



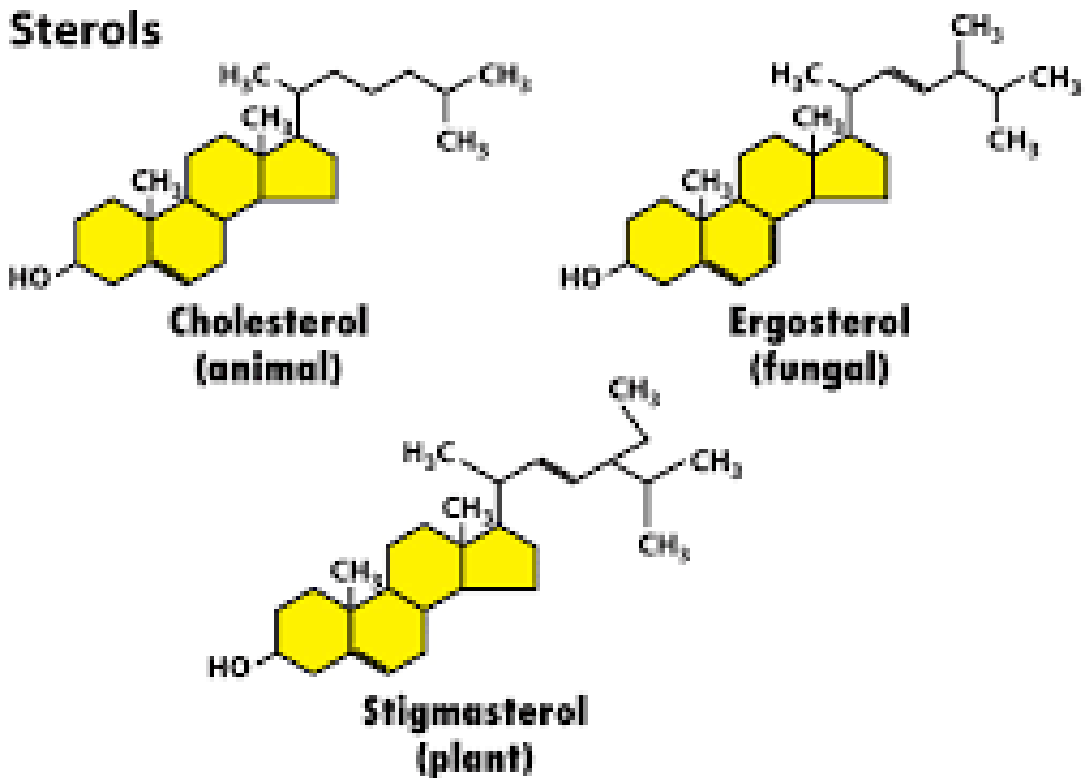
نموذج استرشادي لإجابة امتحان نظري لمادة كيمياء لبيدات  
لطلاب الفرقة الرابعة - برنامج التكنولوجيا الحيوية -شعبة الكيمياء الحيوية  
الفصل الدراسي الاول للعام الجامعي 2020/2019

**السؤال الاول:- ( أختار ثلاثة فقط )**

أ- أذكر ما تعرفه عن الانواع المختلفة للاستيرولات موضحا تركيبها الكيميائي

**الاستيرولات:**

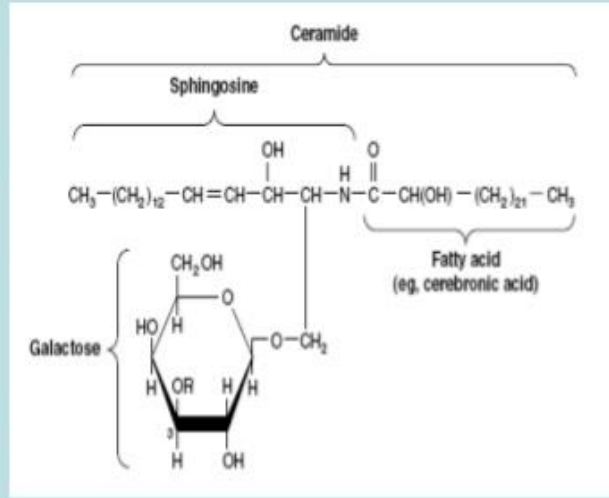
وهي عبارة عن مجموعة من المركبات العضوية وتتواجد بكميات مختلفة في الزيوت والدهون النباتية والحيوانية ويعتبر بيتاستيستيرول  $\beta$ -sitosterol من أهم تلك المركبات كمضاد للأكسدة وهذا يمكن استخدامه بتركيز 0.01% أو أكثر. ومن المركبات الأخرى كاستيترول وستيجماستيترول Stigmasterol. وتختلف هذه المركبات عن بعضها في طول السلسلة الجانبية ونوعية المجاميع المرتبطة بها.



ب- تعتبر الجليكوليبيدات من الليبيدات المركبة وضح ذلك مع ذكر مثال لها وتوضيح أهميتها

## C. Glycolipids

- Glycolipids are made up of lipids and carbohydrates.
- They are widely present in the body, particularly in brain
- They provide the outer layer of membranes
- Galactosyl ceramide is shown in the figure
- Gangliosides are glycosphingolipids containing one or more sialic acid. N acetyl neuraminic acid is the main sialic acid. (NANA).



ج - للفوسفوليبيدات أهمية حيوية وضح ذلك مع ذكر أقسامها المختلفة ورموزها الكيميائية

### الإجابة

#### الفوسفوليبيدات -: Phospholipids

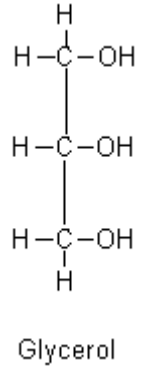
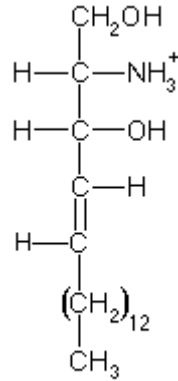
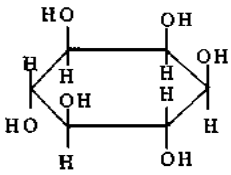
تنتشر هذه المواد إنتشارا واسعا في انسجة النبات و الحيوان حيث توجد في جميع الخلايا كما توجد ضمن مكونات الزيوت والدهون كما توجد في البيض و المخ و النسيج العصبي .

#### الأهمية:

١- من المكونات الأساسية لبروتوبلازم الخلية .

- ٢- لها اهمية في عمليات التمثل الغذائي فتتحول الزيوت والدهون الي الدهنيات الفوسفاتيه قبل تمثيلها او تخزينها في الجسم .
- ٣- كما تقوم بعمل مساعد في تكوين مستحلبات ثابتة.

ويدخل في تركيب الفوسفوليبيدات أنواع مختلفة من الكحولات منها عديدة الهيدروكسيل مثل (الجلسيرول) و (الإنوزيت) و (السفنجوزين).



## Spingosine

## Inositol

وتنقسم الفوسفوليبيدات تبعا لذلك الى ثلاثة مجاميع رئيسية وهي:

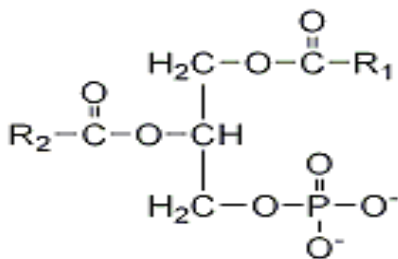
- ١- الجليسروفوسفوليبيدات .
- ٢- الفوسفوليبيدات الإنوزينول .
- ٣- السفنجوفوسفوليبيدات .

(١) الجلسروفوسفوليبيدات ( الفوسفاتيدات) :-

وهي عبارة عن استرات الجلسرين مع الأحماض الدهنية ذات الوزن الجزيئ المرتفع وحامض الفوسفوريك وقاعدة ازوتية وتبني كل الفوسفاتيدات علي نمط واحد كما يتضح ذلك من صيغاتها التركيبية .

(أ) حمض الفوسفاتيديك Phosphatidic acid :-

يعتبر حمض الفوسفاتيديك من ابسط الدهون الفوسفاتية ويشترك من جلسروفوسفوريك Glycerophosphoric حيث يتحد زوج من الاحماض الدهنية مع مجموعتي الأيدروكسيل الباقيتين برابطة من النوع الأستر ويتكون هذا الحامض داخل الأنسجة.



كما ان احماض الفوسفاتيديك تعتبر من المواد الوسطية في عملية تخليق الجلسريدات الثلاثية ( الزيوت والدهون).

## Phosphatidic acid

### (ب) ليسثين Lecithine :-

الليسيثين مواد شمعية المظهر تتحلل مائيا بالقلويات فينفرد منها الكولين و الأحماض الدهنية والفوسفوجلسرين وينتشر الليسيثين في جميع انسجة الكائنات الحية و يوجد بكثرة في انسجة الكخ والكبد والكلي وصفار البيض وزيت الذرة وزيت الفول الصويا.

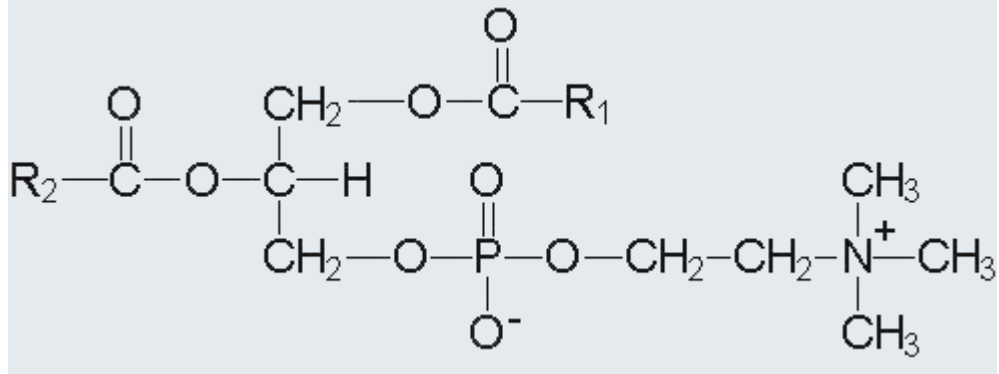
ويتكون الليسيثين من حامض الفوسفاتيديك مرتبط مع القاعدة الأزوتية كولين (وهي عبارة عن إيثانول ثلاثي الميثيل ايدروكسيد الأمونيوم).



OH

Choline

ويرتبط حمض الفوسفاتيديك مع الكولين برابطة من النوع الإستر

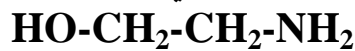


### $\alpha$ - Lecithine

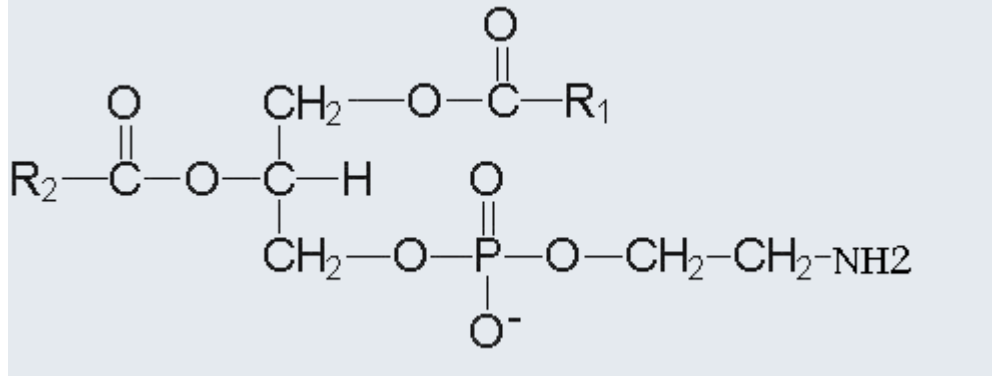
ويدخل في تركيب الجليسيريدات المكونة لليسيثين انواع مختلفة من الاحماض الدهنية ولكنها تحتوي علي احماض دهنية غير مشبعة بنسة اكبر من الاحماض الدهنية الوغالب ما توجد الأحماض الدهنية الغير مشبعة في الوضع الفا بينما توجد الأحماض الدهنية المشبعة توجد في تاوضع بيتا من جزئ الجلسرين.

### (ج) سفالين Cephaline :-

لا يختلف التركيب الكيميائي للسيفالين عن التركيب الكيميائي لليسيثين الا في نوع القاعدة الأزوتية الموجودة ، ففي السيفالين تكون القاعدة الأزوتية هي الإيثانول امين Ethanol amine بدلا من الكولين في حالة الليسيثين.

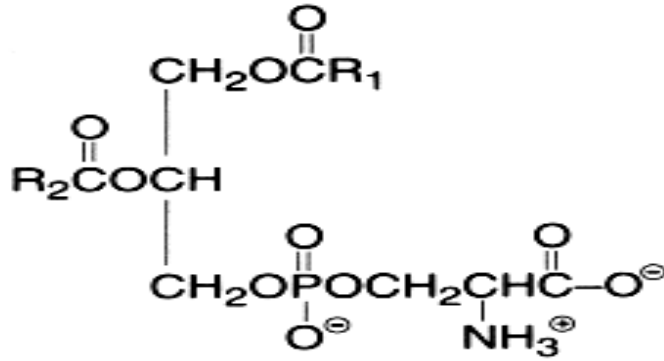


Ethanol amine



$\alpha$ - Cephaline

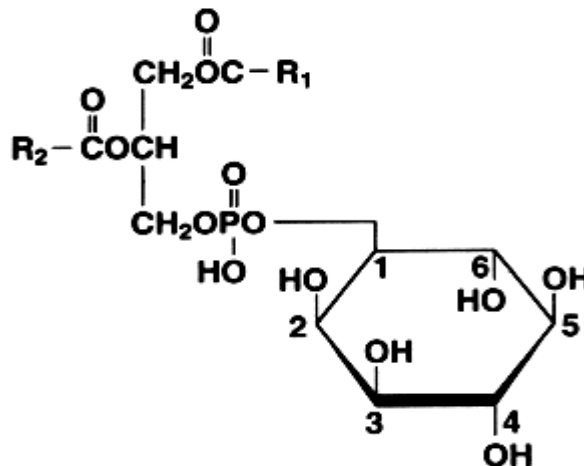
(د) فوسفاتيديل سيرين :-  
 يشبه في تركيبه تركيب الليسيثين إلا انه يختلف عنه في احتوائه علي الحمض  
 الأميني سيرين بدلا من القاعدة الأزوتية كولين كما يلي:-



Phosphatidyl Serine

(٢) فوسفوليبيدات الإينوزيتول :-  
 هذه المجموعة من الفوسفوليبيدات غير واضحة التركيب بما فيه الكفاية نظرا  
 لسهولة تحلل هذه المواد المعقدة أثناء فصلها من مصادرها.  
 وقد اوضح التحلل المائي لهذه المواد علي احتوائها يالاضافه الي الإينوزيتول (١  
 مول) ، حمض الفوسفوريك (١-٢ مول) ، احماض دهنية (١-٢ مول) ، وعلي الجلسرين  
 (١مول) والجلكتوز.  
 ويفترض ان

ابسط انواع  
 الفوسفوليبيدات  
 بناء يتكون علي النحو



Ptd Ins

الإينوزيتول  
 التالي:

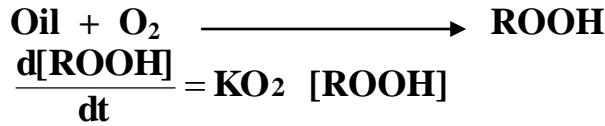
٤- إن الدراسات والأبحاث التي أجريت لمعرفة دور مضادات الأكسدة لمنع أو تقليل الأكسدة للزيوت النباتية أكدت وجود أكثر من تفاعل يمكن حدوثه. وحيث أنه من المعروف أن تفاعلات الأكسدة الذاتية تبدأ بتكوين أصول حرة Free radical التي تساعد على بدء التفاعل مسببة تزنج الزيوت. وضح ذلك مبينا العوامل التي تساعد على حدوث التزنج- وأنواع مضادات الأكسدة وتركيبها الكيميائي.

### الإجابة

التزنج الأكسیدی من أهم أنواع الفساد التي تحدث للزيوت والدهون. ويجب معرفة أنه لا توجد طريقة لمنع التزنج الأكسیدی ولكن يتم إطالة فترة حفظ تلك الزيوت والدهون أو المنتجات المحتوية على الزيوت والدهون حيث أنه بعد بدء حدوث التزنج الأكسیدی يصبح من المستحيل حفظ الغذاء نظراً لأن التفاعل سريع جدا ووجود، واتج التفاعل تساعد على زيادة سرعته لذلك يطلق على هذا التفاعل اسم التفاعلات الذاتية **Autoxidation**.

### **الأكسدة الذاتية :Autoxidation**

يقصد بها أن نواتج التفاعل تساعد وتسرع من سرعة التفاعل. وفي حالة الزيوت والدهون عند حدوث أكسدة لها وتكوين البيروكسيدات تعمل تلك البيروكسيدات على سرعة التفاعل كما يلي:



حيث أن:

$$\text{ROOH} = \text{تركيز البيروكسيد.}$$

$$t = \text{الزمن}$$

$$K = \text{ثابت التفاعل}$$

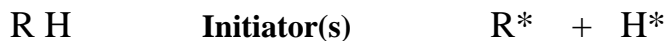
$$\text{O}_2 = \text{تركيز الأكسجين.}$$

أى أنه كلما زاد تركيز البيروكسيد يزداد معه معدل التفاعل لذلك ينصح بعدم إضافة زيت مزنج إلى آخر طازج لأننا بهذه الطريقة نساعد على فساد الزيت السليم وبالتالي نرى أنه عند حدوث تزنج للزيت بفضل عدم استخدامه في الغذاء ولكن يمكن استعماله في صناعة الصابون.

ويمكن تلخيص خطوات الأكسدة الذاتية في المراحل التالية:

### **١- المرحلة التحضيرية :Initiation**

وتختص هذه الفترة أساسا بتحويل الزيت أو الدهن إلى اصول حرة غير ثابتة.



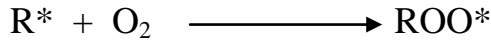
(Fat molecule)

(Fatty free radical)

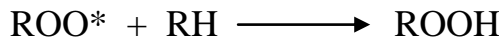
ويساعد على حدوث تلك الفترة وجود الضوء وخاصة الأشعة فوق البنفسجية (U.V.) والحرارة والمعادن.

### ٢- المرحلة الوسطية **Propagation**:

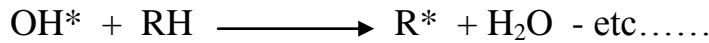
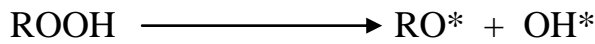
وفى هذه المرحلة نجد أن R\* المتكونة فى المرحلة السابقة تتحد مع الأكسجين الجوى وتكون البيروكسيد الذى يتحد مع جزئ دهن آخر وتكوين R\* عديدة وبيروكسيد جديد. وهكذا ....



(peroxide free radical)



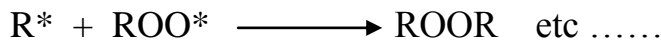
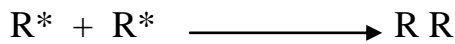
(hydroperoxide)



وفى خلال هذه المرحلة وخاصة فى وجود العوامل المساعدة على الأكسدة يحدث تكسير للبيروكسيدات مؤدية بذلك إلى إنتاج عدد كبير من الأدهيدات والكيتونات والأحماض العضوية المسؤولة عن إنتاج الرائحة والطعم الخاص بالزيوت المتزنخة.

### ٣- المرحلة النهائية **Termination**:

وتحدث هذه المرحلة من الأكسدة عندما يقل نشاط الأصول الحرة المنشطة المتكونة وذلك عن طريق اتحادها مع بعض.



ويطلق الأصل النشط على تلك المجاميع RO\* ، OH\* وهى عبارة عن جزئ عليه الكترون مفرد (غير مزدوج) وهذه المجاميع فعالة جدا ومجرد وجودها فى العينة تؤدى إلى حدوث ما يسمى **Radical reactions** وجميع عمليات أكسدة الزيوت والدهون تسمى **Radical reaction** أى تشمل على تكوين الأصول النشطة الناتجة من نزع ذرة أيروجين من حامض دهنى غير مشبع لتعطى أصل حر نشط آخر وهكذا .. ونجد فى مثل هذه التفاعلات أن نواتج التفاعل غير معروفة بالضبط نظرا لأن المجاميع الحرة النشطة من خصائصها أنها تتفاعل مع أى مركب ثابت وعلى أى مكان على المركب الثابت الموجود فى وسط التفاعل. ومن هنا تتعدد النواتج وتصبح غير معروفة لذلك فإنه للمحافظة على الزيت من التزنخ الأكسيدى لابد من إبطاء تكوين الأصول الحرة النشطة ويتم ذلك عن طريق منع العوامل المساعدة على حدوث التفاعل.

وعموما فإنه فى حالة تزنخ الزيت أو الدهن فإنه يمر بمرحلة يطلق عليها الفترة التحضيرية **Induction period** وفى خلال هذه الفترة يكون معدل تكوين البيروكسيدات بالنسبة للزمن بطئ جدا

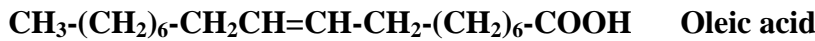
ثم بعد ذلك يزداد معدل تكوين البيروكسيدات بسرعة كبيرة وفى النهاية يقل أو يظل ثابت معدل تكوين البيروكسيدات يمكن إيضاح الثلاث مراحل فى الشكل التالى.

### Induction period (IP) curves

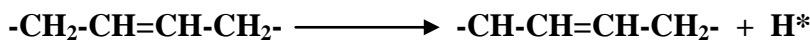
ويمثل المنحنى السابق الشكل العام للأكسدة الذاتية للزيوت والدهون ومن هذا المنحنى يمكن حساب الفترة التحضيرية وذلك عن طريق عمل مماس عند تغير شكل المنحنى بعد الفترة التحضيرية. خلال الفترة التحضيرية يزداد مقاومة الزيوت للأكسدة الذاتية وتتوقف هذه الفترة على حسب طبيعة الزيت ومحتواه من الأحماض الدهنية غير المشبعة والمشبعة والمواد المضادة للأكسدة الموجودة طبيعياً.

### مراحل الأكسدة الذاتية لحامض الأوليك:

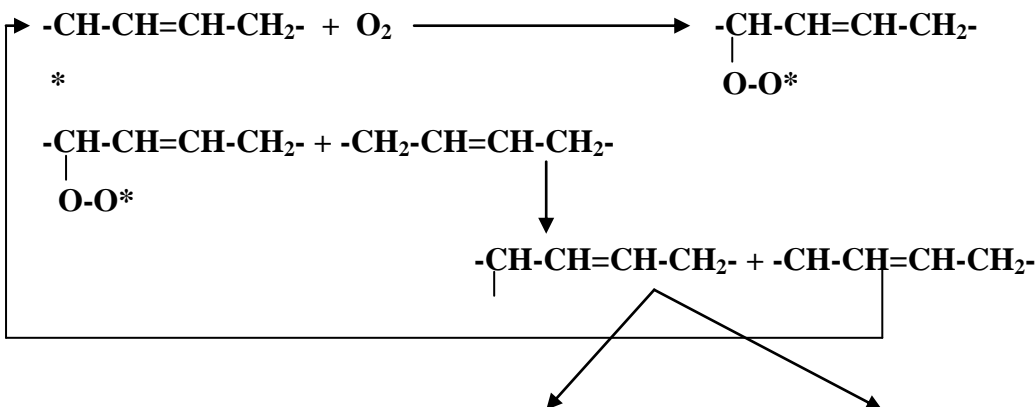
يمكن ذكر المراحل السابقة ونواتج تكسيرها إلى مركبات حرة وذلك عن طريق استخدام حامض الأوليك (حامض دهنى غير مشبع يحتوى على رابطة زوجية واحدة) وذلك طبقاً للآتى:



#### (1) Initiation



#### (2) Propagation

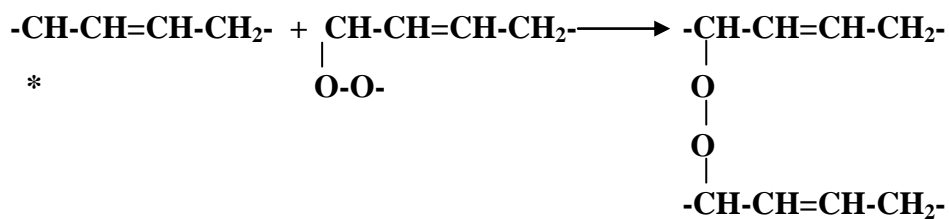
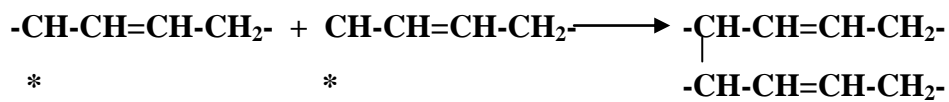




O-OH

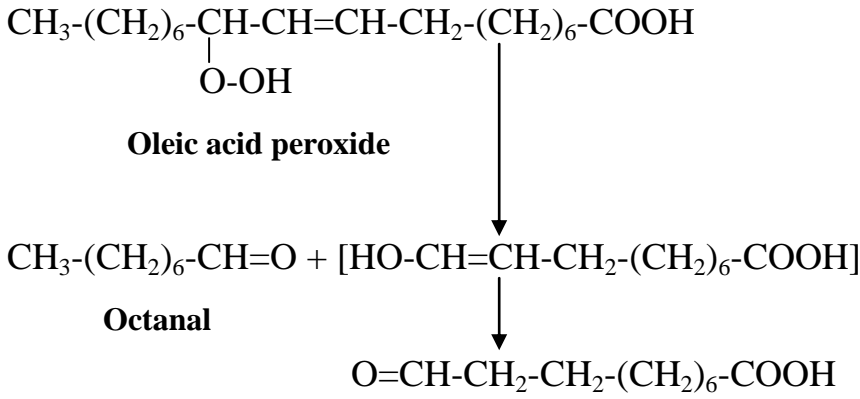
$-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$  +  $^*\text{OH}$  Aldehydes and  
 $\text{O}^*$  ketones

(3) Termination

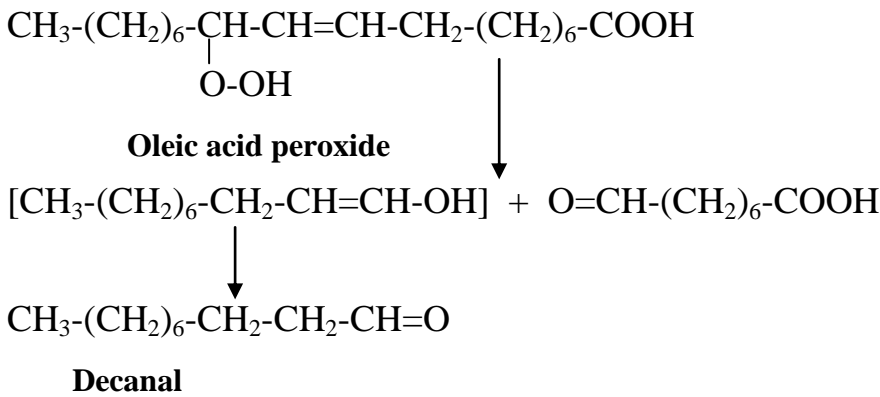


Oxidation of oleic acid

## ب- مراحل تكسير البيروكسيدات المتكونة إلى مركبات طيارة:



Or:



### The decomposition of peroxides into aldehydes

## العوامل التي تساعد على حدوث التزنخ الأوكسیدی:

يساعد على بدء حدوث التزنخ الأوكسیدی في الزيوت والدهون كثير من العوامل التي أهمها طبيعة الزيت من حيث احتوائه على الروابط الزوجية غير المشبعة وعددها حيث أن زيادة عدد الروابط الزوجية يساعد على سرعة حدوث التزنخ الأوكسیدی هذا بالإضافة إلى بعض العوامل الأخرى التي قد يكون من شأنها بدء التفاعل أو تعمل على تكسير البيروكسيدات المتكونة أو الحالتين معا.

ويمكن تلخيص تلك العوامل في النقاط الآتية:

## (١) الحرارة:

تلعب الحرارة (خاصة المرتفعة دورا هاما في عملية التزنخ الأوكسیدی وذلك عن طريق الإسراع من معدل التفاعل وتعمل أيضا على تكسير البيروكسيدات المتكونة نظرا لقلّة درجة ثباتها على درجات الحرارة المرتفعة.

## ٢) الضوء:

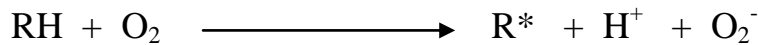
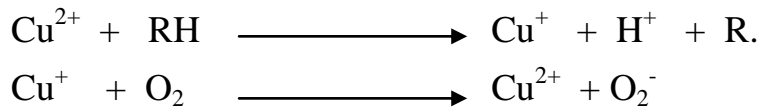
بالنسبة للضوء نجد أن الأشعة المرئية **Visible** تعمل على الإسراع من التفاعل عن طريق تكوين الأصول الحرة ويعتبر تأثير الأشعة فوق البنفسجية (U.V.) أقوى من حيث احتوائها على طاقة عالية يمكنها من بدء حدوث التفاعل وتكوين الأصول الحرة.

## ٣) المعادن:

هذا ويختلف تأثير المعادن على حدوث التزنخ الأوكسیدی على اساس نوع المعدن فقد وجد أن عناصر الحديد والنحاس أكثر العناصر تأثيرا في إحداث التزنخ الأوكسیدی. وتلعب المعادن دورا عن طريق زيادة تكوين الأصول الحرة في بدء التفاعل ثم عن طريق تكسير البيروكسيدات المتكونة كما يتضح من المعادلات الآتية:

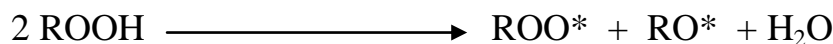
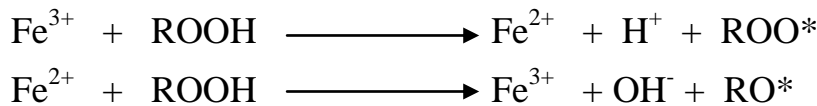
(أ) المساعدة في بدء التفاعل مع الأوكسجين:

### Catalysis of initiating reaction:



(ب) المساعدة في تفاعل تكسير البيروكسيد إلى شقوق حرة:

### Catalysis of radical decomposition of peroxides:



## ٤) صبغة الهيماتين:

حيث نجد أن تلك الصبغة الموجودة في اللحوم تسرع من تزنخ الدهن في اللحم ويرجع ذلك لارتباطها بعنصر الحديد.

## ٥) أنزيم الليبوكسيديز:

حيث أن هذا الأنزيم يسبب فساد الزيت نظرا لأنه يعمل على نزع ذرة أيروجين من الحامض الدهنى ويساعد على بدء تكوين الصول الحرة.

## ٦) أنزيم الليبيز:

يساعد على التزنخ الأوكسیدی عن طريق انفراد الأحماض الدهنية الحرة وقد ثبت أن الأحماض الدهنية الحرة أسرع في تزنخها من الزيت نفسه.

## حفظ الزيت أو الدهن من التزنخ:

كما سبق القول انه لا يمكن حفظ الزيت إلى مالا نهاية من حدوث التزنخ ولكن نعمل على إطالة فترة حفظ الزيت (ما بين الإنتاج والاستهلاك) ويمكن تحقيق ذلك عن طريق اتباع ما يلي:

- ١- حفظ الزيت بعيدا عن الضوء.
- ٢- الحفظ والتخزين على درجات حرارة منخفضة.
- ٣- عدم استخدام أواني نحاسية أو حديدية في تعبئة الزيوت.
- ٤- السلق الجيد للأغذية المجمدة المحتوية على دهن.
- ٥- إضافة مضادات الأكسدة للزيوت والدهون بالتركيز الملائم.
- ٦- إضافة مساعدات مضادات للزيوت والدهون بالتركيز الملائم.

### **مضادات الأكسدة Antioxidants:**

هى عبارة عن مركبات طبيعية أو صناعية تضاف للزيوت النباتية المعدة للطعام بغرض إعاقة تزنخها التأكسدى وإطالة فترة حفظها وهى تضاف إما منفردة أو على هيئة مخلوط منها مع مساعدات مضادات الأكسدة فى مذيب مسموح به غذائيا.

#### **الشروط الواجب توافرها فى مضاد الأكسدة:**

لابد من توفر عدة شروط فى مضاد الأكسدة المستخدم وأهمها ما يلى:

- ١- تكون عديمة اللون والرائحة.
- ٢- تكون هى ونواتج أكسدتها بالتركيزات المستخدمة غير سامة أو غير ضارة بالصحة.
- ٣- تكون خالية تماما من المواد السامة ... (الزرنيخ - الرصاص - النحاس).
- ٤- لا تقل نسبتها عن ١٠% عند وجدوها فى مخلوط من مساعدات مضادات الأكسدة والمادة الحافظة والمذيب.
- ٥- تتمزج تماما بالزيوت النباتية أثناء التصنيع ولا تنفصل أثناء التخزين.
- ٦- لا تسبب أى تغير فى لون أو طعم أو رائحة الزيوت أو الغذاء المضاف له.
- ٧- يفضل أن تكون رخيصة الثمن حتى لا يسبب عبء اقتصادى على الغذاء.
- ٨- يكون من السهل الكشف عليه وتقديره فى العينة.
- ٩- يجب أن لا يتحلل بالتسخين على درجات الحرارة المستخدمة.

### **أنواع مضادات الأكسدة:**

يمكن تقسيم مضادات الأكسدة إلى قسمين رئيسيين:

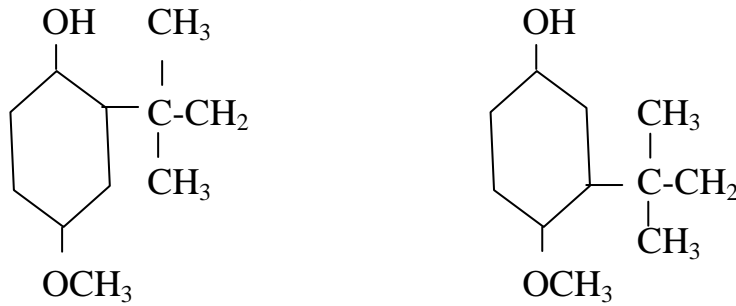
#### **(أ) مضادات أكسدة صناعية Synthetic antioxidants:**

ويقصد بها المواد التى تحضر كىماويا فى المعامل حيث هناك العديد من تلك المواد المانعة للأكسدة والتى يمكن استخدامها لتأخير حدوث التزنخ الأوكسيدى ولكن القليل جدا منه هو المصرح

والمسموح باستخدامه وذلك للاعتبارات الصحية ويحد من استخدام هذه المواد القوانين والتشريعات الغذائية ومعظم هذه المواد عبارة عن مركبات فينولية ومن أكثر المواد استخداما ما يلي:

### ١- Butylated hydroxyl anisole (BHA)

وهو عبارة عن مخلوط من مركبين 2 tertiary 4 hydroxy anisole and 3 tertiary 4 hydroxy anisole وقد بدء استخدام هذا المخلوط في أواخر الأربعينات ويجب ألا يزيد تركيزه عن ٢٠٠ مليجرام/كيلوجرام عينة وهو قليل الذوبان في الدهون وبعيد الذوبان في الماء وله مقدرة عالية على تحمل درجات الحرارة المرتفعة ويستخدم في زيوت التحمير ومنتجات المخازن.



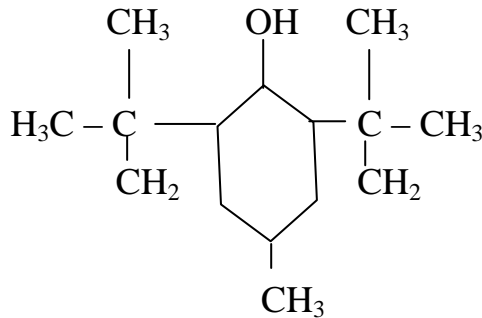
3- tertiary butyl-4-hydroxyanisole

2-tertiary butyl-4-hydroxyanisole

### Butylated Hydroxyanisole

### ٢- Butylated hydroxyl toluene (BHT)

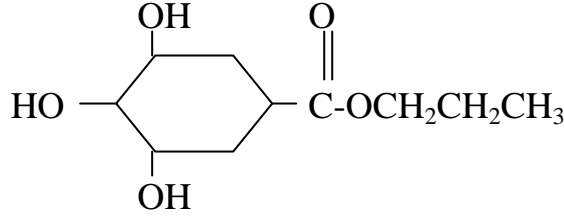
وقد بدء استخدامه في سنة ١٩٥٤ وهو يماثل المركب السابق في صفاته ويستخدم بتركيز ٢٠٠ مليجرام/كيلوجرام عينة من الزيت.



### Butylated Hydroxytoluene

### ٣- Propyl gallate (PG)

واستخدم منذ أواخر الأربعينات وتركيزه لا يزيد عن ١٠٠ مليجرام/كيلوجرام عينة ..  
ويستخدم فى الدهون الغذائية كذلك فى انتاج المسلى الصناعى ومنتجات المخابز لتحمله درجات  
الحرارة المرتفعة وأيضا فى منتجات الألبان.



**Propyl Gallate**

### (ب) مضادات أكسدة طبيعية :Natural Antioxidants

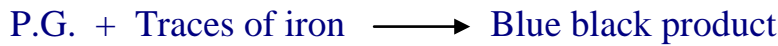
ويقصد بها المركبات المفصولة من مصادرها الطبيعية مثل بعض الزيوت والدهون (نباتية أو  
حيوانية) التى تتواجد فى المواد غير القابلة للتصبن أو تفصل من قلف بعض الأشجار. وقد بدء العودة  
فى استخدام المركبات الطبيعية لمنع حدوث الأمراض الناشئة عن تلك المركبات الصناعية بالإضافة  
إلى المشاكل الأخرى التى يمكن ذكر بعض منها فيما يلى:

#### \* التأثير السام Toxicity:

وجد أن بعض المركبات الصناعية عند إضافتها إلى الأغذية تحدث تأثيرا ساما عند تركيز  
معين فمثلا يصل التركيز السام لمركب **Octyl gallate** عند وجوده بكمية ٤.٥ جرام/كيلوجرام عينة  
ومركب **Dodecyl gallate** عند وجوده بكمية ٦.٥ جرام/كيلوجرام عينة.

#### \* التغير فى اللون Discoloration:

وجد من الأبحاث أن لبعض المركبات الصناعية المقدرة على التفاعل مع المعادن الموجودة  
مؤدية بذلك إلى تغير فى اللون فمثلا نجد أن بروبايل جلات **Propyl Gallate** مع آثار من الحديد  
تعطى لون أزرق غامق.



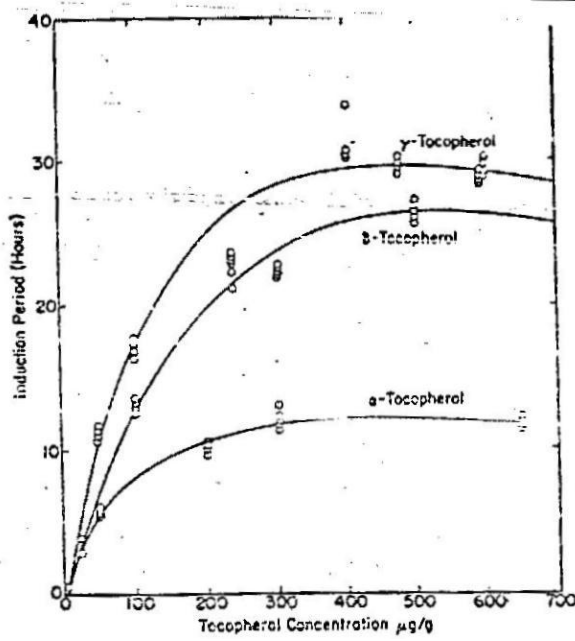
كذلك BHA أو BHT مع آثار من الحديد تعطى لون بنفسجى



هذا بالإضافة إلى أنه عند استخدام المركبات الصناعية لا بد أن يزيد الكمية المستخدمة طبقا  
لما هو موضح بالقوانين والتشريعات الغذائية أما فى حالة المركبات الطبيعية فيمكن استخدام أى  
تركيز بشرط أن لا يؤثر على طعم المنتج. ومن أهم المركبات الطبيعية المفصولة من مصادر طبيعية  
ويمكن استخدامها كمواد مضادة للأكسدة ما يلى:

#### (١) التوكوفيرول:

وهو من أهم مضادات الأكسدة الطبيعية الذى يتواجد فى المواد غير القابلة للتصبن فى الزيوت (زيت فول الصويا - زيت جنين الذرة) ويوجد منه أربعة أنواع ألفا، بيتا، جاما، دلتا توكوفيرول. ويعتبر جاما التوكوفيرول أكثرهم تأثيرا كمضاد للأكسدة وأقلهم ألفا توكوفيرول كما يوضح فى الشكل التالى. ويزداد تأثير التوكوفيرول كمضاد للأكسدة فى التركيزات المنخفضة وقد وجد أن أقوى تأثير عندما لا يزيد تركيزه عن ٢٥٠ ميكروجرام/جرام عينة وعند زيادة التركيز يقل تأثيره كمضاد للأكسدة.



### Induction period vs. tocopherol concentration in lard at 97°C

#### ٢) الاستيرولات:

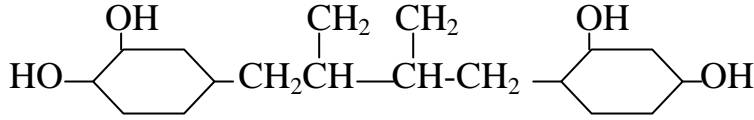
وهى عبارة عن مجموعة من المركبات العضوية وتتواجد بكميات مختلفة فى الزيوت والدهون النباتية والحيوانية ويعتبر بيتاسيتوستيرول  $\beta$ -sitosterol من أهم تلك المركبات كمضاد للأكسدة وهذا يمكن استخدامه بتركيز ٠.٠١% أو أكثر. ومن المركبات الأخرى كاستيرول وستيجماستيرول Stigmasterol. وتختلف هذه المركبات عن بعضها فى طول السلسلة الجانبية ونوعية المجاميع المرتبطة بها.

#### ٣) الاسكوالين:

وهو من مركبات الهيدروكربون غير المشبعة ويتواجد بكميات كبيرة فى دهون الأسماك وزيت الزيتون.

#### ٤) Nordihydroguaiaretic acid (NDGA)

ويستخلص من بعض النباتات الصحراوية مثل *Lerrea diveroate cav* حيث يتواجد مختلطا مع الصمغ والشموع في الطبقة السطحية للأوراق في النبات.



### **Nordihydroguaiaretic acid**

ويستخدم كمضاد للأكسدة بكفاءة عالية في حالة الدهون الحيوانية عن الزيوت النباتية ومن أهم استخداماته في منتجات الألبان.

### **طرق إضافة مضادات الأكسدة:**

يمكن إضافة مضادات الأكسدة (صناعية، طبيعية) إلى الأغذية بأحدى الطرق الآتية تبعا لطبيعة المادة الغذائية:

#### **١- الإضافة المباشرة Direct addition:**

في هذا الحالة يتم إضافة مضاد الأكسدة المطلوب إلى الغذاء مباشرة مع المزج الجيد لضمان تجانس التوزيع.

#### **٢- المعاملة بالرش Spray treatment:**

ويتم في هذه الطريقة إجراء عملية رش لمحلول مضاد الأكسدة للأغذية على السطح. وتستخدم في حالة الأغذية التي يتعرض سطحها للأكسدة بطريقة سريعة.

#### **٣- استخدام مادة حاملة Carrier treatment:**

في هذه الطريقة تستخدم أحد مكونات المنتج الغذائي كحامل Carrier لمضاد الأكسدة المستخدم. وتعتبر التوابل والفلفل من المواد التي يمكن استخدامها لهذا الغرض أثناء صناعة السجق Sausage. ويمكن استخدام زيت الخروع كحامل لمضاد الأكسدة نظرا لاحتوائه على مجموعة أيدروكسيل - وذلك في حالة مضاد الأكسدة الذي درجة إذابته في الزيت قليلة.

#### **٤- الإضافة في مواد التعبئة Packaging treatment:**

نجد أنه في بعض الأغذية ومنتجاتها تضاف مضادات الأكسدة في الأغلفة الخاصة بها حيث تنتقل Migration من سطح الغلاف إلى المادة الغذائية. ونجد أنه في بعض الأحيان يحدث انتقال للدهن من المادة الغذائية في الداخل إلى السطح ويساعد وجود تلك المواد على تأخير حدوث الفساد.

### **دور مضادات الأكسدة Function role of antioxidants**



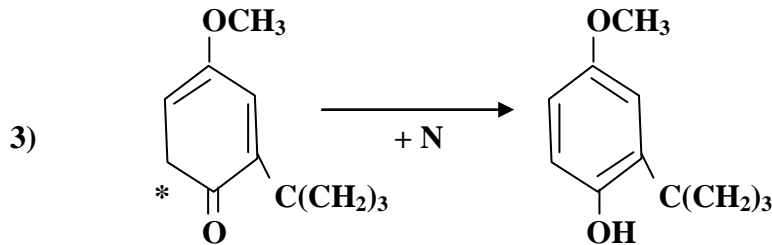
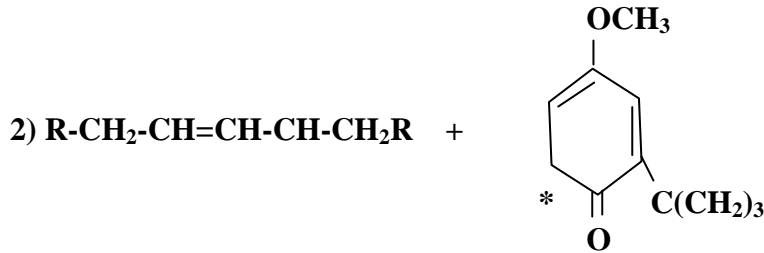
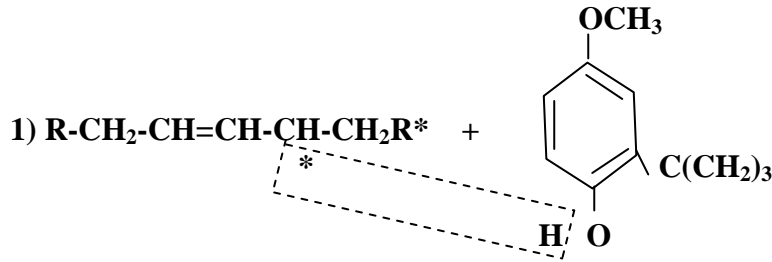
أن الدراسات والأبحاث التي أجريت لمعرفة دور مضادات الأكسدة لمنع أو تقليل الأكسدة للزيوت أو الدهون الغذائية أكدت وجود أكثر من تفاعل يمكن حدوثه. وحيث أنه من المعروف أن تفاعلات الأكسدة الذاتية تبدأ بتكوين أصول حرة **Free radical** التي تساعد على بدء التفاعل مسببة الفساد. فإذا أمكننا إزالتها أو إيقاف نشاطها في البداية من وسط التفاعل نتمكن من إيقاف الأكسدة الذاتية في المراحل المبكرة قبل إنتاج المركبات النهائية المسؤولة عن إعطاء الرائحة المميزة للتزنخ. وتعتبر مضادات الأكسدة مواد يمكنها أن تتفاعل مع الأصول الحرة وإعطاء مركبات غير ضارة وبالتالي تزيد من حفظ الزيوت والدهون.

هذا وقد وضعت عدة نظريات لتفسير دور مضادات الأكسدة ومن هذه النظريات والاقتراحات

ما يلي:

### ١- انتقال الأيدروجين:

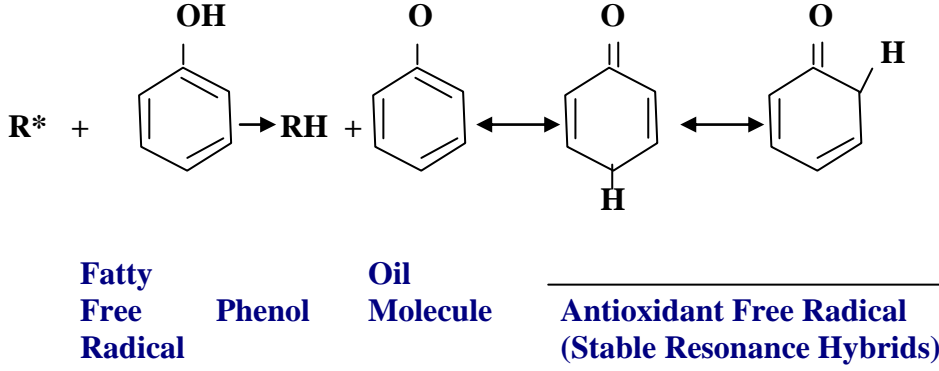
حيث يقوم مضاد الأكسدة بإضافة ذرة الأيدروجين التي يحملها من ضمن تركيبه إلى جزيء الحامض الدهني الذي نزع منه ذرة الأيدروجين وأصبح أصل حر. وفي نفس الوقت يأخذ هو نفسه ذرة الأيدروجين المنزوع وهكذا .. ويمكن إيضاح ذلك في الشكل التالي.



**Probable reaction of antioxidant with unsaturated lipid**

## ٢- تحويل الأصول الحرة إلى مركبات غير نشطة:

وتعتمد هذه النظرية على تفاعل مضاد الأكسدة (AH) مع الأصل الحر المتكون R\* وتحويله إلى مركب غير قادر على التفاعل لإنتاج أصول حرة خلال المرحلة التحضيرية والوسيلة ويمكن تمثيل التفاعل المقترح كما يلي:

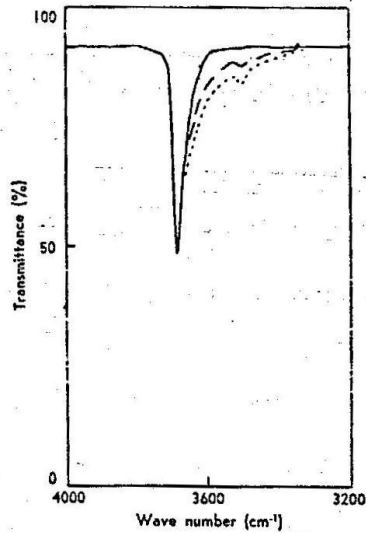


### Phenolic antioxidant mechanism in vegetable oil

أو بمعنى آخر فإنه طبقاً لهذه النظرية فإن دور مضاد الأكسدة لا يقوم بالاتحاد مع الأكسجين أو امتصاصه ولكن يتم بالاتحاد مع الأصول الحرة المتكونة.

## ٣- تكوين رابطة أيدروجين:

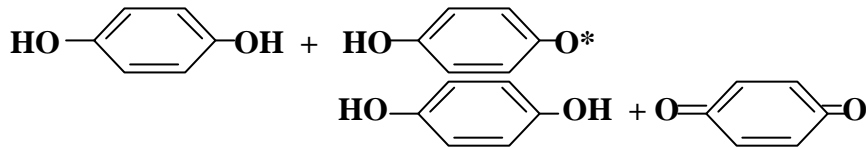
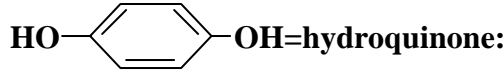
طبقاً لهذه النظرية يتم دور عمل مضاد الأكسدة عن طريق تكوين رابطة أيدروجينية ما بين مضاد الأكسدة على مجاميع الأيدروكسيل والمادة الدهنية مؤدية بذلك تثبيط التفاعل. وأمكن إثبات هذه النظرية عن طريق استخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء حيث يظهر ذلك من الرسم التالي:



IR spectra for BHT (—), BHT with methyl linoleate (1:1 mole) (- - -), and BHT with methyl conjugated *cis, trans*-octadecadienoates (1:1 mole) (....)

من الشكل السابق نجد أن مجاميع OH تظهر أو تعطى امتصاص على  $3670\text{ cm}^{-1}$  ولكن عند إضافة المادة الدهنية مع مضاد الأكسدة أعطت امتصاص بعيد عن السابق وظهر عند  $3480\text{ cm}^{-1}$  وهذا يدل على تكوين الرابطة الأيدروجينية. وقد وجد أن الرابطة الأيدروجينية تتكون حتما على التركيزات القليلة من مضاد الأكسدة 0.1%.  
 ٤- تفاعل مضاد الأكسدة مع الأصول الحرة والأصول الحرة المرتبطة بالأكسجين:

تبعاً لهذا الاقتراح نجد أن مضاد الأكسدة يتفاعل مع الأصول الحرة  $R^*$  أو مع الأصول الحرة المرتبطة بالأكسجين  $RO_2$  oxygenated free radical أو مع ناتجات الأكسدة الأولية  $RO_2H$  primary oxidation product hydroperoxide متحولة في النهاية إلى مركبات ثابتة ويمكن تمثيل خطوات التفاعل المقترحة باستخدام هيدروكينون **Hydroquinone** فيما يلي:



#### مساعدات مضادات الأكسدة Synergists:

ويقصد بها المواد التي تزيد من فعالية مضادات الأكسدة في إطالة فترة حفظ الغذاء الدهني. وليس لهذه المواد أي تأثير في زيادة فترة حفظ الغذاء عند وجودها بمفردها في الأغذية. ومن هذه المواد بعض الأحماض الأمينية وحامض الستريك أو الفوسفوريك ويعتمد مثل هذه المواد على عمل ربط **Chelation** للمعادن الموجودة في العينة. وحديثاً أمكن استخدام الأحماض النووية في هذا المجال.

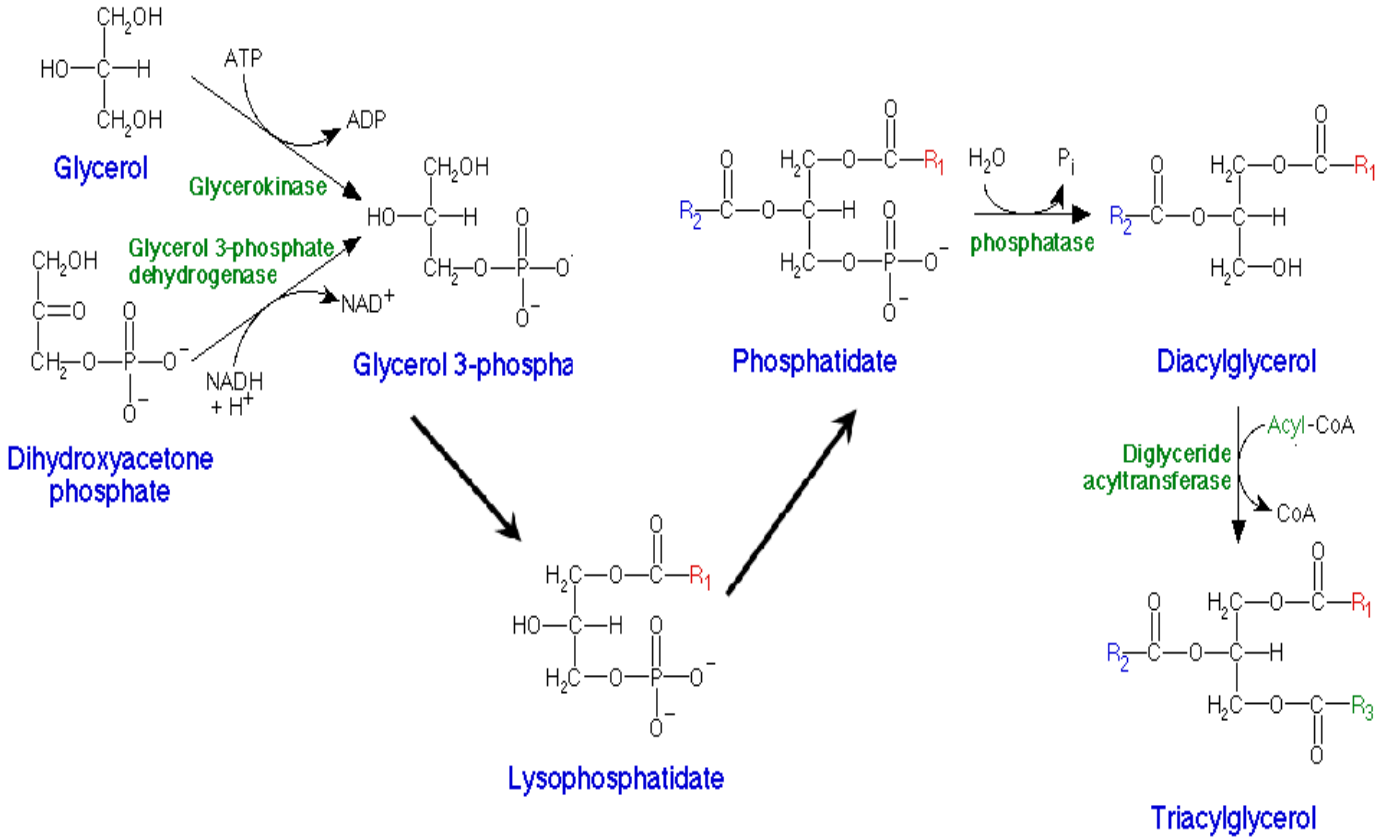
## السؤال الثاني:-

أ- أكتب بالتفصيل عن التحضير الكيميائي للجليسريدات الثلاثية البسيطة

### الاجابة

#### - التخليق الحيوي للجليسريدات الثلاثية Triacylglycerol :-

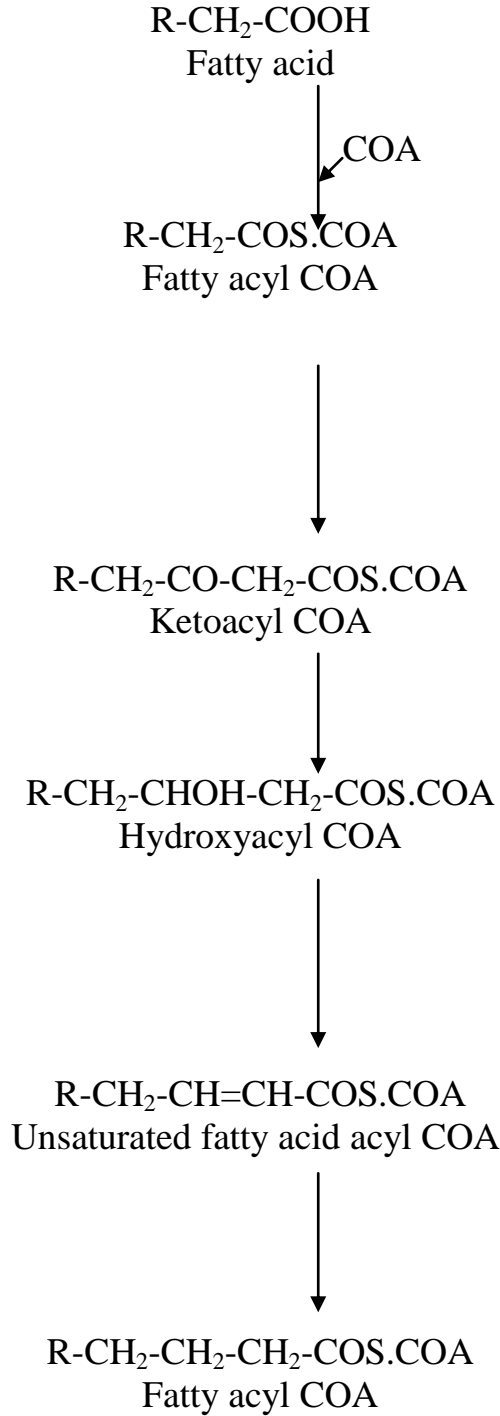
تتم عملية التخليق الحيوي للجليسريدات الثلاثية اولا عن طريق فسفرة الجلسرول الداخل في تركيبه او من Dihydroxyacetone phosphate الذي يتم اختزاله بواسط (NADH2) ويتبع مساره حتى يكون مركب الـ Triacylglycerol ويمكن توضيح ذلك من الشكل التالي:



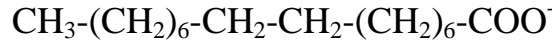
Synthesis of triacylglycerol

ب- أشرح بالتفصيل خطوات البناء الحيوي لحمض البالميتيك  
٢- بناء الأحماض الدهنية:

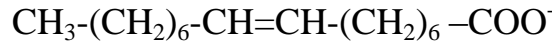
اما النظام الثاني لبناء الاحماض الدهنية Mitochondrial synthesis of fatty acid فانه يتطلب وجود المركبات  $ATP, NAD^+, NADP^+$ . وفي هذا النظام يتم ادخال جزئ Acetyl coA في السلسلة الكربونية كاحد الاحماض الدهنية الموجودة فعلا وبذلك ينشا حامض دهني جديد سلسلته الكربونية اطول من الحامض الاول بمقدار ذرتي كربون ويمكن توضيح خطوات هذا النظام بتتبع خطوات الرسم التالي:



ونواتج هذا النظام تكون عادة احماض دهنية مشبعة تحتوي علي ١٨ ، ٢٠ ، ٢٢ ، ٢٤ ذرة كربون ناتجة من اضافة ذرتي كربون ، لحمض البالميتيك ( ١٦ ذرة كربون ) الناتج من النظام الاول .  
و الاحماض الدهنية الغير مشبعة التي تحتوي علي رابطة زوجية واحدة تنشأ من الاحماض الدهنية المشبعة التي تحتوي سلسلتها الكربونية علي نفس ذرات الكربون وذلك بنزع ذرتي هيدروجين و المثال التالي يبين ذلك :



Palmitate



Palmitoleate

و الاحماض الدهنية المحتوية علي اكثر من رابطة زوجية وتقع هذه الروابط الزوجية في جزء سلسلة الكربون الواقع بين ذرة الكربون رقم ٧ من جهة مجموعة الميثيل ومجموعة الكربوكسيل تنشأ بنزع ذرات الهيدروجين من حامض الاولييك وحمض الباميتولييك اما الاحماض الدهنية التي تحتوي علي اكثر من رابطة زوجية وتقع هذه الروابط بين ذرة الكربون رقم ٧ من جهة مجموعة الميثيل ومجموعة الميثيل نفسها فانها تنشأ بنزع ذرات الايدروجين من حامض اللينولييك وحمض اللينولينك الذي يجب اعطائها في عليقة الحيوان . واكثر مناطق الجسم نشاطا في انتاج الاحماض الدهنية الغير مشبعة هو الكبد .

ج - تعتبر أكسدة الأحماض الدهنية بطريقة الـ  $\beta$ -Oxidation المصدر الأكبر للحصول على الطاقة من الدهون . مستعملا المعادلات الكيميائية تتبع خطوات أكسدة الأحماض الدهنية وتوضيح الانزيمات المستخدمة مع حساب كمية الطاقة الناتجة من أكسدة Tristearine .

## - الأكسدة في الوضع بيتا للأحماض الدهنية

(سواء مشبع او غير مشبع)

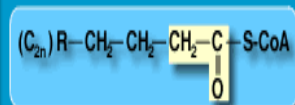
## Fatty Acids

## $\beta$ -Oxidation Pathway – Cycle 1

## Subsequent Cycles

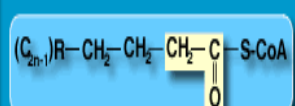
(shortened by 2 Carbons each cycle)

### Even-Numbered Chains



### Odd-Numbered Chains

(common in lipids of plants and marine animals)

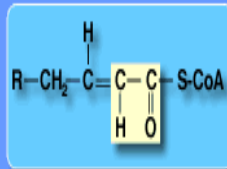


acyl-CoA dehydrogenase

FAD

dehydration

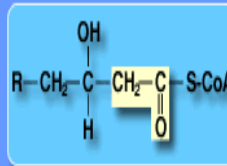
FADH<sub>2</sub>



enoyl-CoA hydratase

H<sub>2</sub>O

hydration

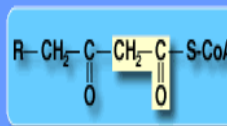


$\beta$ -hydroxyacyl-CoA dehydrogenase

NAD<sup>+</sup>

oxidation

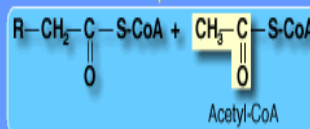
NADH+H<sup>+</sup>



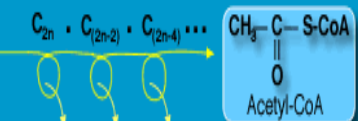
acyl-CoA acetyltransferase (thiolase)

CoA-SH

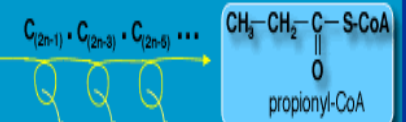
thiolysis



### Even-Numbered Chains



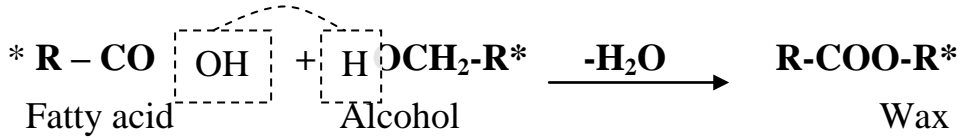
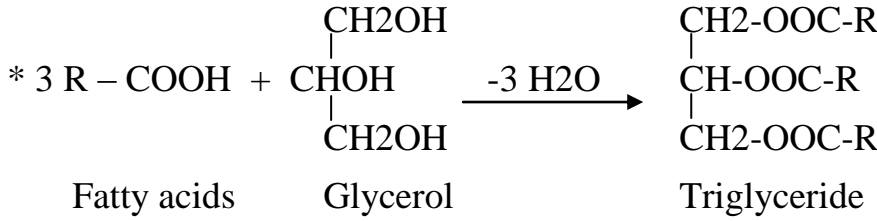
### Odd-Numbered Chains



(أ) يمكن تحضير الأحماض الدهنية كيميائياً بواسطة عدة طرق. وضح بالمعادلات عن أربعة منها ما عدا طرق الأكسدة والاختزال

### - : تفاعلات مجموعة الكربوكسيل:

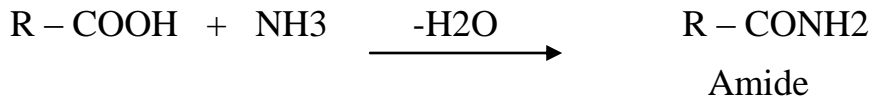
(أ) تتفاعل الأحماض الدهنية مع الكحولات عديدة مجاميع الهيدروكسيل (الجليسرين) وتنتج جليسيريد بينما تتفاعل مع الكحولات الأليفاتية طويلة السلسلة منتجة شموع كما يلي:



(ب) تفقد الأحماض الدهنية مجموعة الكربوكسيل بتسخينها مع القلويات أو الجير الصودي تحت ظروف جافة.

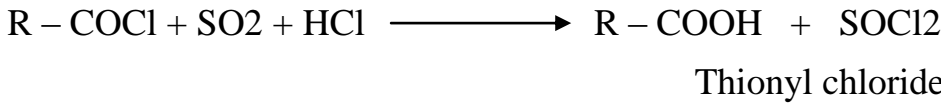


(ج) التفاعل مع الأمونيا:



(د) التفاعل مع كلوريد الثيونيل  $SOCl_2$ :

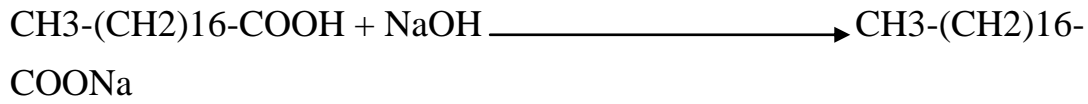
تتفاعل الأحماض الدهنية مع ثيونيل كلوريد وتعطى كلوريد الحمض الدهني.



(هـ) التفاعل مع القلويات المعدنية:

تتفاعل الأحماض الدهنية مع القلويات المعدنية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم معطياً أملاح الأحماض الدهنية الصلبة والرخوة.





Stearic acid  
(صلب)

Sod. Stearate (صابون)

(و) إختزال مجموعة الكربوكسيل في الأحماض المشبعة:

تختزل مجموعة الكربوكسيل في الأحماض الدهنية إلى مجموعة كحول وذلك في وجود عوامل مساعدة تحت ضغط مرتفع ٢٠٠ ضغط جوى ودرجة حرارة مرتفعة ٣٢٠°م.



Capric acid

Capryl alcohol