كذلك تتحلل بفعل انزيم اللايبيز كما سبق ذكره وتختلف اللايبيزات الماخوذة من مصادر مختلفة في درجة تخصصها ، لذلك نجد ان الانزيم المسؤول عن هضم الدهون (لايبيز البنكرياس) يظهر تفضيلا خاصا في تحليله للمواقع ١ و ٣ وللاحماض الدهنية القصيرة السلسلة .

ان اهم ما تيرتب على فعل اللايبيز في الاغذية هو تطور طعم لاذع نتيجة لتحرر الاحماض الدهنية الحرة ويطلق على هذا النوع من التلف التزنخ التحللي. ويعد وجود نسبة عالية من الاحماض الدهنية الحرة في الزيوت المستعملة للاكل غير مرغوب ويتوجب ازالتها في عملية التصفية refining مما يؤدي الى خسارة في الربع ، وهنالك بعض الحالات التي يكون فيها التحلل المائي مرغوبا كما هو الحال في الجبن الازرق blu cheese الذي يعزى طعمه المميز الى تحرر الاحماض الدهنية القصيرة السلسلة نتيجة لفعل لايبيز العفن على دهن الحليب .

تصنيع الزيوت الصالحة للاكل

تتم عملية التصنيع باستعمال عدة خطوات تتضمن الاستخلاص اما بالعصر او استعمال المذيبات ثم تتبعها عملية تكرير للزيت الخام والمقصود بها ازالة نسبة كبيرة من المكونات غير الزيتية (المقصود غير الكلسيريدات الثلاثية) فمثلا تزال الاحماض الدهنية الحرة عن طريق معاملتها بقاعدة مناسبة اما الفوسفوليبيدات باضافة حامض الفوسفوريك المخفف وتزال الصبغات بالامتصاص بواسطة مادة متخصصة تسمى تراب فولر (fullers earth)، ثم تزال الروائح غير المرغوب فيها والتي تسببها بعض المركبات المتطايرة (كالالديهايدات والكيتونات)بواسطة التقطير البخاري تحت الضغط المخلخل في درجات حرارية عالية ثم يبرد الزيت المكرر مباشرة ويرشح.

وبما ان الزيوت النباتية تحوي نسبة عالية من الاحماض الدهنية غير المشبعة لذل تجرى عليها عملية هدرجة لتحويلها الى دهون صلبة ومستقرة تجاه الاكسدة . ان عملية الهدرجة لا تغير فقط من الخواص الانصهارية للدهن بل تزيد من الثباتية الكيميائية لان الاواصر المزدوجة تتعرض بسرعة لعملية الاكسدة كما تؤدي عملية الهدرجة الى :

١- تحول المتجاور الى متقابل Trans ← Cis للاحماض الدهنية غير المشبعة التي تحدث نتيجة تعرض الزيت الى الدرجات الحرارية العالية .

٢- تكوين احماض دهنية غير طبيعية وذلك نتيجة تشبع الاصرة المزدوجة غير المقصودة في الاحماض الدهنية المحتوية على اكثر من اصرة

٣- تغير موقع الاواصر المزدوجة .

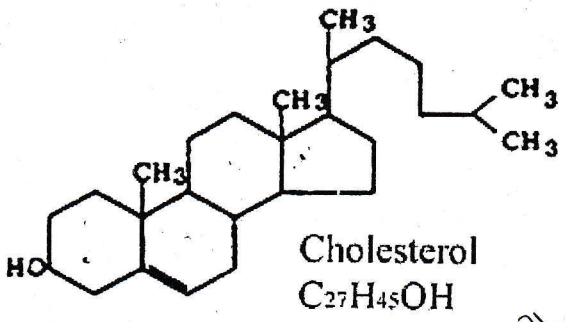
الشموع

هي عبارة عن استرات الاحماض الدهنية طويلة السلسلة مع تحولات احادية الهيدروكسيل ، وهي تكون اكثر مقاومة للتحلل مقارنة بالدهون حيث تحتاج الى درجة حرارة اعلى ووسط اكثر قاعدية ومن الامثلة عليها

شمع العسل $C_{30}H_{61}-O-C(=O)C_{15}H_{31}$ Bees wax (myricyl palmitate)

الستيرولات

عبارة عن كحولات ذات اوزان جزيئية عالية توجد في الجزء غير المتصوبن للدهن ولا تذوب في الماء ولكنها قليلة الذوبان بالكحول البارد وهي سريعة الذوبات بالدهون ومذيبات الدهون الاعتيادية مثالها الكوليستيرول .



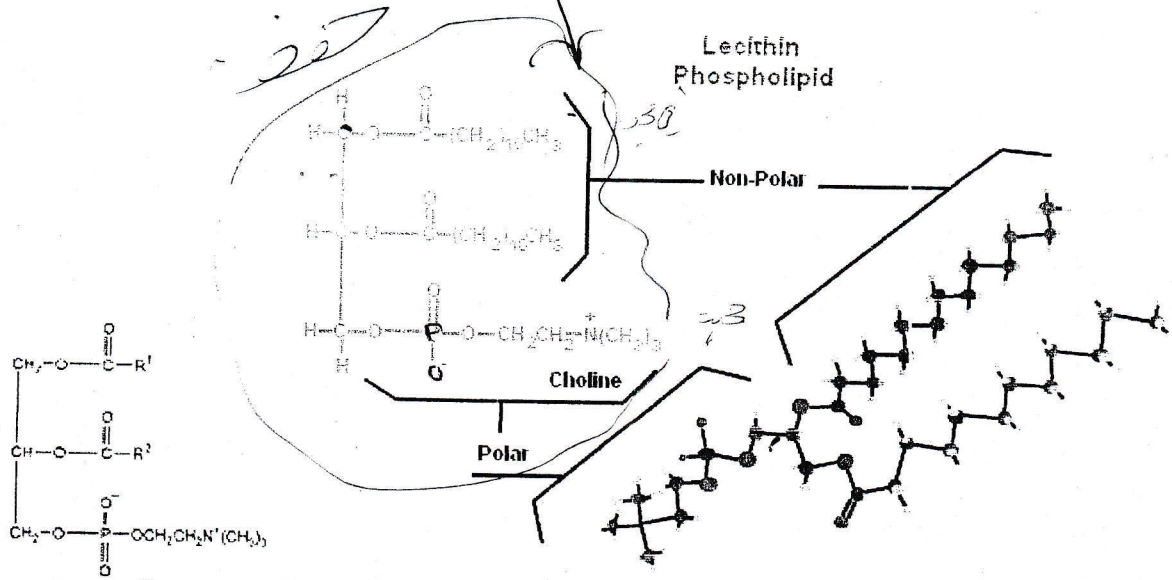
Cholesterol
$C_{27}H_{45}OH$

توجد الستيرولات في الدهون الحيوانية والنباتية فيطلق على النباتية منها بالفايتوستيرول (phytosterol) والحيوانية (zoosterol) ويعتبر الكوليستيرول من اكثر الستيرولات شيوعا في الحيوانات ويوجد في جميع الخلايا الحيوانية ويعمل حاملا للمركب 7- dehydrocholesterol الذي له فعالية فيتامين D ، ويوجد الكوليستيرول في املاح الصفراء ويساعد على استحلاب المادة الدهنية الموجودة في الغذاء .

الفوسفوليبيدات

هي عبارة عن كلسيريدات ثنائية تحوي حامض الفوسفريك وقاعدة نتروجينية (كولين ، ايثانول امين ، سيرين) ومنها :

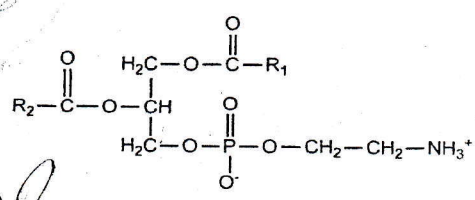
١-اللسثين Lecithin : ويسمى ايضا فوسفاتديل كولين (phosphatidyl choiin) نسبة لوجود القاعدة النتروجينية كولين في تركيبه



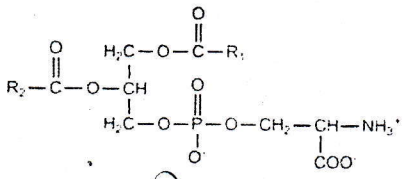
وكقاعدة عامة يكون الحامض الدهني في كاربون الفا α مشبع وفي بيتا β يكون غير مشبع . واللسثين مركبعديم اللون شمعي الملمس يتحول لونه الى الاصفر ثم البني عند تعرضه للضوء . ويتحلل مائيا بواسطة عدد من الانزيمات تعرف بمجموعها لسيثينز Lecithinase ويحتوي سم ثعابين الكوبرا انزيم يفصل الحامض الدهني غير المشبع من اللسثين مكونا اللايسولسثين Lyso ecithin وهي مادة محللة للدم . ويستعمل اللسثين في المنتجات الغذائية كمادة مستحلبة ومادة ضد التاكسد.

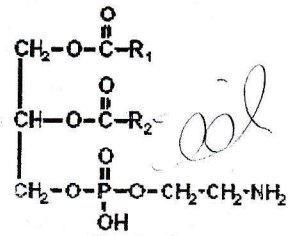
٢- السيفالينات Cephalins : تختلف عن اللسثين باحتواءها على القواعد النتروجينية الايثانول امين والسيرين بدلا عن الكولين كما انها تحوي نسبة اعلى من الاحماض الدهنية غير المشبعة مقارنة باللسثين وغالبا ما يكون التوزيع للاحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة متساوية . وهي مواد عديمة اللون تتحول الى اللون البني المحمر عند تعرضها للضوء والهواء وتساعد السيفالينات على الاسراع في تكوين خثرة الدم .

3- Phosphatidyl ethanolamine (Cephalin): its chemical structure is exactly as lecithin but choline is replaced by ethanolamine



4- Phosphatidyl serine





Cephalin
(Phosphatidyl ethanolamine)

الصبغات

توجد صبغات الكاروتين والكاروتينويدات في الجزء غير المتصوبن لمعظم الدهون والزيوت وهذه الصبغات مسؤولة عن اللون الاصفر المحمر لكثير من الدهون والزيوت النباتية .

المستحلب Emulsifiers

يعرف بانه نظام غير متجانس يحتوي على سائل بشكل نقط صغيرة موزعة في سائل اخر وللمستحلب درجة قليلة من الثباتية ويمكن تحسينها بواسطة مواد تسمى بالمواد الفعالة سطحيا surface active وهنالك نوعين منه هما مستحلب الزيت عندما يكون الماء هو الطور المستمر والحالة عكسية يسمى مستحلب الماء في زيت .ولتحسين ثباتية المستحلب تضاف مواد اخرى تسمى عوامل الاستحلاب وهي عبارة عن مواد تتركب من جزئين احداهما جزء قطبي محب للماء والاخر لا قطبي غير محب للماء .

ميكانيكية اكسدة الدهون

من الملاحظات المألوفة حدوث نكهة غير مرغوب فيها ويطلق عليها الزناخة وهي ناتجة عن الاكسدة الذاتية للدهون عند تماسها مع الاوكسجين الجزيئي واكثر الانواع معرضة لهذا النوع هي الاحماض الدهنية غير المشبعة وتكون هذه التفاعلات كما ياتي :

تنشيط Activation

$$RH \longrightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot}$$

$$ROO^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + ROOH$$

$$ROOH \longrightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot} \quad (R^{\cdot}\ ,\ ROO^{\cdot})$$

$$ROO^{\cdot} + X \longrightarrow \text{Stable compound}$$

مركبات مستقرة تتراكم في النظام

١- درجة الحرارة :-تزداد سرعة الاكسدة الذاتية بزيادة درجة الحرارة كما تعتمد طاقة التنشيط كثيرا على درجة الحرارة .

٢- الضوء :- تمتص الاشعة فوق البنفسجية بقوة بواسطة المركبات غير المشبعة وخاصة اذا كانت الاواصر المزدوجة مقترنة .

٣- الاوكسجين

٤- الرطوبة :- تؤثر فعالية الماء على سرعة هذه التفاعلات وتكون اسرع في المستويات العالية والمنخفضة جدا من الرطوبة

٥- الاشعة المؤينة :- تزداد الزناخة التاكسدية للمواد الغذائية نتيجة تعرضها للاشعاعات .

٦- المواد المساعدة :- كعناصر المعادن الثقيلة مثل الحديد والنحاس والمنغنيز ....الخ حيث تزيد من سرعة التفاعل وتقلل او تقصر فترة التحفيز .

٧- المواد المضادة للاكسدة :- وهي مواد تعمل على تاخير عملية الاكسدة عن طريق الارتباط بالاوكسجين قبل غيرها او تاخير عملية البدء او منع تكاثر الجذور الحرة او تكوينها عن طريق تحطيم او ربط تلك الجذور وهنالك العديد من هذه المواد منها المركبات الفينولية الطبيعية مثل مشتقات الكاتيكول والتانينات والكوسيبول والتوكوفيرولات وايضا المصنعة منها BHA (Butylated hydroxy anisol) والـ BHT (Butylated hydroxyl toluene) والـ BG (Propyl gallate).

تاثيرات الاكسدة الذاتية للدهون في الانظمة الغذائية

١- النكهات المؤكسدة Oxidized flaver :- ان اول تاثير لاكسدة الدهون هو تطور رائحة ونكهة غير مرغوب فيها واغلب الاحيان تكون ناتجة عن مركبات كاربونيلية قصيرة السلسلة تتكون عند تحلل البيروكسيدات .

٢- ارتداد النكهة flavor reversion :- وهي احدى عمليات الاكسدة المهمة في زيت الغول الصويا عند تخزينه تحت ظروف غير اعتيادية (تعرضه الى الكثير من الهواء او درجات حرارة عالية) وهي تتراوح بين النكهة البقولية الى نكهة شبيهة بنكهة السمك وهذا ناتج عن الكسدة الذاتية لحامض اللينولييك ينتج عنها الديهايدات غير مشبعة وتحدث في (زيت الكتان والعصفر وفول الصويا) .

٣- التاثير في اللون :- تتحطم صبغات الكاروتينويدات بفعل الجذور الحرة .

٤- التاثير في القوام

٥- سمية الدهون المؤكسدة : قد يؤدي تناول دهون تحوي كمية كبيرة من الدهون المؤكسدة الى تثبيط النمو والاصابة بالسرطان .