محتويات القنينة مع ثايوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 N) (حتى يصبح اللون اصفر باهت) ثم اضع كمية مناسبة من محلول النشأ ولاحظ اللون الازرق. استمر بالتسحيح حتى يختفي اللون الازرق (نقطة نهاية التفاعل) سجل حجم الثايوكبريتات. اعد التجربة مع البلانك الذي يحتوي جميع مكونات الدورق عدا النموذج.

Blank: 5 مل كلوروفورم + 10 مل محلول هنس + 10 مل KI (10%) + 50 مل ماء مقطر ثم سح بنفس الطريقة المستعملة للنموذج تماماً.

الحسابات:

B: هو حجم الثايوكبريتات اللازم للتفاعل او لمعادلة البلانك ويمثل حجم اليود الكلي.

T: هو حجم الثايوكبريتات اللازم للتفاعل او لمعادلة النموذج ويمثل حجم اليود المتبقي (غير المتفاعل).

نفرض $T - B = Y$ (حجم اليود المتفاعل)

$$1000 \text{ ml من } Na_2S_2O_3 = (N1) \text{ من } I_2 = 127 \text{ gm (يود)}$$

$$1 \text{ ml من } Na_2S_2O_3 = (N1) \text{ من } I_2 = 0.127 \text{ gm (يود)}$$

$$Y \times 0.127 \text{ gm} = \text{وزن اليود المتفاعل مع وزن الدهن المعلوم (Wt)}$$

$$\therefore \text{معامل اليود} = Y \times 0.127 \times \frac{100}{Wt} \text{ (عندما عيارية الثايو N1)}$$

ولكن عندما تصبح عيارية الثايو (N 0.1) تصبح المعادلة النهائية كما يلي :

$$\text{Iodine NO} = \frac{Y \times 0.127 \times 0.1 \text{ (عيارية الثايو)} \times 100}{Wt}$$

100: هي نسبة مئوية.

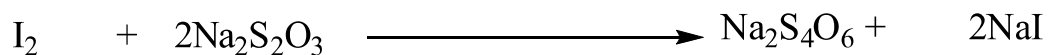
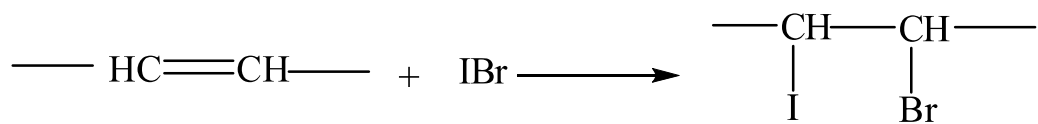
ملاحظات

1- يستعمل البروم بدل اليود وذلك لانه اكثر فعالية ويكون على شكل IBr ويدعى محلول هنس.

2- يجري التفاعل في الظلام لان الهالوجينات تتأكسد في الضوء.

3- يضاف KI لتحرير مكافىء من اليود للبروم كما في معادلة (1) صفحة 16

4- معادلات التفاعل هي:



5- يحضر محلول هنس كما في المعادلة ادناه بوجود حامض الخليك الثلجي:

