الوحدة التاسعة : الزيوت والدهون في الأغذية

الجدارة: التعرف على أهمية الزيوت والدهون في الأغذية وأقسامها وطرق تقديرها.

الأهداف: أن يتعرف المتدرب على أهمية تقدير الزيوت والدهون في الأغذية وتركيبها وخواصها الكيماوية والطبيعية وأقسامها والفساد الذي يعتريها ومضادات الأكسدة و طرق تقديرها في الأغذية.

مستوى الأداء المطلوب: أن يصل المتدرب إلى إتقان الجدارة بنسبة 90٪.

الوقت المتوقع للتدريب: 4 ساعات

الوسائل المساعدة:

- بعض الكتب والمراجع.
- جهاز عرض باستخدام الحاسب.
- بعض الصور والمعلقات ووسائل الإيضاح.

متطلبات الجدارة: الإطلاع على بعض الكتب والمراجع في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية بالإضافة إلى بعض التكليفات من مدرب المقرر بعمل بعض التقارير.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الزيوت والدهون في الأغذية Fats and oils in foods

يُطلق هذا الاسم على مجموعة المركبات والمواد العضوية التي تختلف عن بعضها من ناحية الخواص الكيميائية ولكنها تتفق في بعض الخواص منها:

1- قابلة للذوبان في المذيبات العضوية والتي تُسمى بمذيبات الدهون ومنها كحول الإيثايل الساخن، الكلوروفورم، رابع كلوريد الكربون، الإيثير البترولي، الهكسان والأسيتون.

2- جميعها قابلة للاستفادة بواسطة الكائنات الحية وتُستخدم في إنتاج الطاقة والزائد منها يُخزن داخل الجسم لحين الحاجة إليه.

وتحتوى معظم الليبيدات على الأكسجين والهيدروجين والكربون والبعض الآخر منها يحتوى على النيتروجين والفوسفور، وتشمل الليبيدات الأسترولية، الأحماض الدهنية وخاصةً ذات الوزن الجزيئي العالي وإستراتها وخاصةً مع الجليسرول وأميدات الأحماض الدهنية، ومعظم الليبيدات تكون في الحالة الطرية Soft solid أو السائلة Liquid عند تخزينها على درجة حرارة الغرفة ويصعب بلورتها، وتُعرف الدهون من الناحية الكيميائية بأنها عبارة عن أسترات أو جليسريدات الأحماض الدهنية ومشتقاتها مع الجليسرول.

تقسيم الدهون

تُقسم الدهون إلى أقسام تجمع المجموعات المتشابهة كيميائياً ويُجرى التقسيم على أساس نواتج التحلل المائي إلى ما يلي:

1- **الليبيدات البسيطة** Simple lipids

وهى المركبات الدهنية التي تُعطي بتحللها مائياً أحماضاً دهنية أليفاتية وجليسرول، ويقع تحت هذه المجموعة:

أ- الزيوت والدهون

وهى أسترات متعادلة للجليسرول مع الأحماض الدهنية لكن التفرقة بين الزيوت والدهون على أساس حالتها من السيولة أو الصلابة، حيث على درجة حرارة الغرفة تكون الزيوت سائلة بينما الدهون تكون صلبة.

ب- الشموع

وهي عبارة عن أسترات متعددة لكحولات أحادية ذات وزن جزيئي عال جداً مع الأحماض الدهنية.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

2- **الليبيدات المركبة** Compound lipids

وهى المركبات الدهنية التي تُعطي عند تحللها مائياً أحماضاً دهنية أليفاتية وجليسرول ونواتج أخرى، وأحياناً تُعرف على أنها ليبيدات بسيطة مرتبطة مع جزيئات أخرى غير ليبيدية، وتُقسم إلى ما يلي:

أ- الفوسفوليبيدات

وهي تُعطي عند تحللها مائياً بالإضافة إلى الأحماض الدهنية والجليسرول أيضاً حمض الفوسفوريك وبعض الأمينات ومنها:

1- حمض الفوسفاتيدك: وهو عبارة عن جليسريد يتركب من 1 جزيء من حمض الفوسفوريك مع 2 جزيء من الأحماض الدهنية.

2- الليسثين: المركب الأميني فيه هو الكولين.

3- السيفالين: المركب الأميني فيه هو الكولامين وأحياناً تُسمى فوسفاتيديل إيثانون أمين.

ب- الجليكوليبيدات

وهي عبارة عن ليبيدات تحتوى على كربوهيدرات وخاصةً سكر الجلاكتوز وتُسمى في هذه الحالة Galactolipids وذلك بالإضافة إلى الكحول والأحماض الدهنية وأحياناً يُطلق عليها Cerebroside.

جـ- الليبيدات الأمينية

وهي عبارة عن مركبات ليبيدية ترتبط مع البروتين.

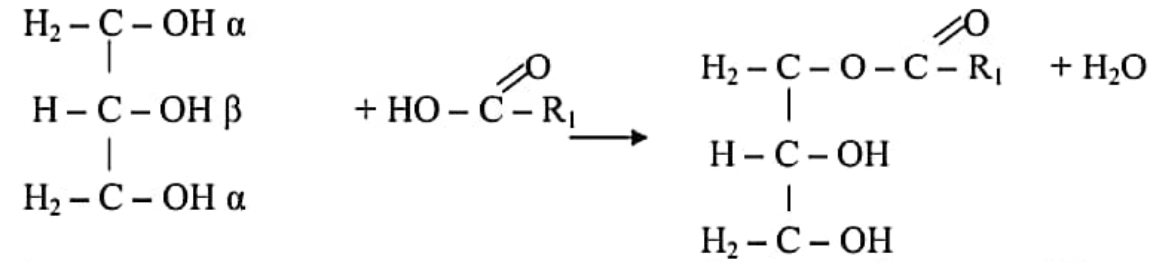
3- **الليبيدات المشتقة** Derived lipids

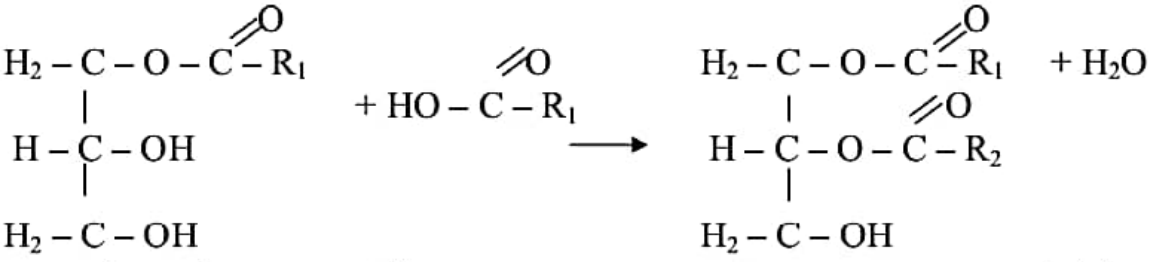
وهى عبارة عن نواتج تحلل الليبيدات وتشمل الأحماض الدهنية والكحولات ذات السلسلة الطويلة أو تكون حلقية ولا تذوب في الماء ومنها الإسترولات، فيتامين أ، الهيدروكربونات ومنها صبغة الكاروتين.

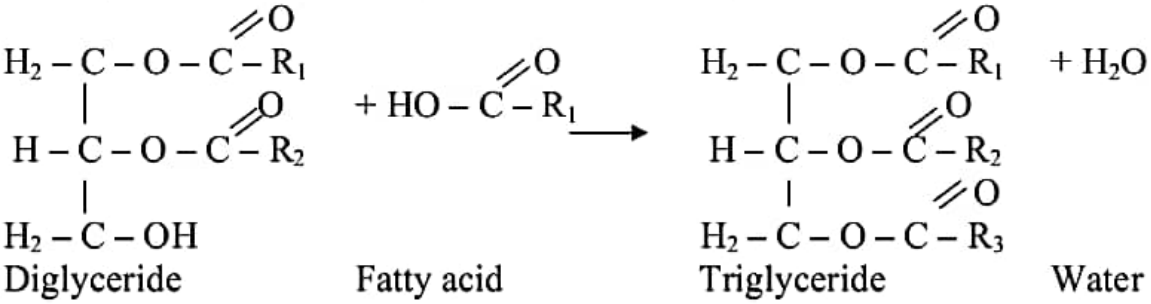
الزيوت والدهون الصالحة للأكل:

هي عبارة عن مخلوط من الجليسريدات الثلاثية وكميات بسيطة من المواد الأخرى التي تتكون طبيعياً أو أثناء عملية التصنيع أو تخزين الدهون، وعموماً تحتوى الزيوت الصالحة للأكل على جليسريدات ثلاثية وثنائية وأحادية وأحماض دهنية حرة وفوسفوليبيدات وأسترولات والفيتامينات الذائبة في الدهون ومركبات هيدروكربونية ونواتج الأكسدة ومعادن الآثار وجزء بسيط من الماء.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner







ويُلاحظ أن كحول الجليسرول ثلاثي الأيدروكسيل والأحماض الدهنية الأليفاتية أحادية الكربوكسيل ويتم التفاعل بين جزيء واحد من الجليسرول و 3 جزيئات من الحامض الدهني الذي يفقد مجموعة OH – ، ويخرج 3 جزيئات ماء ويتكون الجليسريد الثلاثي وقد يرتبط حامض دهني ويتكون الجليسريد الأحادي الناتج من تفاعل جزئ واحد من الحامض الدهني مع الجليسرول، في الزيوت والدهون الصالحة للأكل تكون خليطاً من الجليسريدات الثلاثية المختلفة والمتكونة من أحماض دهنية مختلفة وتُسمى في هذه الحالة بالجليسريدات المختلطة. وعادةً يندر وجود أحماض دهنية في صورة حرة إلا إذا حدث فساد أو تزنخ للزيت أثناء التخزين أو بفعل الإنزيمات المحللة للزيوت والدهون وخاصةً إنزيم الليبيز Lipase. ويتم تحليل الجليسريدات الثلاثية مائياً في وجود الماء والحرارة والأيدروجين وينتج من التحليل المائي الكامل كحول الجليسرول وثلاثة جزيئات من الأحماض الدهنية.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الخواص الطبيعية للزيوت والدهون

1- الذوبان

تذوب معظم الأحماض الدهنية في الماء تحت ضغط مرتفع وحرارة عالية ويتوقف ذلك على طول السلسلة الكربونية المكونة للحامض الدهني حيث تقل القابلية للذوبان بزيادة طول السلسلة كذلك فإن جميعها تذوب في المذيبات العضوية ولذلك تُستخدم هذه المذيبات في استخلاص الزيوت والدهون من المواد المحتوية عليها أثناء عملية التقدير.

2- نقطة الانصهار

لا تُوجد نقطة انصهار محددة للدهون عامة وذلك راجع إلى أنه خليط غير متجانس من الجليسريدات المختلفة وتتوقف نقطة الانصهار على طبيعة الدهن وإلى نسب هذه المكونات إلى بعضها وكذلك مصدر الدهن نفسه هل هو حيواني أم نباتي، ويُلاحظ ما يلي بالنسبة لنقطة انصهار الدهن:

1- تزيد درجة الانصهار بزيادة طول السلسلة للحامض الدهني الداخل في تركيب الدهن.

2- وجود الشوائب تقلل من نقطة الانصهار.

3- زيادة درجة عدم التشبع أو وجود الرابطة المزدوجة يُقلل من نقطة أو درجة الانصهار.

4- وجود موضع الرابطة المزدوجة له تأثير على نقطة الانصهار حيث تنخفض كلما بعد موضع الرابطة المزدوجة عن مجموعة الكربوكسيل في الحامض الدهني.

5- الشكل الهندسي للجزيء، فمثلاً حامض الأوليك في الوضع Trans له درجة انصهار مقدارها 44°م بينما في الوضع Cis حوالي 14°م، والوضع Trans يُسمى Eladic acid ولا يُمكن أن يُستفد منه الجسم وذلك لأن درجة انصهاره أعلى من درجة حرارة الجسم.

Oleic acid (Cis form) — Melting point = 14°C

Eladic acid (Trans form) — Melting point = 44°C

وترجع أهمية نقطة الانصهار في الدهون المستخدمة في التغذية بحيث لا تزيد عن 40°م حتى تكون قريبة من درجة حرارة الجسم وبالتالي في صورة سائلة داخل الجهاز الهضمي وبالتالي يسهل هضمها بواسطة الإنزيمات المحللة للدهون وكذلك امتصاصها داخل الجسم.

وتُقدر نقطة الانصهار بواسطة أنبوبة شعرية ضيقة مفتوحة الطرفين وتغمر داخل عينة الدهن مما يُؤدي إلى دخول عمود من الدهن داخل الأنبوبة، ثم يُزال الدهن العالق على الأنبوبة من الخارج وعن طريق حمام

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

مائي تُغمر الأنبوبة داخله بحيث يكون عمود الدهن أسفل سطح الماء وتُرفع درجة الحرارة بواسطة ترموستات وعند ملاحظة تغير لون الزيت إلى اللون الأصفر يكون قد وصلن إلى درجة الانصهار وتُقدر درجة الحرارة بواسطة الترمومتر والذي يكون مغمور في الحمام المائي (درجة الانصهار في مدى 38- 40°م).

3- **الامتصاص الضوئي**

الدهون النقية وعديمة اللون ليس لها قدرة على امتصاص الضوء المرئي من 400- 750 نانوميتر كما أن الدهون الطبيعية قد تحتوى على بعض الصبغات التي يُمكن تقديرها بواسطة أجهزة قياس اللون، وليس للدهون الطبيعية أي مقدرة على امتصاص الضوء في المنطقة فوق البنفسجية وذلك راجع إلى عدم وجود النظام التبادلي للروابط المزدوجة مع الروابط الفردية ، ويُمكن استخدام الأشعة تحت الحمراء لدراسة خواص هذه المواد.

4- **معامل الانكسار**

تزداد قيمة معامل الانكسار في الحالات الآتية:

1- زيادة الوزن الجزيئي وطول السلسلة الكربونية.
2- زيادة درجة عدم تشبع الأحماض الدهنية.
3- زيادة نظام التبادل بين الروابط الفردية والروابط الزوجية.
4- انخفاض درجة الحرارة وزيادة الوزن الجزيئي.
5- الجليسريدات الأحادية لها معامل انكسار أعلى من الجليسريدات الثلاثية المشبعة.

هذا وتقل قيمة معامل الانكسار في الحالات الآتية:

1- زيادة درجة التشبع.
2- ارتفاع درجة الحرارة ونقص الوزن النوعي.
3- وجود الجليسريدات الثلاثية بنسبة عالية.

ويتم تقدير معامل الانكسار بواسطة الرفراكتوميتر، وهي طريقة بسيطة وسريعة وتحتاج إلى كميات بسيطة من الزيت والدهن وإلى وقتٍ قصير، وتُستخدم في الكشف عن الغش في الزيوت والدهون المختلفة وكذلك تحديد نهاية عملية الهدرجة في إنتاج السمن الصناعي حيث إن هناك جداول خاصة تُوضح العلاقة بين الرقم اليودي ومعامل الانكسار للدهون المختلفة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

تقدير الدهن الخام في الأغذية

عادةً يُقال عليه المستخلص الإيثيري لأنه يتم عليه تقدير جميع المواد الذائبة في المذيبات وليس الدهن فقط حيث تشمل المواد الدهنية والإسترولات والمواد غير القابلة للتصبن، والطريقة العامة المستخدمة في التقدير هي طريقة سوكسلت. والشكل التالي يوضح فيه جهاز سوكسلت لتقدير الدهن في الأغذية.

شكل (22) جهاز سوكسلت لتقدير الدهن في الأغذية.

الخواص الكيميائية للزيوت والدهون

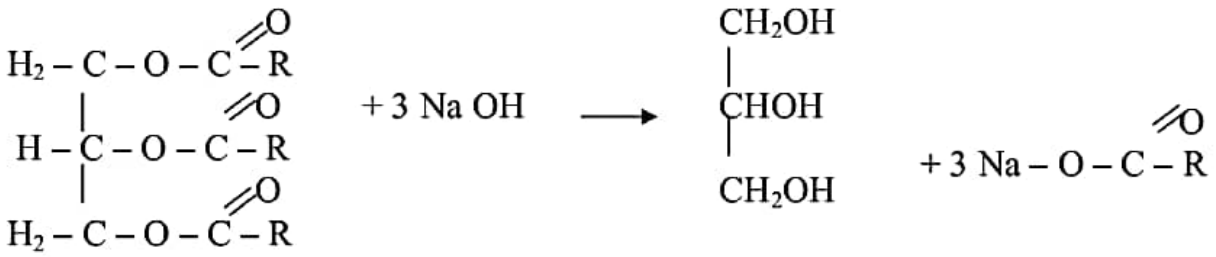
1- التحلل Hydrolysis

تمتاز الزيوت والدهون بقابليتها للتحلل إلى مكوناتها من الجليسرول والأحماض الدهنية، ويتم التحلل بواسطة الإنزيمات وخاصةً إنزيم الليبيز، ونتيجة انفراد الأحماض الدهنية خاصةً القصيرة السلسلة تظهر رائحة غير مرغوبة نتيجة لانطلاق أحماض البيوتاريك والكابرويك وقد يكون مصدر الإنزيم بعض الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتريا والفطر كما يحدث في تلوث بعض منتجات الألبان (قشدة- زبد) أو قد يكون مصدر الإنزيم من الأنسجة الحية كما في البذور الزيتية عند تخزينها على درجة حرارة مرتفعة أو حدوث تكسير أو تهشم لها كذلك يُساعد على انفراد الإنزيمات وإجراء عملية التحلل.

2- التصبن Saponification

عند غلي الزيوت والدهون مع القواعد والقلويات في وجود الكحول المساعد على ذوبان الزيوت أو الدهون فإن ناتج التصبن يكون عبارة عن الجليسرول مع ملح الصوديوم أو البوتاسيوم للحامض الدهني حسب نوع القلوي المستخدم كما في المعادلة الآتية.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



Triglyceride Sodium hydroxide Glycerol Sodium fatty acid salt

يُستفاد من هذا التفاعل معرفة رقم التصبن والذي يُعرف على أنه عدد ملليجرامات البوتاسا الكاوية الكحولية اللازمة لتصبن 1 جم من الزيت أو الدهن، ,يُفيد تقدير رقم التصبن في:

1- التفرقة بين الزيوت والدهون الصالحة للأكل أو الزيوت والدهون من أصل معدني.

2- يُمكن معرفة الوزن الجزيئي.

المواد الغير قابلة للتصبن

وهى المواد التي تتواجد بعينة الزيت أو الدهن بعد تصبنها بالقلوي ويُمكن استخلاصها بواسطة مذيب مناسب وتبقى بدون تحلل أو تطاير عند تجفيفها على 80°م، وتشمل هذه المواد الكحولات ذات الوزن الجزيئي العالي والمواد الهيدروكربونية والأستيرولات مثل Phytostrols و Cholesterol وبعض الصبغات ويُفيد هذا الاختبار في الكشف عن درجة نقاوة الزيت عند تحضيره أو تصنيعه حيث يُعتبر الزيت ذا درجة النقاوة العالية يحتوى على ما لا يزيد عن 2٪ من هذه المواد غير المتصبنة وتزيد هذه النسبة بعد إجراء عمليات التنقية.

3- الرقم اليودي

يُعرف الرقم اليودي بأنه عبارة عن عدد جرامات اليود التي تُمتص بواسطة 100 جم من الزيت أو الدهن، وهو مقياس لدرجة عدم التشبع في الزيوت والدهون، هذا مع العلم بأن الزيوت والدهون المحتوية على أحماض دهنية مشبعة ليس لها رقم يودي.

فساد الزيوت والدهون Rancidity

تزنخ Rancidity الزيوت والدهون من أهم المشاكل التي تُواجه الأغذية المحتوية على نسبة عالية من المواد الدهنية كذلك أثناء تصنيع الزيوت والدهون ، وفيما يلي سنلقي الضوء على أنواع التزنخ وفساد الزيوت والدهون وكيفية التغلب عليه أو تأخير حدوثه . ومن المعروف أن الزيوت والدهون عبارة عن جليسريدات الأحماض الدهنية مع الجليسرول معنى ذلك أن هناك رابطة الإستر في الجليسريد ولذلك فإن جميع التحلل ينتج أساساً من كسر هذه الرابطة وانفصال الأحماض الدهنية في صورة حرة وقد يتم كسر هذه الرابطة بواسطة الإنزيمات المحللة للدهون في وجود الرطوبة ويُسمى هذا النوع بالتزنخ التحللي

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

. وقد يحدث التزنخ نتيجة لامتصاص الأكسجين ويُسمى بالتزنخ التأكسدي .Oxytitive rancidity وفى هذه الحالة تتكون مركبات البيروكسيد Peroxides ويتم أساساً هذا التحلل في وجود الأحماض الدهنية غير المشبعة ومركبات البيروكسيد عادةً غير ثابتة حيث قد تتحلل وتُعطي أحماضاً كيتونية ومركبات ألدهيدية وبعض هذه المركبات سامة مما يُؤدي إلى تغير في طعم ورائحة الزيت، وأحياناً قد يحدث التزنخ نتيجة لفعل بعض الفطريات ويتكون مركب Methyl keton ويُسمى هذا النوع بالتزنخ الكيتوني.

1- **التزنخ التحللي** Hydrolytic rancidity

أحياناً يُطلق عليه التزنخ المائي، ويرجع هذا النوع من التحلل إلى وجود إنزيم الليبيز في صورة نشطة ويكون مصدره من العينة نفسها أو من الكائنات الحية الدقيقة الملوثة للعينة، ويحدث هذا النوع على درجات الحرارة المنخفضة ويُمكن إيقافه تماماً بالمعاملة الحرارية على 150°م لمدة 15 دقيقة. وينتج عن هذا التحلل ظهور الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة في صورة حرة وهي المسئولة عن Off-odor وأيضاً الطعم المر في الدهون المزنخة بهذه الطريقة ويُلاحظ أن تحلل المواد الدهنية التي بها نسبة عالية من الأحماض الدهنية طويلة السلسلة لا تظهر بوضوح لأنها عديمة الرائحة على عكس الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة (أقل من 14- 16 ذرة كربون) ذات رائحة نفاذة وغير مرغوبة، وتتم هذه العملية ذاتياً خاصةً إذا وجدت نسبة بسيطة من الرطوبة لا تزيد عن 0.2٪ وينتج الجليسرول والأحماض الدهنية الحرة وذلك في حالة التخزين على درجات حرارة مرتفعة، ويُمكن تفادي هذا النوع بتقليل نسبة الرطوبة داخل المواد الدهنية كذلك تخزينها على حرارة منخفضة. ويظهر هذا النوع في منتجات الألبان وكذلك في بذرة النخيل وزيت جوز الهند حيث إن معظم الأحماض الدهنية السائدة فيها تحتوي على 6: 12 ذرة كربون، ويصحب التحلل المائي عادةً ارتفاع في رقم الحموضة وقد تتكون بعض المواد السامة المرة.

2- **التزنخ الكيتوني** Ketonic rancidity

في هذا النوع من التحلل يتم تكوين بعض الأحماض الكيتونية وذلك بواسطة الإنزيمات التي يُفرزها فطر *Aspergillus niger* وفيه تتم أكسدة الأحماض الدهنية المشبعة قصيرة السلسلة ويحدث أيضاً في الأحماض الدهنية البسيطة ذات الوزن الجزيئي المنخفض وتحدث الأكسدة عادةً عند ذرة الكربون بيتا ويُطلق أحياناً عليه β-oxidation ويُلاحظ أنه مثل التزنخ التحللي يحدث للأحماض الدهنية المشبعة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$$CH_3-(CH_2)_5-CH_2-COOH \longrightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_4-\underset{\beta}{C}(=O)-\underset{\alpha}{CH_2}-COOH$$

Caprillic acid

بمعنى أن هذا النوع يُلاحظ فيه عدم إنفراد الأحماض الدهنية في صورة حرة وبالتالي ثبات رقم الحموضة ولكن يُمكن ملاحظة الرائحة الكيتونية المميزة وغير المرغوبة في الزيوت والدهون.

3- **التزنخ التأكسدي** Oxidative rancidity

هذا النوع يحدث في حالة وجود الأحماض الدهنية غير المشبعة في تكوين الزيت أو الدهن ويتم ذلك عن طريق امتصاص الأكسجين في أماكن وجود الروابط الزوجية في الجزيء حيث إن وجودها يُعتبر عاملاً مساعداً قوياً لتفاعلات الأكسدة، وتحدث أولاً بامتصاص الأكسجين بواسطة الروابط المزدوجة وتتكون مركبات البيروكسيد المسئولة عن الطعم والرائحة غير المرغوبة ويُساعد على ذلك وجود الهواء الجوى والرطوبة والضوء وبعض المعادن الثقيلة مثل النحاس والحديد كذلك احتواء الزيت على أحماض عديدة في درجة عدم التشبع ونقص أو عدم وجود المواد المانعة للأكسدة، ومن أهم التغيرات التي تحدث في المنتجات الزيتية بعد هذا النوع من التأكسد :

1- هدم الفيتامينات القابلة للذوبان في الدهون مثل A.D.E.K

2- هدم الأحماض الدهنية الأساسية.

3- ظهور روائح غريبة غير مرغوبة نتيجة لتكون مركبات البيروكسيدات.

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \xrightarrow{O_2} CH_3(CH_2)_7-\underset{O-O}{\overset{H}{C}-\overset{H}{C}}-(CH_2)_7-COOH$$

Oleic acid

(A) Peroxides

or

$$CH_3-(CH_2)_7-\underset{O}{\overset{H}{C}-\overset{H}{C}}-(CH_2)_7-COOH$$

(B) Epoxides

من ذلك نجد أن التفاعل A يحدث امتصاص أكسجين على ذرتي الكربون المكونتين للرابطة الزوجية في حمض الأوليك ويتكون مركب Peroxides، وأحياناً قد يحدث ارتباط للأوكسجين مع الرابطة المزدوجة مباشرة مثل تفاعل B مكوناً مركبات تُسمى Epoxides وهذه المركبات غير ثابتة وتتحلل مكونةً ألدهيدات وكيوتونات مسببة الفساد والتزنخ.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

في هذا التفسير المفروض أن الزيوت التي حدث بها هذا النوع من التزنخ يقل فيها الرقم اليودي وذلك بناء على اختفاء الروابط الزوجية في الجزيء وبذلك أصبح هذا التفسير غير سليم.

التفسير الحديث (نظرية Hydroperoxides):

$$R_1 - \overset{11}{CH_2} - \overset{10}{CH} = \overset{9}{CH} - \underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{8}{CH}} - R_2 \quad (A)$$

$$R_1 - \underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{11}{CH}} - \overset{10}{CH} = \overset{9}{CH} - \overset{8}{CH_2} - R_2 \quad (B)$$

$$R_1 - \overset{11}{CH} = \overset{10}{CH} - \underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{9}{CH}} - \overset{8}{CH_2} - R_2 \quad (C)$$

$$R_1 - \overset{11}{CH_2} - \underset{\underset{OOH}{|}}{\overset{10}{CH}} - \overset{9}{CH} = \overset{8}{CH} - R_2 \quad (D)$$

$R_1 = CH_3 - (CH_2)_6 -$

$R_2 = - (CH_2)_6 - COOH$

وفى هذه الحالة يتم التفاعل على ذرة الكربون المجاورة للرابطة المزدوجة بمعنى أنه يتم على ذرة الكربون رقم 8 أو 11 (كما في A و B) حيث إن وجود الرابطة المزدوجة بجوارهما يجعل هاتين الذرتين مركزاً نشطاً للتفاعل وفى هذه الحالة يُعتبر التفاعل تفاعلاً إضافياً وتبقى الرابطة المزدوجة كما هي بدون تشبع ويظل الرقم اليودي ثابتاً.

والافتراض الآخر هو أن يتم حدوث الأكسدة على ذرات الكربون 9 أو 10 الداخلة في تكوين الرابطة المزدوجة ولكن في هذه الحالة تحدث هجرة للرابطة المزدوجة، فمثلاً لو حدث تفاعل على ذرة كربون رقم 9 فإن الرابطة المزدوجة تنتقل إلى ذرة الكربون بين 10 و 11 (C) أما إذا حدث التفاعل على ذرة الكربون رقم 10 المكونة للرابطة المزدوجة فإن الرابطة المزدوجة تنتقل إلى ذرة الكربون بين 9 و 8 (D). وكذلك في جميع الحالات تكون هناك مركبات مشابهات (أربعة) بنسب مختلفة حسب درجة التفاعل وتتكون مركبات Hydroperoxides على ذرات الكربون 8 ، 11 أو 9 ، 10 وهذه المركبات تُعتبر غير ثابتة وتنحل في وجود الماء إلى أحماض ألدهيدية ومكونات كيتونية مسئولة عن الفساد أو التزنخ ويُلاحظ في هذا التفسير ثابت الروابط المزدوجة داخل الجزيء وبالتالي عدم اختلاف أو تغير في الرقم اليودي.

العوامل التي تساعد على الأكسدة الذاتية Auto-oxidation

1- درجة عدم تشبع الزيت أو الدهن

وجد أن العدد الكلى للروابط المزدوجة في الزيت أو الدهن له تأثير على قابلية الزيت للأكسدة الذاتية فمثلاً الزيت الذي يحتوى على الأوليك بنسبة كبيرة تكون قابليته للأكسدة أقل بالنسبة للزيوت المحتوية على حامض اللينولينك حيث إن الأول يحتوى على رابطة مزدوجة واحدة بينما الآخر يحتوى على 3 روابط زوجية.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

2- **الأكسجين**

يُعتبر عاملاً هاماً وأساسياً لبدء الأكسدة ويقل عند الضغط المنخفض ولذلك فإن إزالة الأكسجين من الزيوت أو الدهون عند تصنيعها أو أثناء التخزين يُعتبر عاملاً أساسياً لوقايتها من الفساد أو الأكسدة وذلك بتعبئتها في عبوات خالية من الأكسجين أو بها غاز خامل من النيتروجين.

3- **الضوء**

وجد أن معظم الأشعة الضوئية تعمل على أكسدة الدهون ومنها الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء حيث إن الأشعة فوق البنفسجية لها طاقة مرتفعة وتُسبب تأين الأكسجين في الهواء المحيط بالزيت ويتكون مركب الأوزون وهو معروف بشدة كفاءته في الأكسدة، وكذلك فإن أشعة جاما تُعتبر من أقوى صور الإشعاع في أكسدة الزيوت والدهون ويرجع ذلك أساساً إلى قدرتها على تكوين الأصول الحرة في المواد المعرّضة لها.

4- **درجة الحرارة**

وجد أن ارتفاع الحرارة يُساعد على تفاعلات الأكسدة وزيادة معدلها ولذلك يجب تخزين المواد الغذائية المحتوية على زيت أو دهن بنسبة عالية على درجات الحرارة المنخفضة.

5- **الرطوبة والماء**

معروف أن جميع التفاعلات الكيميائية يلزمها الماء وبالتالي يتم التفاعل، وبذلك فإن نقص الرطوبة في المواد الغذائية المحتوية على زيت أو دهن تُؤدي إلى تقليل أكسدة الدهن حيث إن الكميات المنخفضة من الرطوبة تعمل على تثبيت امتصاص الأكسجين اللازم لبدء عملية الأكسدة.

6- **المعادن**

تعمل آثار المعادن الثقيلة مثل النحاس والحديد كمنشطات أو بادئات الأكسدة Peroxidation ولذلك يُراعى في العمليات التصنيعية المختلفة في الأغذية المحتوية على الدهن تجنب تلوثها بالمعادن عند التصنيع. والجدول التالي يُوضح فيه اسم العامل المساعد على الأكسدة وكيفية التغلب عليه.

جدول (9) مسببات الأكسدة الذاتية وكيفية التغلب عليها.

العامل المساعد للأكسدة	كيفية التغلب عليه
درجة الحرارة العالية	التبريد
الضوء (الأشعة فوق البنفسجية .U.V)	عبوات معتمة أو ملونة
الأشعة المؤينة x ، a ، β ، α	عبوات معتمة واللف الجيد
البيروكسيد	طرد الأكسجين

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الإنزيمات (الليبيز)	المعاملة الحرارية
المواد المساعدة (الحديد العضوي مثل الموجود في الهيموجلوبين)	مواد مضادة للأكسدة
آثار المعادن كالنحاس والحديد	إضافة مواد مخلبية

المواد المضادة للأكسدة Antioxidants

تُعرف هذه المواد بأنها المواد التي لها المقدرة على إعطاء الهيدروجين وتُسمى Hydrogen donor أي مواد مختزلة أو المواد التي تستقبل الأصول الحرة المتكونة أثناء عملية الأكسدة وبذلك توقف التفاعل المتسلسل ويُفسر ميكانيكيتها كالآتي:

$$ROOH + A \longrightarrow ROO + AH$$

وهذه المواد تتفاعل مع الهيدروبروكسيد Hydroperoxide radical وبالتالي توقف التفاعل . وتحتوى معظم الدهون والزيوت غير النقية على بعض المواد التي يكون لها فعل واق ضد الأكسدة الذاتية ومثل هذه المركبات مجموعة التوكوفيرولات (فيتامين E) وهي تتواجد في الأنسجة النباتية والحيوانية ولها تأثير كبير في تأخير أو منع تزنخ الأكسيد ، وعموماً فإن هذه المواد تهدم بواسطة الحرارة المستخدمة في تنقية وتصنيع الزيوت والدهون. ويُوجد نوعان من المواد المضادة للأكسدة وهي إما أن تكون مواد طبيعية أو مواد صناعية. وهناك عدة شروط يجب توفرها في المواد الصناعية المستخدمة في الزيوت والدهون وهى:

1- أن يكون مسموحاً باستخدامها في الأغذية.
2- ليس لها تأثير سام أو آثار جانبية أخرى.
3- تكون فعالة في التركيزات المنخفضة.
4- ألا تُؤدي إلى تغير في خواص الناتج المضافة إليه سواء من حيث اللون أو الطعم أو الرائحة.
5- أن يكون مصرحاً وموافقاً على استخدامها من هيئة الأغذية والعقاقير Food Drug Administration .ولكن معظم هذه المواد تختلف في مدى تأثيرها المضاد للأكسدة وفاعليتها على ثبات المنتجات الدهنية ولذلك فإنه عادةً ما يُستخدم خليط من بعض هذه المواد وذلك للعمل على زيادة ثبات هذه الأغذية المرتفعة في نسبة الدهن، واستخدم في أول الأمر خليط من المواد التالية:

BHA: Butlated Hydroxy Anisol
PG: Pyrogallate
Citric acid, Tartaric acid, Ascorbic acid, H_3PO_4

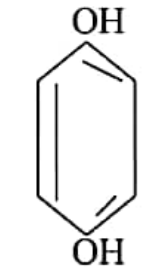
وقد استخدمت هذه المركبات في صناعة المسلي الصناعي Shortening وذلك للعمل على ثبات دهن الخنزير ضد الأكسدة أثناء التصنيع، أما المركبات الحامضية السابق ذكرها فإن فائدتها هي العمل

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

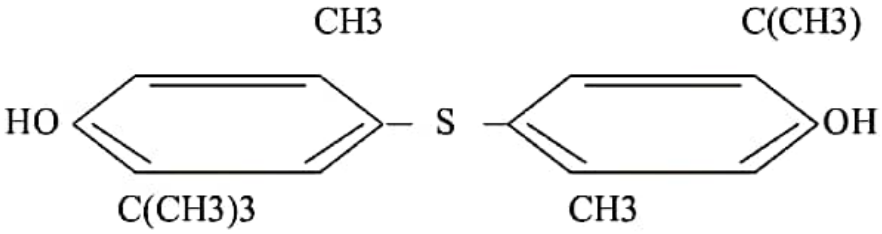
على خلب أو كلبشة Chelating آثار المعادن وتُسمى هذه المواد التي تخلب المعادن وتحولها إلى صورة غير فعالة باسم المواد المخلبية Chelating agents وهناك اصطلاح آخر يُطلق عليه المركبات الحامضية التي تقوم بنفس الدور تجاه المعادن وهي تُساعد في فعل المواد المضادة للأكسدة الأخرى وتُسمى بـ Synergists ، عموماً تقع المواد المضادة للأكسدة تحت 3 أقسام هي:

1- **مجموعة الفينولات** Phenols

وهى الشائعة حيث يكون المطلوب عدم تغيير اللون للناتج النهائي المستخدمة فيه كذلك فإن سميتها تُعتبر أقل من المواد الأخرى وأبسط مثال لهذه المركبات ما يلي:



Hydroqunon

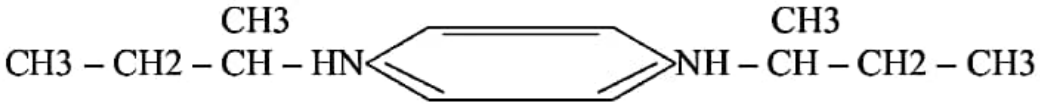


4, 4\ Thiobis (6 Tetrabutyl- 3 methyl phenol)

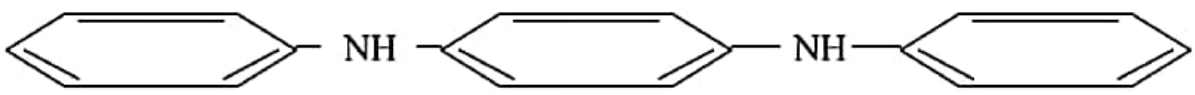
2- **مجموعة الأمين** Amines

وهى مواد مضادة للأكسدة تحتوى على مجموعة أمين أو داي أمين ملتصقة مع حلقة البنزين غير المشبعة وهي فعالة جداً في التركيزات المنخفضة منه ويُعاب عليها أن لها تأثير سام كذلك تُعطي تغيراً في لون الزيت عند أكسدتها أو تفاعلاتها مع المعادن لتكوين أملاح وتمتاز بأنها ثابتة ضد الحرارة المستخدمة في التصنيع ومعظم المركبات المحتوية على الداي أمين فعالة ضد الأوزون واستخدمت في بداية الأمر في صناعة المطاط لحمايته من الأكسدة ومنها:

Diphenyl amine



N, N\ Di Sec butyl P. Phenyl diamine

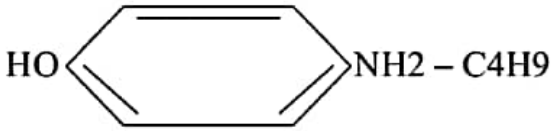


الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

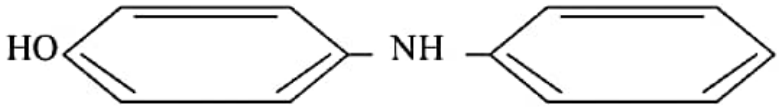
N, N\ Diphenyl para phenyl diamine

3- **مجموعة الأميدوفينول** Aminophenols

وهذه المركبات تحتوى على كل من مجموعة الفينول والأمين كمراكز فعالة ضد الأكسدة وتُستخدم بكثرة في صناعة الزيوت والدهون وكذلك في صناعات البترول لمنع تكون المواد الصمغية عند إنتاج الجازولين.



N – Butyl – para – amino phenyl



N – Cyclophexyl – para – amino phenyl

ومعظم هذه المواد تتماثل في تركيب جزيئاتها من حيث احتوائها على حلقة البنزين غير المشبعة واختلاف المجاميع الفعالة الموجودة عليها فقد تكون مجموعة OH – أو مجموعة أمين أو كلاً من المجموعتين معاً . وبالرغم من وجود مجاميع OH – والأمين في التركيب الحلقي لهذه المركبات فقد وجد أنه بإحلال بعض المجاميع المعينة على مواضع معينة من حلقة البنزين يزيد من فاعلية هذه المركبات ضد الأكسدة ومنها إحلال أصل الكيلي في الموضع أرثو أو بارا- كذلك إضافة مجموعة البيوتايل في الموضع أرثو يزيد من فاعلية هذه المركبات في منع أو تأخير الأكسدة في الزيوت والدهون.

ميكانيكية فعل المواد المضادة للأكسدة

وجد أن هناك أربعة احتمالات تقوم بها المواد المانعة للأكسدة وهى:

1- إعطاء الهيدروجين اللازم لوقف التفاعل التسلسلي.
2- إعطاء الإلكترون اللازم لتشبيع أو اكتمال تفاعلات الأصول الحرة المتكونة.
3- إضافة الليبيدات إلى الحلقة البنزينية للمادة المضادة للأكسدة.
4- تكوين مركب معقد من الزيت والحلقة البنزينية يقاوم الأكسدة.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الاختبارات المختلفة للكشف عن التزنخ في الزيوت والدهون

هناك عدة اختبارات كيميائية يُمكن منها معرفة الكشف عن التزنخ التأكسدي في الزيوت والدهون ومعرفة درجة الفساد وهي:

1- رقم الحموضة

يزداد هذا الرقم مع زيادة تحلل وتزنخ الدهن ويُعتبر مقياساً على صلاحية الزيت للأكل وخلوه من الأكسدة، كذلك يُعتبر دليلاً على ظروف التخزين السابقة للبذرة قبل عملية إنتاج الزيت.

2- رقم البيروكسيد

مما سبق اتضح أن نواتج التزنخ في الزيوت والدهون هو مركبات فوق الأكاسيد وبتقدير هذه المركبات يُمكن معرفة فساد الزيت أو الدهن وبواسطة هذا الاختبار يُمكن الكشف عن مدى تقدم الفساد وهو أحد الاختبارات الروتينية التي تُجرى للكشف عن التزنخ في الزيوت والدهون.

3- رقم حمض الثيوباربيوتيريك Thiobarbituric acid value (TBA value)

يُعتبر هذا الاختبار من الاختبارات الحساسة والدقيقة للكشف عن التزنخ في مراحله المختلفة في حالة عدم ظهور أو أعراض حسية مثل التغير في الطعم واللون والرائحة في الزيت، ويعتمد أساساً على تفاعل المركبات الوسيطة الناتجة من الأكسدة مثل Dimalonic aldyhide مع حمض Thiobarbituric

$$\text{Dimalonic aldhyide} + \text{TBA} \xrightarrow[4]{\text{pH}} \text{Malonic aldyihide TBA complex}$$

وناتج التفاعل عبارة عن مركب معقد من Malonic aldyhide TBA ويمتاز بأنه ذو لون Pink في الوسط الحامضي ويتكون هذا اللون بالتسخين في حمام مائي لمدة نصف ساعة.

4- اختبار مدى ثبات الزيت أو الدهن (الفترة التمهيدية) Induction period

تُعرف الفترة التمهيدية بأنها الوقت الذي يمر بالساعات أو الأيام الذي يمر قبل أن يبدأ التزنخ في الزيت عند تعريضه للأوكسجين ويُعتبر مقياساً لمدى احتواء الزيت أو الدهن على المواد المانعة للأكسدة الطبيعية الموجودة فيه كذلك يُعتبر دليلاً على مدى جودة عمليات التنقية، ويتم بواسطة تقدير رقم البيروكسيد في الزيت أو الدهن بعد تعريضه لتيار من الأكسجين.

5- الكشف عن الألدهيد وتقدير رقم الألدهيد

يتم الكشف عن المركبات الألدهيدية كنواتج لعملية الأكسدة ويتكون لون أصفر بين الألدهيد والبنزيدين ويُمكن قياس هذا اللون على موجة ضوئية مقدارها 430 نانوميتر، وهذا التفاعل

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

مبني على أساس التفاعل بين البنزيدين وألفا وبيتا ألدهيد غير المشبعة وكلما زادت شدة اللون الأصفر دل على زيادة معدل التزنخ أو الفساد.

6- **الكشف عن الكيتون**

ينتج مركب الميثيل كيتون من التزنخ الكيتوني الناتج عن فعل الميكروبات والفطريات وهو يُكون لوناً أحمر مع مركب Salcal aldehyde.

7- **تقدير رقم الإيبوكسيد** Epoxides

ويُعبر عنه بكمية البوتاسا الكاوية بالمليجرام لكل جرام من الزيت أو الدهن.

8- **فحص المنتجات الدهنية المعرضة لدرجات حرارة مرتفعة أثناء التصنيع**

فمثلاً عند التحمير أو الخبيز تصل الحرارة إلى 160- 200°م وبذلك يحدث تغيرات أكسيدية مختلفة وتتوقف على تركيب الزيت وطول فترة تعرضه للحرارة وأهم مظاهر الفساد ما يلي:

1- تكوين ريم أو رغوة بيضاء نتيجة الغليان.
2- دكانة لون الزيت باستمرار الغليان.
3- رسوب نواتج البلمرة (مركبات إسفنجية مطاطة) تُرسب عند قاع الوعاء عند تكرار تسخين الزيت.
4- زيادة محتوى الزيت من الأحماض الدهنية الحرة ومركبات الكربونيل غير المتطايرة وتكوين مركبات الأيبوكسيد.
5- ارتفاع لزوجة الزيت.

بعض الاختبارات الوصفية المتخصصة لأنواع معينة من الزيوت

1- **اختبار هالفن لزيت بذرة القطن** Halphen test

يعتمد هذا الاختبار على ظهور لون وردي عند معاملة العينة مع محلول هالفن وذلك راجع إلى وجود حمض Cyclo-propenoid acid في زيت بذرة القطن ويجب أن تكون نسبة زيت بذرة القطن في العينة 2٪ فأكثر هذا وتتناسب شدة اللون المتكون مع كمية زيت بذرة القطن في العينة ويجب ملاحظة الآتي:

1- الزيوت المعرضة لدرجة حرارة 225°م أو أعلى تُعطى نتيجة إيجابية مع هذا الاختبار.
2- الزيوت التي تعرضت لمعاملات حرارية تكون شدة اللون المتكون منخفضة.
3- عملية الهدرجة تُؤثر أيضاً ولا تُعطي نتيجة موجبة مع هذا الاختبار.
4- تغذية الحيوانات على علائق تحتوى على كسب بذرة القطن يُؤدي ذلك إلى إعطاء نتائج موجبة مع الزبد الناتج منها.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

ويجرى الاختبار بأخذ 2.5 مل من العينة في أنبوبة اختبار ذات سدادة وأضف إليها 2.5 مل من محلول هالفن وأقفل الأنبوبة ورج جيداً ثم ضعها في حمام يغلي لمدة 30 دقيقة ثم لاحظ ظهور لون وردي دليل على وجود زيت القطن في العينة.

2- **اختبار بدوين لزيت السمسم** Baudouin test

يمتاز زيت السمسم باحتوائه على كلٍ من Sesamo و Sesmolin وهي تُعطى لوناً أحمر عند معاملة الزيت بحامض الهيدروكلوريك المركز في وجود السكروز ويجب ألا تقل نسبة زيت السمسم في العينة عن 1٪ هذا مع ملاحظة أن الدهون المنتجة من حيوانات تم تغذيتها على كسب السمسم تُعطي تفاعلاً موجباً مع هذا الاختبار. ويجر الاختبار بأخذ 2 مل من الزيت أو الدهن المنصهر في أنبوبة اختبار ويضاف إليها 1 مل حمض الهيدروكلوريك المركز يحتوي على 1٪ سكروز ورج جيداً ثم تترك الأنبوبة جانباً لمدة خمس دقائق، ولاحظ ظهور لون أحمر في الطبقة السفلى.

3- **اختبار زيت بذرة المشمش والخوخ بطريقة بيبر** Bieber's test

ويتم الاختبار بخلط 5 مل من زيت اللوز مع 1 مل من مخلوط الحمض السابق تحضيره (اخلط أوزاناً متساوية من الماء المقطر وحمض الكبريتيك المركز وحمض النيتريك المدخن (كثافة نوعية 1.45)، واجعل الكأس مغموراً في ماء بارد مع الحذر أثناء الخلط) ورج بشدة في دورق مخروطي سعة 100 مل، ثم اترك الدورق جانباً لمدة 15 دقيقة ولاحظ تكون مخلوط أبيض وفي حالة وجود زيت المشمش أو الخوخ بنسبة 30٪ أو أكثر فإن المخلوط الأبيض المتكون يُعطي لوناً ورديا Pink بينما زيت اللوز النقي يُعطي مع هذا التفاعل لوناً بنياً خفيفاً.

4- **التعرف على زيت السمك** Detection of fish oil

يجرى هذا الاختبار بأخذ 0.5 مل من الزيت في 10 مل إيثير جاف ويضاف إليها 10 مل من المخلوط السابق تحضيره (28 جزء حمض خليك ثلجي و 1 جزء بروم و 4 أجزاء نيتروبنزين) ثم ترج محتويات الدورق جيداً، إذا كان بالعينة زيت السمك أو أي زيت جاف مثل زيت الكتان يُشاهد تكوين راسب بسرعة.

5- **اختبار كشف الشحم الحيواني بالميكروسكوب**

في حالة وجود شحم البقر أو زيت مجمد يُوزن 1 جرام في أنبوبة اختبار و 2 جرام في أنبوبة أخرى ثم يُضاف إلى كل عينة 100 مل من الإيثير كثافته 0.773 ثم تُسد الأنبوبتان بقطن وتُترك لمدة ثلاثين

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

دقيقة في ماء على درجة الصفر أو لمدة 23 ساعة على درجة 20°م ويُفضل الماء على درجة الصفر ثم يُجرى سحب كمية من البلورات بواسطة أنبوبة زجاجية مفتوحة الطرفين. ثم يُوضع بعض البلورات في وسط نقطتين من الزيت على شريحة الميكروسكوب وتُغطى بسرعة بواسطة غطاء الشريحة ثم يُكشف عليها بالميكروسكوب، في حالة وجود شحم حيواني تترسب ببلورات.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner