الدهـــــــون Lipids

هي مجموعة مركبات عضوية غير متجانسة لاتذوب بالماء وتذوب بالمذيبات اللاقطبية مثل الكحول والايثر والكلوروفورم $CHCl_3$ ورابع كلوريد الكاربونCCl_4.وهي تشكل 50%من تركيب الخلية الحية.

من أهم وظائفها:

1- تعتبر مصدر مهم للطاقة اذ ان (1 gm of Fat ⟵ 9Kcal).
2- تعمل كمواد عازلة لاعضاء الجسم كالدهون المحيطة بالقلب والكِلية .
3- تعمل كمولدات للهرمونات والاحماض الصفراوية وبعض الفيتامينات مثلD.

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

الحوامض الشحمية: Fatty acids

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

تصنيف الدهون : Classification of Lipids

(1)الدهون البسيطة Simple Lipids وتشمل:

(أ) الشحوم والزيوت Fat&Oil
وهي اكثر الدهون انتشاراً في الطبيعة وهي استرات الكليسيرول مع ثلاثة احماض شحمية لذا تسمى الـگليسريدات الثلاثية.

(ب) الشمعWax 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 الكارديولبين .

(ب)الدهون السفنكولية Sphigolipidsوتشمل:

1- السفنكومالين .

2- السيرميداتcermids .

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.

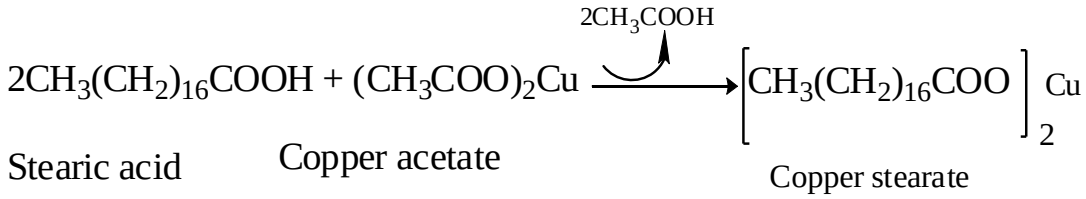
(ج) التربينات/ مثل الزيوت العطرية

الكشوفات الخاصة بالدهون:

اولاً/كشف عدم التشبع: Unsaturation Test

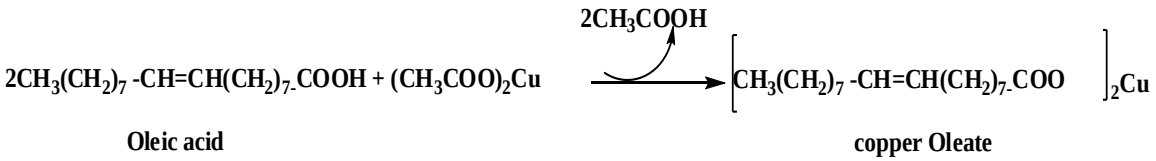
(1)خلات النحاس : Copper Acetate

تعتمد هذه التجربة على أن الاحماض الدهنية المُشبعة الحرة تتحد مع خلات 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.



ملح نحاس للحامض الشحمي المشبع

راسب ازرق في الطبقة المائية السفلى



أوليئات النحاس (لون اخضر)ذائب في طبقة الايثر العليا

Procedure: توضع كمية قليلة من حامض الستياريك المشبع فيT.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 خلات 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 اعدنا التجربة مع الكليسيريدات المتعادلة بدلا من الاحماض الدهنية سنلاحظ عدم حدوث اي تغيير قي 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.

$$CH_3(CH_2)_{16}COOH + I_2 \longrightarrow \text{No.R}$$

Stearic acid — appearance color directly

$$CH_3(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH(CH_2)_7\text{-}COOH + I_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_7\text{-}\underset{I}{CH}\text{-}\underset{I}{CH}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

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 منهُ 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.

ثانيا/ فصل ، ترسيب، تحلل الصابون:

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

(1)تحلل الصابون:

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

$$RCOO^{-}Na^{+} + H^{+}Cl^{-} \longrightarrow RCOOH + NaCl$$

حامض شحمي يطفو

على سطح الماء

اذن اضافة حامضHCl الى محلول الصابون الذائب يظهر تعكير (راسب ابيض أو مستحلب)سببهُ تحرر الحامض الشحمي والذي لايذوب بالماء.

(2) ترسيب الصابون: نضع 1مل من محلول الصابون في T.T+1مل من كلوريد الكالسيوم($CaCl_2$ 20%). عند اضافة $CaCl_2$ الى محلول الصابون الذائب يظهر تعكربسبب تحول صابون الصوديوم الذائب الى صابون الكالسيوم غير الذائب (راسب ابيض اسفل الانبوبة).

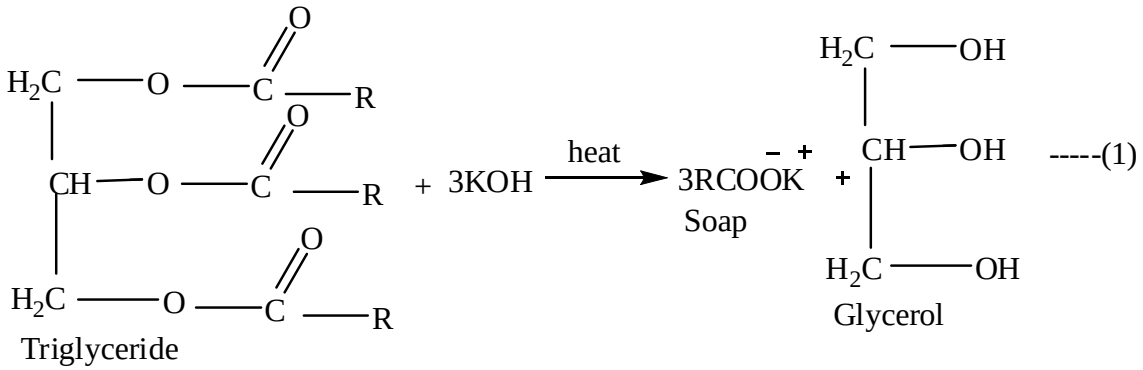
$$2RCOO^{-}Na^{+} + CaCl_2 \longrightarrow (RCOO)_2Ca\downarrow + 2NaCl$$

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

$$RCOO^{-}Na^{+} + NaCl \longrightarrow$$ انفصال طبقة الصابون وتطفو فوق سطح المحلول

ثالثا/تعيين معامل الصوبنة:

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



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

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

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 اضف اليه(10ml) من محلول (KOH) الكحولي بواسطة السحاحة.

2-سخن الدورق في حمام مائي حوالي(80c) مستخدماًمكثف عاكس لمدة نصف ساعة(فائدة المكثف العاكس هي للمحافظةعلى حجم KOH الكحولي) لان المذيب يتكثف ويتقطر وبهذا سنحافظ عليهِ.

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

سحح محتويات الدورق مع حامض (HCl)بعيارية معلومة حتى يختفي اللون الوردي.سجل حجم الحامض النازلT.

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

Blank:كل المواد الداخلة بالتفاعل عدا النموذج.

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

(2) حجمHCl اللازم لمعادلة النموذج **(T)** يمثل حجمKOH **المتبقي** (غير المتفاعل),لأنKOHجزء منهُ(المُتفاعل)أُستخدم لترسيب الدهن كصابون والباقي(غير المُتفاعل) تفاعل مع الحامض النازل.

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

56g=KOH(1N)من (ml)1000= HCl(1N)من(ml)1000

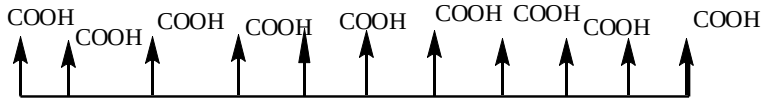
اذن 1(ml)من HCl(1N) =1(ml)من(1N)KOH=56mg

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

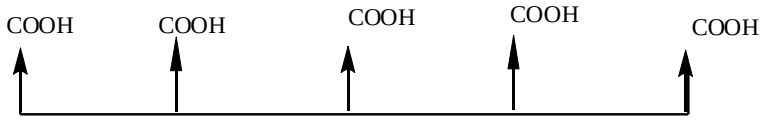
56 هو الوزن الجزيئي للKOH

ملاحظـــــــــــات☺

(1)تستخدم قيمة معامل الصوبنة لمعرفة طول سلسلة الحامض الشحمي ,فكلما كان الحامض الشحمي اقصر سلسلة تكون قيمة معامل الصوبنة عالية والعكس صحيح . والسبب في ذلك : ان الغرام الواحد من الشحم او الزيت يحتوي على عدد اكبر من جذور الكربوكسيل(COO)عندما تكون السلسلة قصيرة فيحتاج الى كمية اكبرمن KOH لمعادلتها وبذلك ترتفع فيمة معامل الصوبنة. اما الغرام الواحد من الدهن الحاوي على احماض شحمية طويلة السلسلة فان عدد جذور الكربوكسيل المتوفرة اقل وبالتالي يحتاج الى كمية اقل من KOH.وبذلك تقل قيمة معامل الصوبنة وكماموضح في ادناه:



1غم من دهن يتكون من احماض شحمية قصيرة السلسلة



1غم من دهن يتكون من احماض شحمية طويلة السلسلة

(2)قي عملية التصبن يكون الصابون هو الناتج الرئيسي كمايتكون الكليسيرين لذا يمكن القول ان معمل الصابون هومعمل للكليسيرين في الوقت نفسه كما مر سابقا في المعادلة (1) في صفحة 6.

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

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

رابعاً/تعيين الرقم الحامضي للدهون (الزناخة): Acid value

الرقم الحامضي: Acid value

هو عدد ملغرامات(KOH) المائية اللازمة لمعادلة الحامض الشحمي الحُر الموجود في(1غم)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.يساعدفي 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 لهُ(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 حجمKOH النازل من السحاحة.نكرر نفس الخطوات مع البلانك(جميع المواد عدا النموذج الدهني)ونعيد العمل مع زيت طازج للمقارنة.

الحسابات:

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

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

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

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

حيثُ282غم/لتر= $\frac{282\times 100}{1000}$ = 28.2 غم/100مل

Acid value= Free fatty acid × 1.99

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

اماB 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 KOHاللازم لمعادلة البلانك(0.2مل) وعيارية KOH (N0.1)؟

الحل:

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

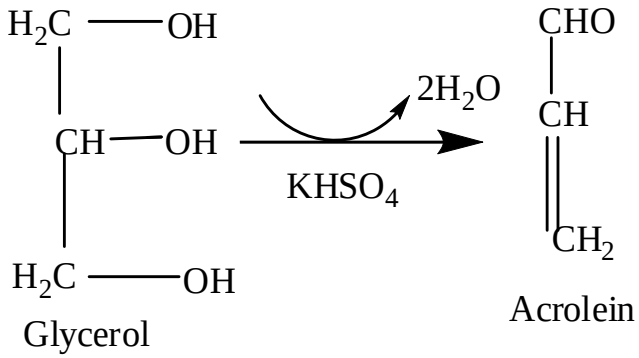
$$\text{Acid value} = \text{Free fatty acid} \times 1.99 = 1.41\times 1.99 = 2.8059$$

س/لماذا يتم تعيين الحوامض الشحمية الطليقة في الدهون والتي يجب ان لاتتعدى حدود (0.1---0.14%)محسوبةُ بالاعتمادعلى نسبة حامض الاوليك في الزيوت المصفاة وفي الدهون الصلبة ويجب ان لاتزيد 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 الكليسيرول : Acrolein Test

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



Procedure: نأخذ T.T جافة ونضع بها كمية قليلة من ($KHSO_4$) مع بضع قطرات من الكليسيرول ونسخن تدريجيا ,نلاحظ انبعاث رائحة مخدشة نفاذة هي رائحة الاكرولين (رائحة الدهن المحروق).أعد التجربة مستخدما زيت الزيتون ولاحظ انبعاث رائحة الاكرولين ممايدل على احتواء الزيت على الكليسيرول وعلى ان هذا الكشف مميزاً للكليسيرول سواء كان حُراً 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 كشفٍ صحيح.

سادساً/كشف ليبرمان عن الكوليستيرول:

الستيرولات(Sterols) بما يحويهِ 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 اضف 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 مسبباًفرقعة وانفجار.

سابعاً/معامل اليـــــــــود: Iodine Number

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

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

Reagents :

1-المادة الدهنيةGlyceride

2-Chloroform.

3-Hanus Reagent IBr.

4-KI.

5-$Na_2S_2O_3$.

Procedure: زن حوالي(0.1غم) من الدهن بصورة مضبوطة في قنينة معتمه ذات سداد زجاجي ثم اضف 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.اضف بعدها(10مل) من KI(10%) ثم اضف حوالي (50مل) من الماء المقطر وسحح محتويات القنينه مع ثايوكبريتات الصوديوم$Na_2S_2O_3$ (N0.1) (حتى يصبح اللون اصفر باهت)ثم اضف 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: 5مل كلوروفورم+10مل محلول هنس+10ملKI(10%) +50مل ماء مقطر ثم سحح 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).

لنفرض **T−B=Y** (حجم اليود المتفاعل)

1000 ml من $Na_2S_2O_3$ (N1)=1000 ml من I_2 (N1)=127 gm (يود)

1 ml من $Na_2S_2O_3$ (N1)= 1 ml من I_2 (N1)= 0.127 gm (يود)

∴ **Y** ×0.127 gm = وزن اليود المتفاعل مع وزن الدهن المعلوم (Wt)

∴ معامل اليود= **Y** × ×0.127 $\frac{100}{Wt}$ (عندما عيارية الثايو N1)

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

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

100:هي نسبة مئوية.

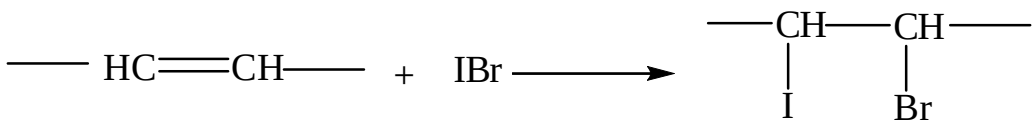
ملاحظات

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:



$$IBr + KI \longrightarrow I_2 + KBr \quad \text{----------(1)}$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

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

$$I_2 + Br_2 \xrightarrow{\text{Glacial acetic acid}} 2IBr$$