المواد الدسمة
Lipids

أ .د . زيـد العساف

تعريف

- المواد الدسمة أو الدهنية هي مركبات غير متجانسة كيميائياً تملك خصائص فيزيائية وكيميائية عامة متشابهة كالإنحلال في المحلات العضوية وعدم الانحلال بالماء

Any of a group of substances that in general are soluble in organic solvents, but are not soluble in water.

Functions الوظائف

- مصدر طاقة
- الناقل للفيتامينات القابلة للذوبان بالدهون
- مصدر نكهة رئيس للأطعمة
- تصنيع الهرمونات، وتركيب الخلية
- عازل حراري للجسم
- يؤثر في قوام الطعام
- عوامل استحلاب

التصنيف

- تصنف الدسم في زمرتين رئيسيتين
  - الدسم البسيطة
  - ثلاثي الغليسريد
  - الدسم المعقدة وتضم :
  - الدسم الفوسفورية
  - الدسم البروتينية
  - الدسم السكرية

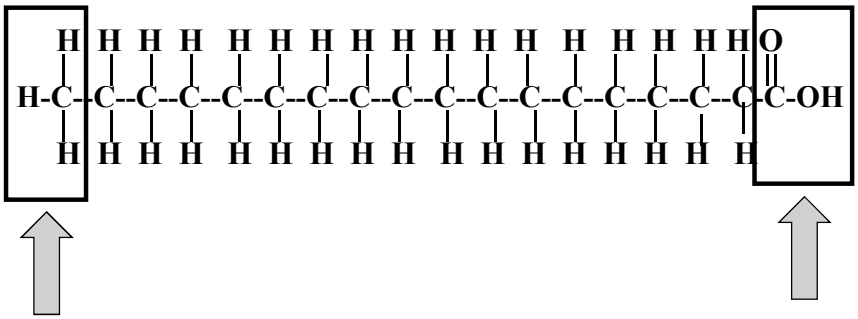
الصيغة العامة للحموض الدسمة

General structure of Fatty acids

- **C18 : z : (n –y)**

$$CH_3-(CH_2)x-COOH$$

حجر الأساس في المواد الدسمة



التسمية حسب درجة عدم الإشباع

● الحمض المشبع ينتهي في	noique	noic
● الحمض وحيد عدم الإشباع	enoique	enoic
● الحمض ثنائي عدم الإشباع		dienoic
● ثلاثي		Trienoic

Saturated Fatty Acids

$$\overset{8}{CH_3}-\overset{7}{CH_2}-\overset{6}{CH_2}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{C}(=O)-OH$$

Octanoic Acid

تصنيف الحموض الدسمة

- **saturated or unsaturated** **مشبعة أو غير مشبعة**
- **حسب طول السلسلة**
  - قصيرة السلسلة — FA: **2-4** carbon atoms
  - متوسطة طول السلسلة — FA: **6 –10** carbon atoms
  - طويلة السلسلة — FA: **12 – 26** carbon atoms
- **essential fatty acids** **حموض دسمة أساسية**
  - linoleic and linolenic

الحموض الدسمة الشائعة

n = 4 butyric acid (butanoic acid)

n = 6 caproic acid (hexanoic acid)

n = 8 caprylic acid (octanoic acid)

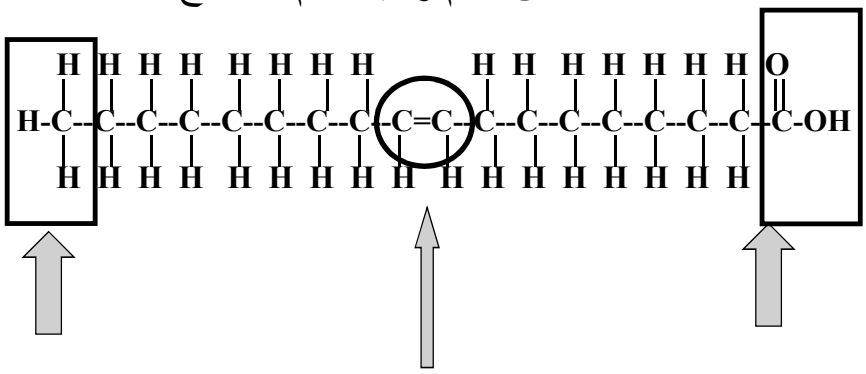
n = 10 capric acid (decanoic acid)

الحموض الدسمة الشائعة المشبعة

n = 12: lauric acid (n-dodecanoic acid; $C_{12:0}$)
n = 14: myristic acid (n-tetradecanoic acid; $C_{14:0}$)
n = 16: palmitic acid (n-hexadecanoic acid; $C_{16:0}$)
n = 18; stearic acid (n-octadecanoic acid; $C_{18:0}$)
n = 20; arachidic (eicosanoic acid; $C_{20:0}$)
n= 22; behenic acid
n = 24; lignoceric acid
n = 26; cerotic acid

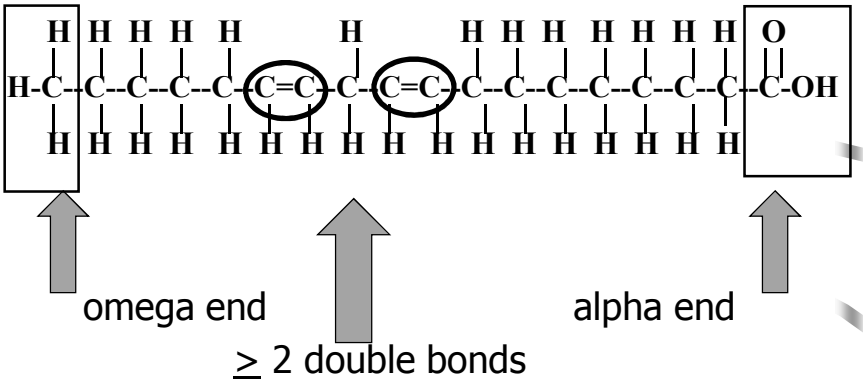
الحموض الدسمة غير المشبعة

حمض دسم وحيد عدم الاشباع



حمض دسم ثنائي عدم الإشباع

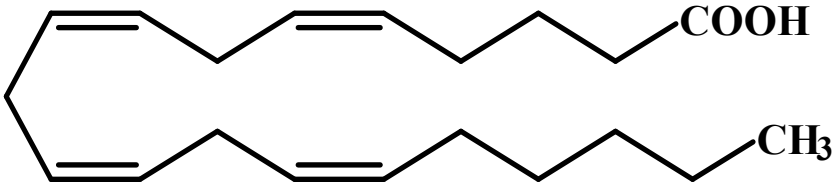
Dienoic acid: linoleic acid



Corn, soybean, safflower oil

متعددة عدم الاشباع

Polyenoic acid
(polyunsaturated)



الحموض الدسمة وحيدة عدم الإشباع

- **Monoenoic acids** (**one double bond**):
  - **18:1, 9 ω9: oleic acid (*cis*-9-octadecenoic acid)**
  - **18:1, 9 ω9: elaidic acid (*trans*-9-octadecenoic acid)**
  - **16:1, 9 ω7: palmitoleic acid (*cis*-9-hexadecenoic acid**
  - **22:1, 13 ω9: erucic acid (*cis*-13-docosenoic acid)**
  - **24:1, 15 ω9: nervonic acid (*cis*-15-tetracosenoic acid)**

الحموض متعددة عدم الإشباع

- Trienoic acids (3 double bonds)
  - **18:3; 6,9,12 ω6 : γ-linolenic acid (all *cis*-6,9,12-octadecatrienoic acid)**
  - **18:3; 9,12,15 ω3 : α-linolenic acid (all-*cis*-9,12,15-octadecatrienoic acid)**
- Tetraenoic acids (4 double bonds)
  - **20:4; 5,8,11,14 ω6: arachidonic acid (all-*cis*-5,8,11,14-eicosatetraenoic acid)**

حموض دسمة متعددة عدم الاشباع

- Pentaenoic acid (5 double bonds)
  - **20:5**; **5,8,11,14,17 ω3**: **timnodonic acid or EPA** (all-***cis***-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid)*
- Hexaenoic acid (6 double bonds)
  - **22:6**; 4,7,10,13,16,19 **ω3**: **cervonic acid or DHA** (all-**cis**-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid)*

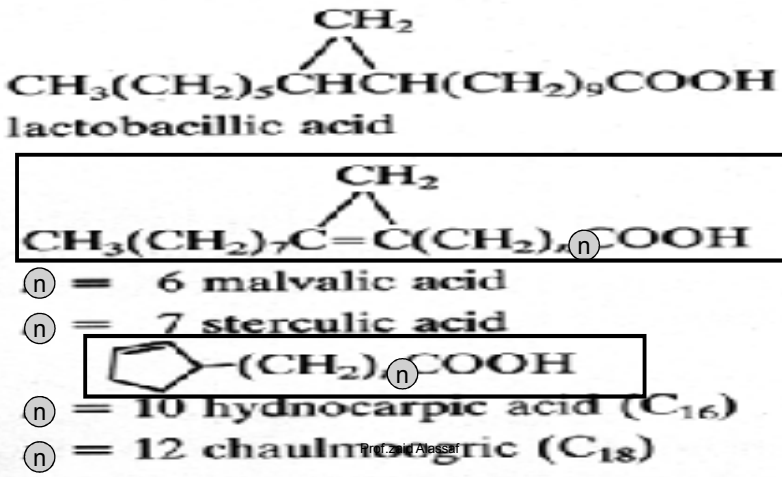
محتوى الزيوت من الحموض الدسمة

Type	Sat	Poly	Mono
safflower	9	75	16
sunflower	10	66	24
corn	13	59	28
soybean	14	58	28
sesame	14	42	44
peanut	17	32	51
palm	49	9	42
olive	14	8	78
canola	7	35	58

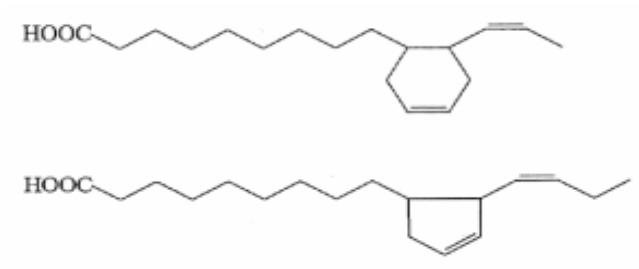
حموض دسمة تشذ عن القاعدة العامة
الحموض الدسمة الحلقية

1 - Cyclopropane, cyclopropene,cyclohexyl, cyclopentenyl, and cyclohexenyl acids

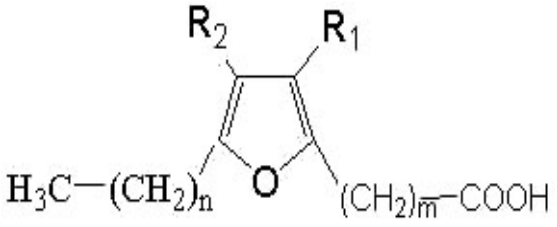
cyclopropane acids
Lactobacillic acid



Cyclopentenyl and cyclohexenyl acids



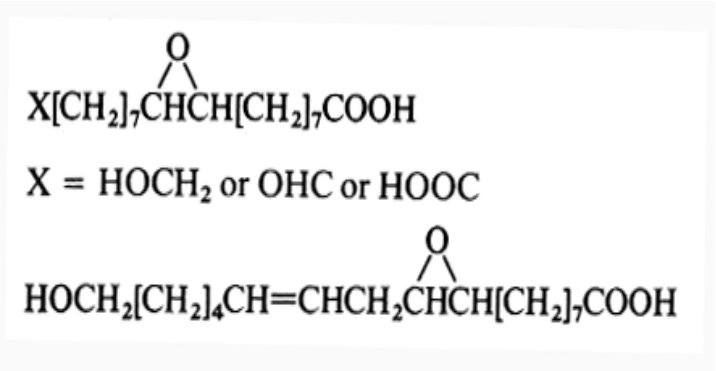
Furanoid acids



Furan fatty acids

R1, R2 = H, CH3; m = 2, 4,6-12, 14; n = 2-6

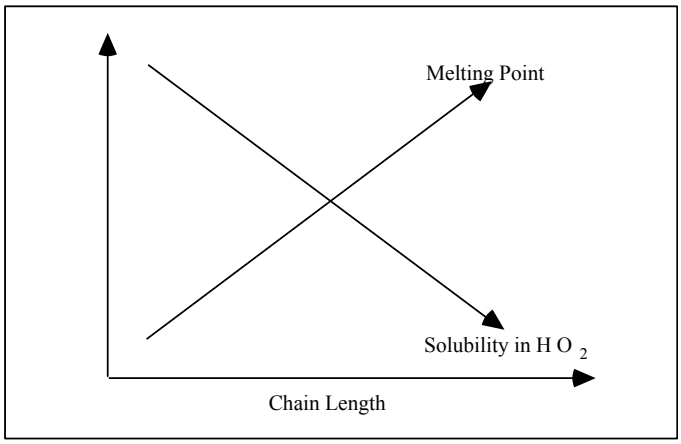
Epoxy acids



تأثير طول السلسلة الفحمية في درجة الانصهار

Fatty Acids	M.P.(0C)	mg/100 ml Soluble in H2O
C4	- 8	-
C6	- 4	970
C8	16	75
C10	31	6
C12	44	0.55
C14	54	0.18
C16	63	0.08
C18	70	0.04

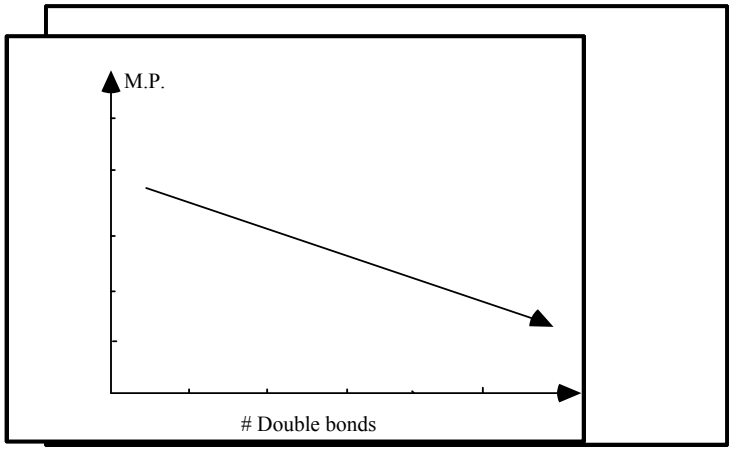
Melting Points and Solubility in Water of Fatty Acids



تأثير الرابط المضاعف في درجة الانصهار

F. A.	M. P. (0C)
16:0	60
16:1	1
18:0	63
18:1	16
18:2	-5
18:3	-11
20:0	75
20:4	-50

Effects of Double Bonds on the Melting Points



II.C.-7

Melting Point Trends

Fatty Acid	Common Name	M.P.
8:0	Caprylic	16°C
16:0	Palmitic Acid	63°C
18:0	Stearic Acid	69°C
20:0	Arachidic Acid	75°C
18:1Δ9 (cis)	Oleic Acid	13°C
18:2Δ9,12 (cis)	Linoleic Acid	–5°C
18:3Δ9,12,15 (cis)	Linolenic Acid	–11°C
18:1Δ9 (trans)	Elaidic Acid	46°C
18:2Δ9,12 (trans)	Linolelaidic Acid	28°C

نكهات الحموض الدسمة

II.A.ii.-21

Flavors in Lipids: Fatty Acids

- Shorter-chain fatty acids (C4 - C12) are found only in coconut/palm oils and in bovine milk

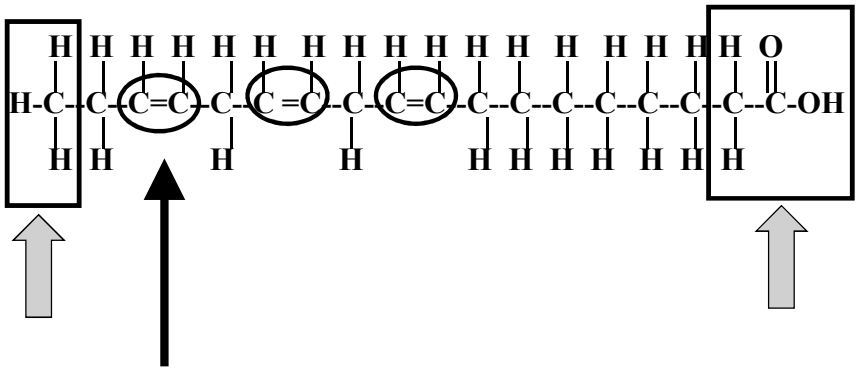
(Belitz and Grosch, 1999; © Springer-Verlag.)

Fatty Acid	Flavor Characteristics	Threshold Concentration (mg/kg)
4:0	rancid	50
6:0	rancid, like goat	85
8:0	musty, rancid, soapy	200
10:0	soapy	> 400
12:0	soapy	> 400
14:0	soapy	> 400
16:0		not detectable

→ the shorter the chain, the stronger the flavor

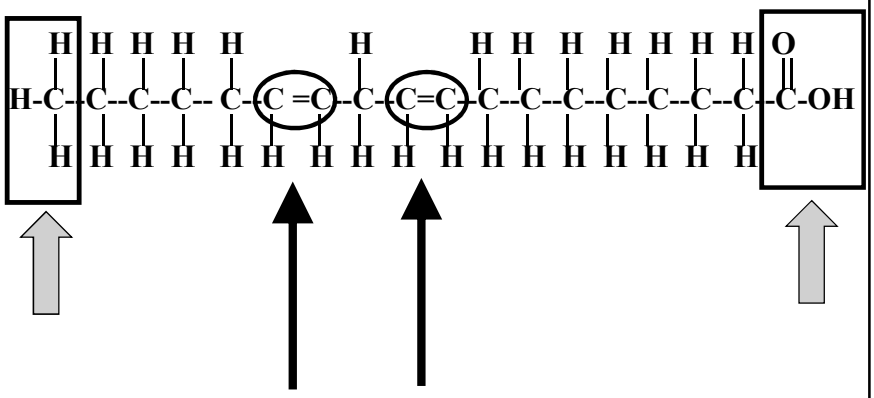
حمض دسم أساسي

Omega-3 (alpha-linolenic acid)



حمض دسم أساسي

Omega-6 (alpha-linoleic acid)



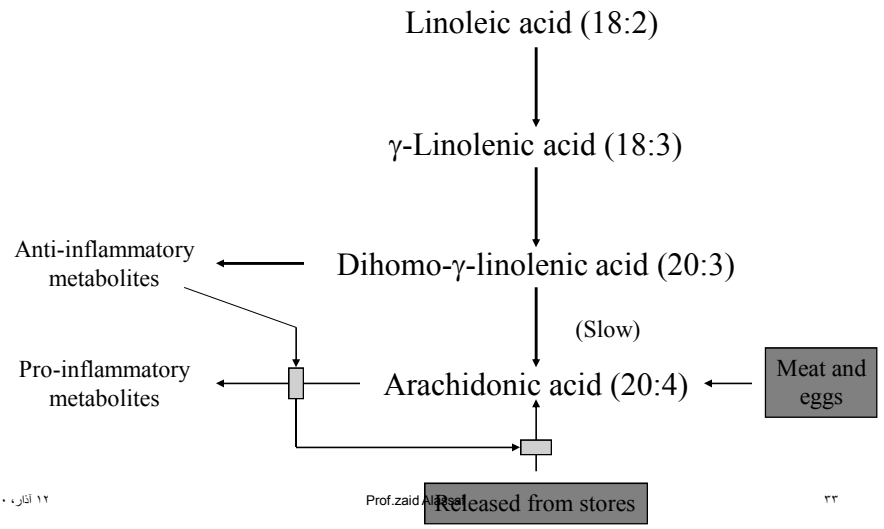
التحول الحيوي لحموض أوميغا

18:2 (linoleic n-6)
↓ 6-desaturase
18:3 γ linolenic
↓ Elongase
20:3
↓ 5-desaturase
20:4 (arachidonic)

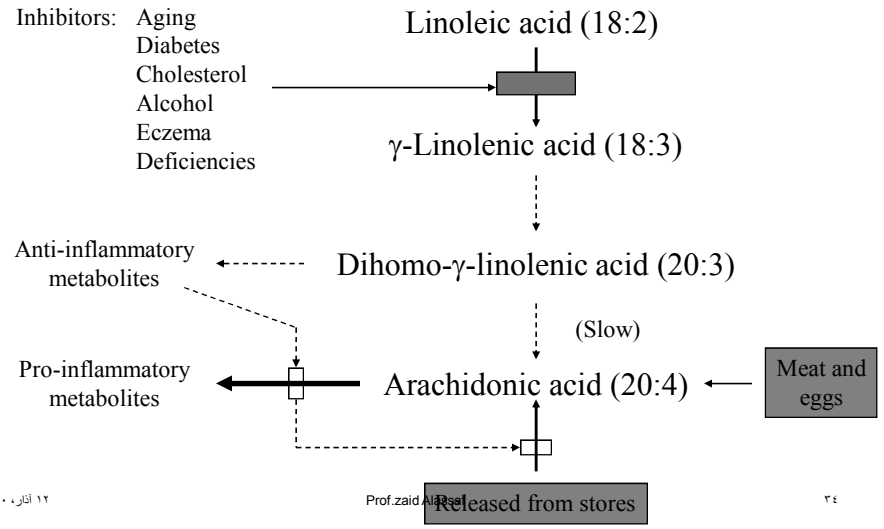
NOT THE SAME

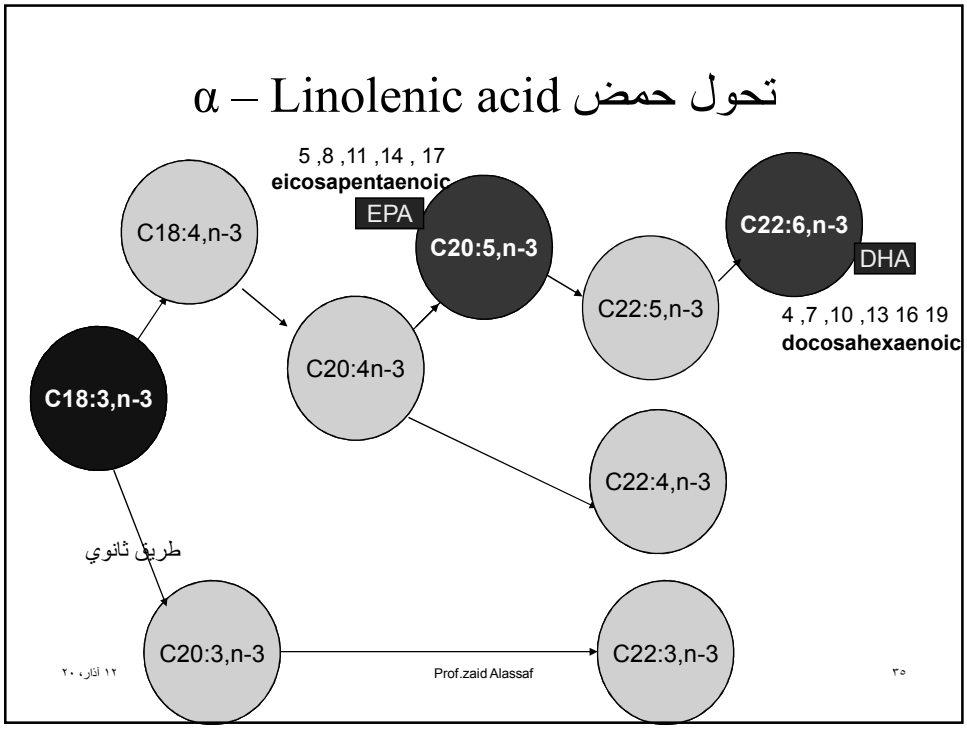
18:3 (α linolenic n-3)
↓ 6-desaturase
18:4
↓ Elongase
20:4
↓ 5-desaturase
EPA 20:5
↓ Elongase
22:5
↓ Elongase
24:5
↓ 6-desaturase
24:6
↓ retroconversion
DHA 22:6

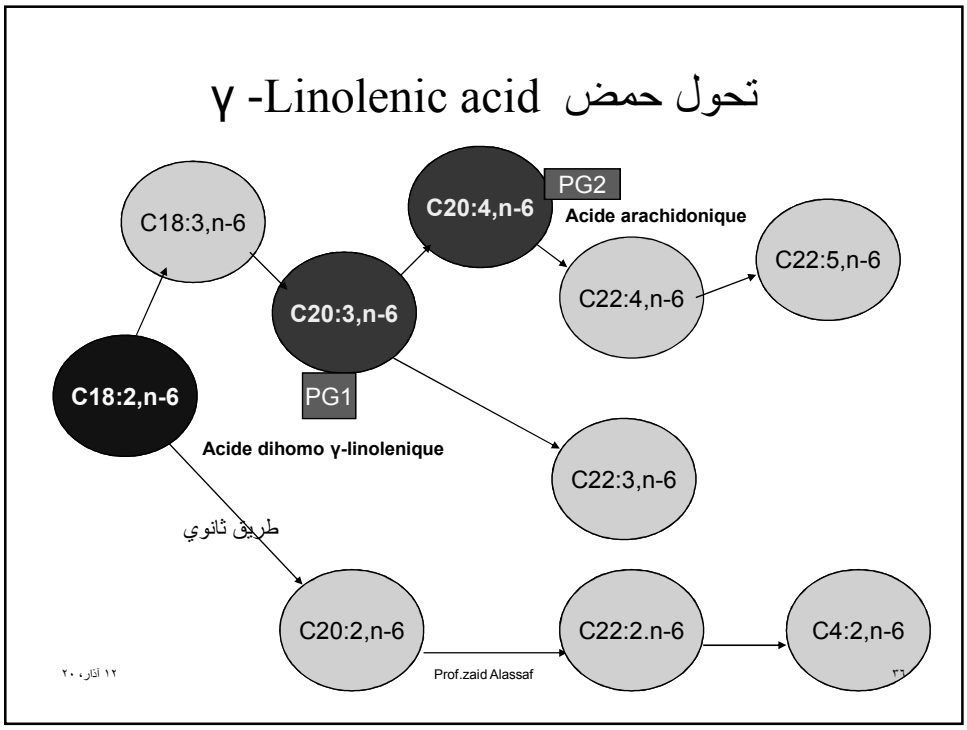
Omega-6 Pathway

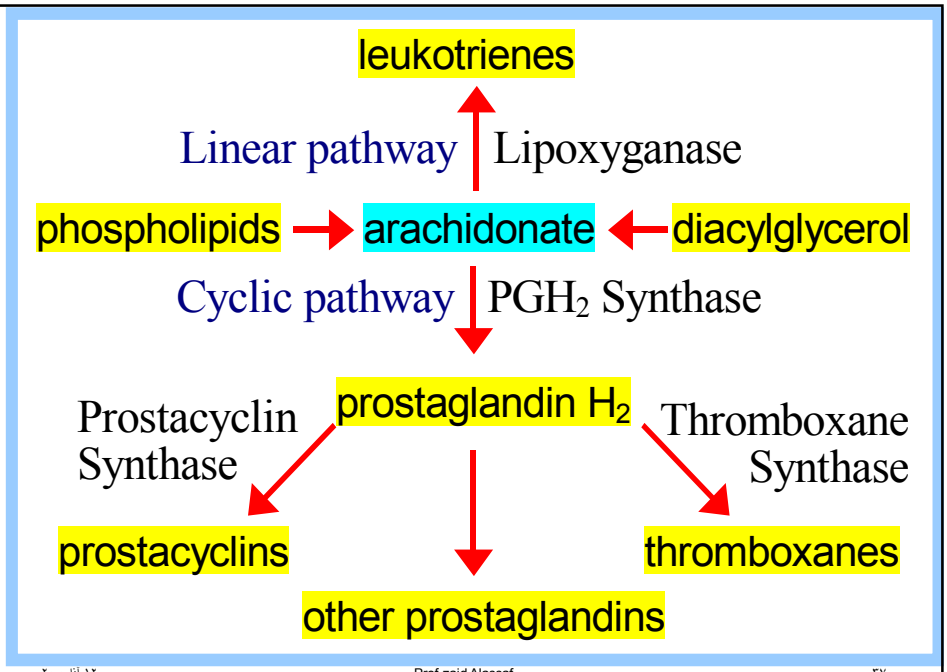


Omega-6 Pathway



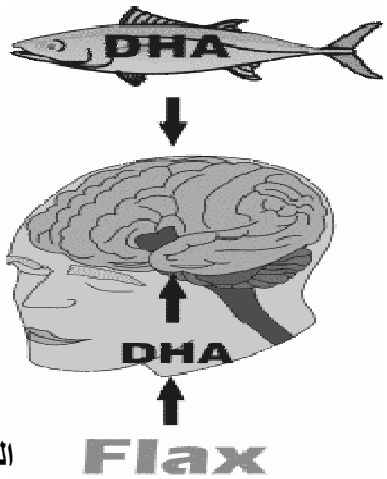

α – Linolenic acid تحول حمض
5 ,8 ,11 ,14 , 17
eicosapentaenoic
EPA
C18:4,n-3
C20:5,n-3
C22:6,n-3
DHA
C22:5,n-3
4 ,7 ,10 ,13 16 19
docosahexaenoic
C20:4n-3
C18:3,n-3
C22:4,n-3
طريق ثانوي
C20:3,n-3
C22:3,n-3
١٢ آذار، ٢٠
Prof.zaid Alassaf
٣٥


γ -Linolenic acid تحول حمض
PG2
C20:4,n-6
Acide arachidonique
C18:3,n-6
C22:5,n-6
C22:4,n-6
C20:3,n-6
C18:2,n-6
PG1
Acide dihomo γ-linolenique
C22:3,n-6
طريق ثانوي
C20:2,n-6
C22:2.n-6
C4:2,n-6
١٢ آذار، ٢٠
Prof.zaid Alassaf
٣٦



Omega 3 Fatty Acid (n-3) عدد الفحوم والروابط المشبعة	الاسم الشائع
C18:3*	Alpha Linolenic
C18:4	Octadecatetraenoic
C20:3	Eicosatrienoic
C20:4	Arachidonic
C20:5**	Eicosapentaenoic (EPA)
C22:3	Docosatrienoic
C22:5	Docosapentaenoic
C22:6**	Docosahexaenoic (DHA)

المصدران الرئيسان للـ DHA



الكتان

مقارنة بين تركيب المواد الدسمة

المادة الدسمة	الحموض المشبعة	متعددة عدم الاشباع		وحيدة عدم الاشباع
		Linoleic Acid (Omega 6)	Alpha-Linolenic Acid (Omega 3)	
Canola Oil	7	22	10	61
Flaxseed Oil	10	17	55	18
Safflower Oil	10	76	trace	14
Sunflower Oil	12	71	1	16
Corn Oil	13	57	1	29
Olive Oil	15	9	1	75
Soybean Oil	15	54	8	23
Peanut Oil	19	33	trace	48
Cottonseed Oil	27	54	trace	19
Beef Tallow	48	2	1	49
Palm Oil	51	10	trace	39
Butterfat	68	3	1	28
Coconut Oil	91	2	0	7

تواجد حموض أوميغا ٣ في بعض الأغذية

FOOD	EPA mg/100g	DHA mg/100g	ALA mg /100 g Alpha-Linolenic Acid (Omega 3)
Halibut سمكة مفلطحة	141	372	25
Salmon-	709	2150	551
Tuna	1080	2290	275
سمك الكود المحيط الأطلسي	64	120	3
Flaxseed الكتان	0	0	16,800 ←
Walnuts	0	0	2100-8500

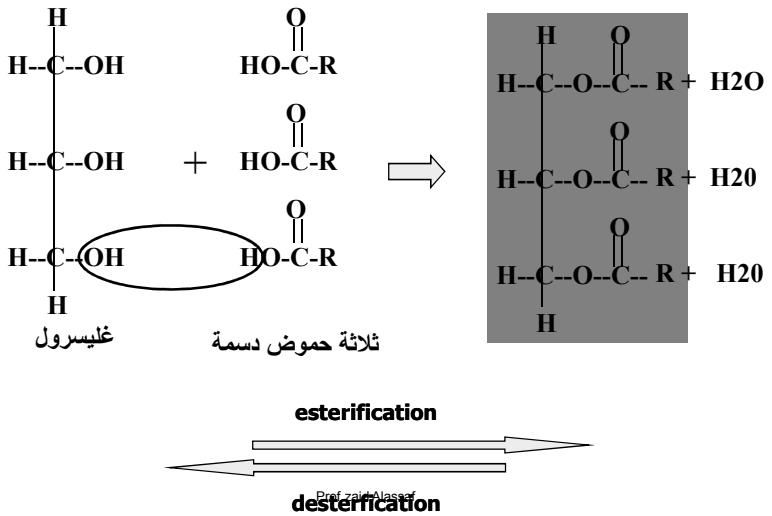
تظاهرات عوز الحموض الأساسية
LIN . C 18 : 3

- تأخر نمو
- ضعف ووهن
- ضعف رؤوية وقابلية للتلعثم
- آلام في الأطراف
- ارتفاع ضغط الدم
- وذمات
- انخفاض معدل الاستقلاب
- اضطرابات عقلية

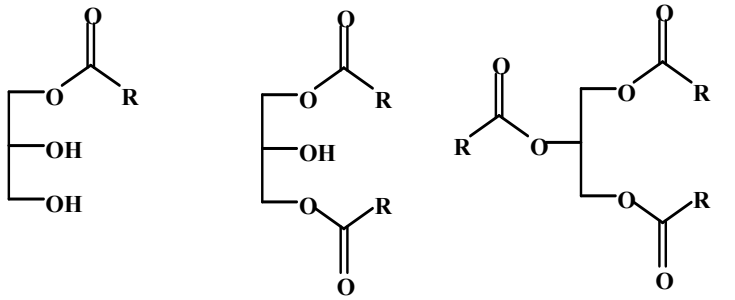
تظاهرات عوز الحموض الأساسية
LIN . C 18 : 2

- أكزما
- فقدان الشعر
- عطب في الكبد والكليتين
- ازدياد خطر الإنتانات
- إجهاضات عند الحوامل
- عقم عند الرجل
- تأخر نمو

ثلاثي الغليسريد

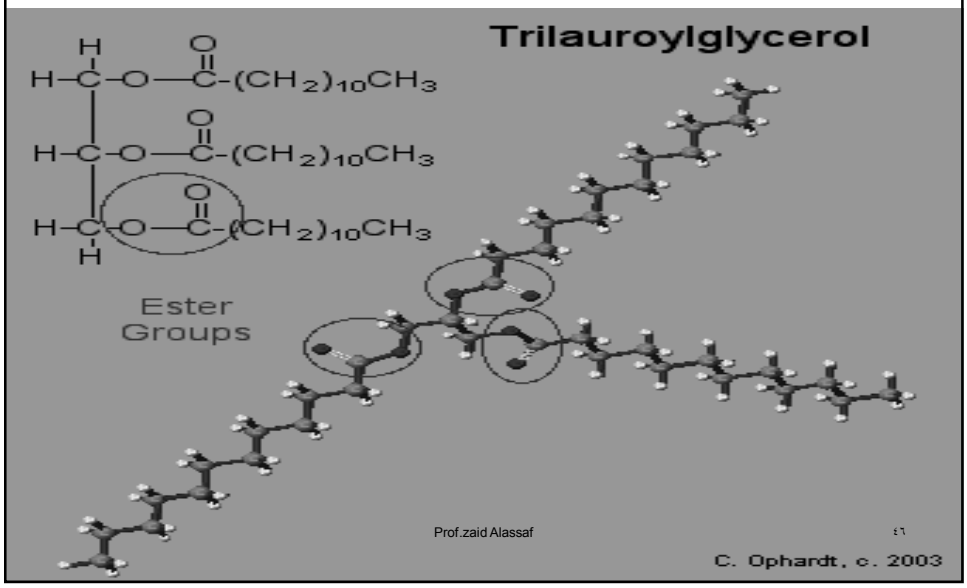


أنواع الغليسريدات

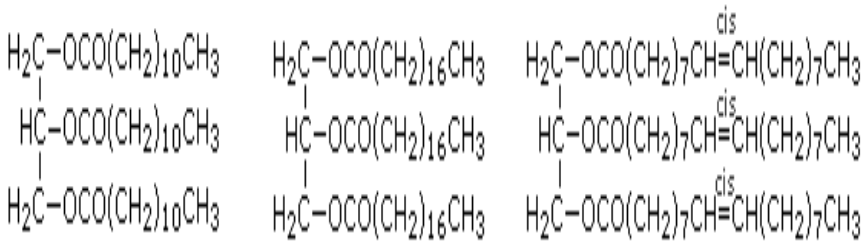


MONOGLYCERIDE DIGLYCERIDE TRIGLYCERI

ثلاثي غارات الغليسريد



الثلاثي غليسريد المتجانس



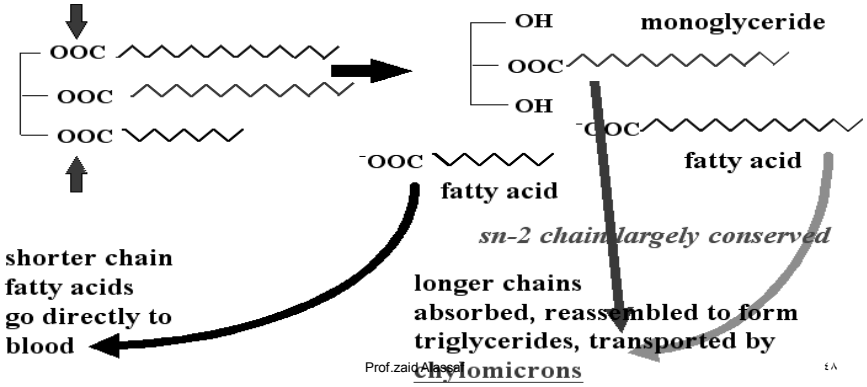
trilaurin	tristearin	triolein
mp 45° C	mp 71° C	mp -4° C

استقلاب الثلاثي غليسريد

II.A.ii.-11

Energy and Health: Metabolism

- **Triglycerides metabolized to produce ~ 9 kcals/g energy**

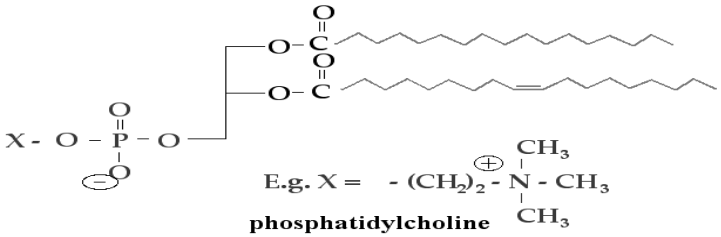


الدسم الفوسفورية

II.A.i.-1

Phospholipids

- Glycerol backbone
  - 2 groups fatty acid substituents
  - Third group phosphate derivative



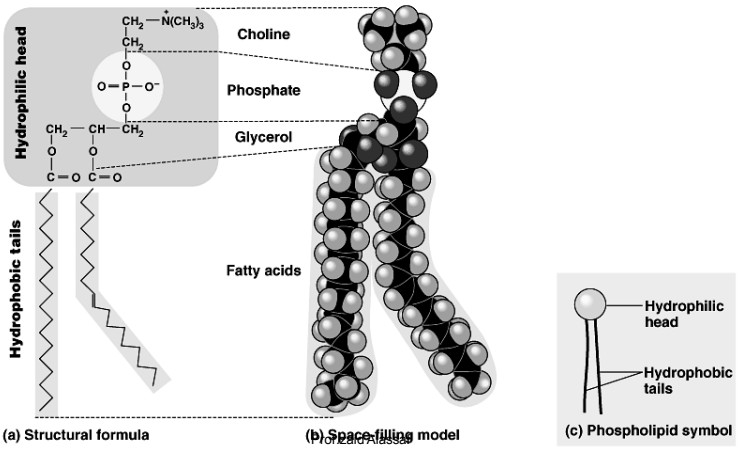
X = H (phosphatidic acid) - precursor to other phospholipids

X = CH_2-CH_2-$N^+(CH_3)_3$ phosphatidyl choline

X = CH_2-$CH(COO^-)NH_3^+$ phosphatidyl serine

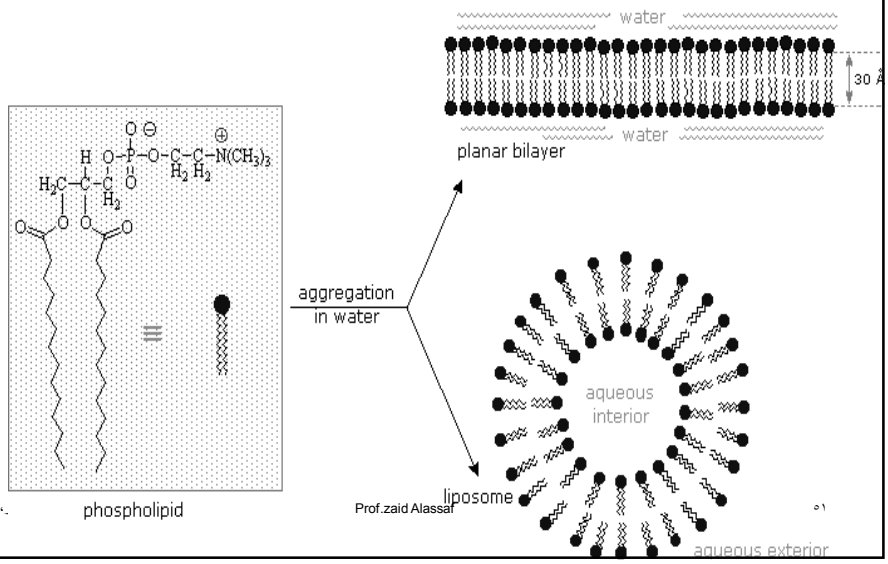
X = CH_2-CH_2-NH_3^+ phosphatidyl ethanolamine

Phospholipids



Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

سلوكية الدسم الفوسفورية مع الماء

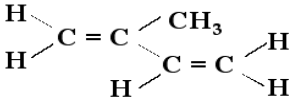


أنواع أخرى من الدسم

II.A.i.-17

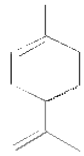
Other Lipids

- **Terpenes/Terpenoids**
  Consist of isoprene units

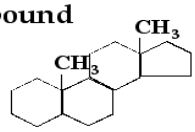


Examples

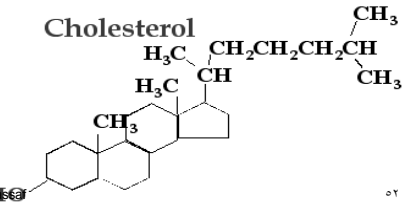
Essential oils:
e.g. limonene
pinene
menthol
Carotenes



- **Steroids Derivatives of four-member fused ring compound**



Cholesterol

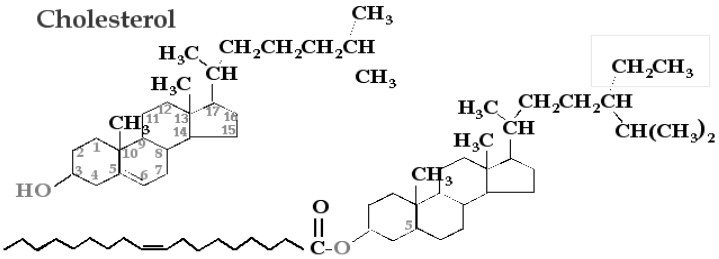


الستيرولات

II.B.i.-12

Sterols

Cholesterol



Sitostanol
- derived from sitosterol (plant sterol)
- saturated at C5 (hydrogenated)
- esterified using rapeseed oil

أنواع أخرى من الدسم

II.A.i.-18

Other Lipids

- Waxes
  - Esters of long chain fatty acids and long chain alcohols

E.g. beeswax

$$CH_3(CH_2)_nC(=O)OCH_2(CH_2)_mCH_3$$

n = 24 or 26; m = 28 or 30

- solid, impermeable to water

الشموع

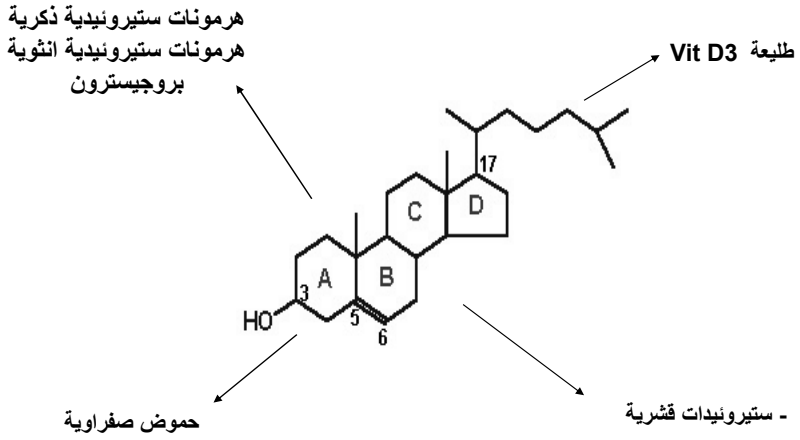
beeswax •

- $CH_{3(}CH_2)_{24}CO_2\text{-}(CH_2)_{29}CH_3$

carnuba wax

- $CH_{3(}CH_2)_{30}CO_2\text{-}(CH_2)_{33}CH_3$

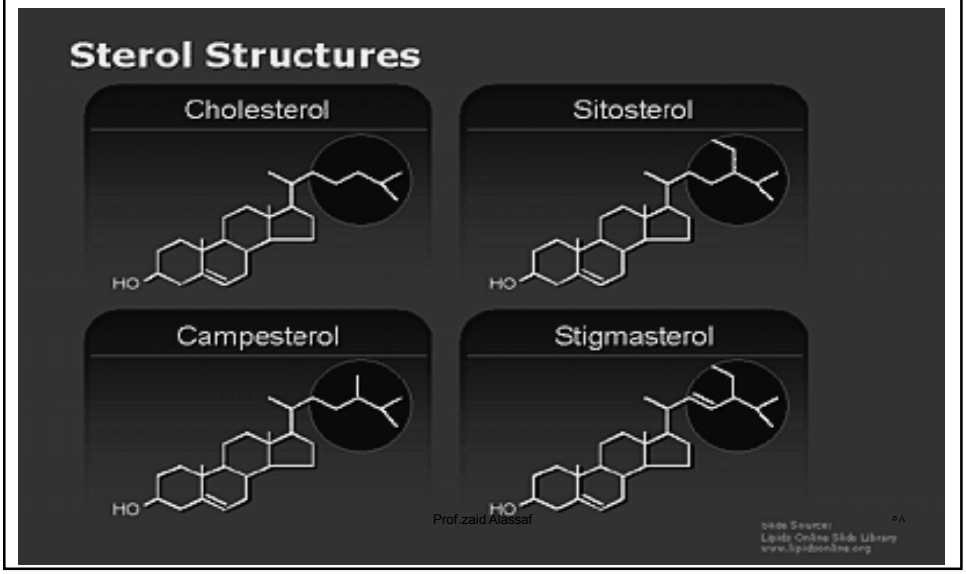
دور الكوليسترول



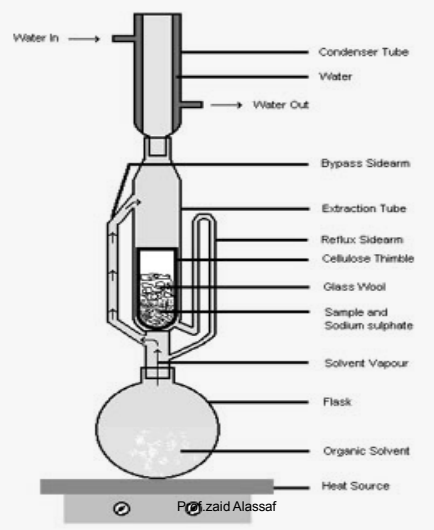
محتوى بعض المواد الغذائية من الكوليسترول
ملغ / ١٠٠ غ

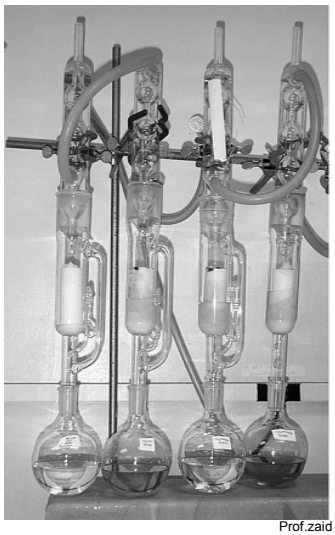
الحليب الكامل	٣٤
حليب المرأة	١٦
القشدة	١٤٠
الأجبان المنضجة	٧٠ ــ ٩٠
المايونيز	٢٦٠
بيضة كاملة	٤٥٠
مخ العجل	٣١٠٠
كبد الثور	٢٣٠
السردين	١٠٠

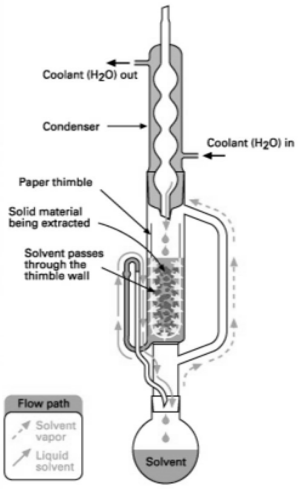
أشكال الستيرولات



طريقة سوكسليه



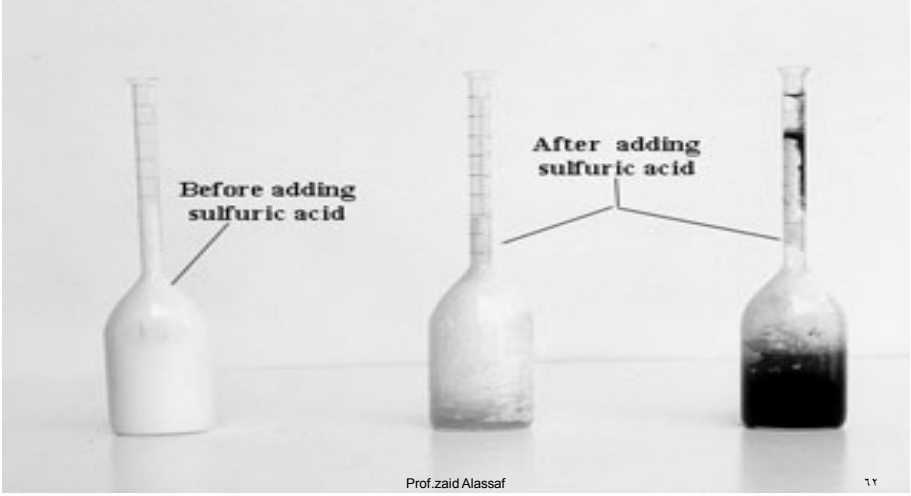




طريقة جربر

Milk

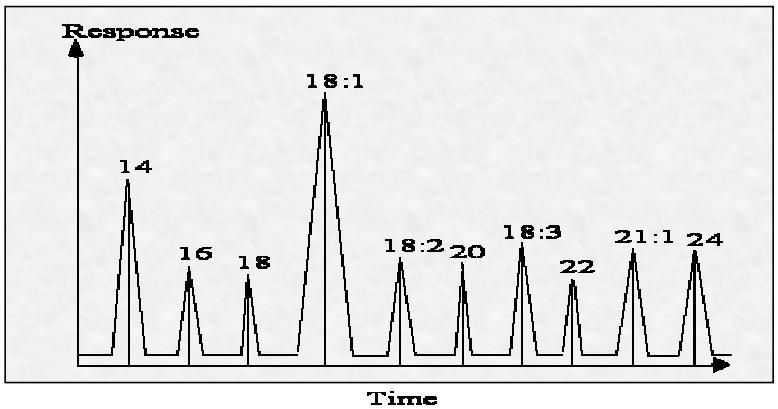
Cream


Before adding
sulfuric acid
After adding
sulfuric acid

معايرة الحموض الدسمة

- التحويل إلى مشتقات طيارة باستخدام ميتلات البوتاس
- استخدام GC بالشروط التجريبية الآتية :
  - عمود DEGS
  - حرارة مبرمجة
  - متحري التشرد باللهب

Fatty Acids Methyl Esters:

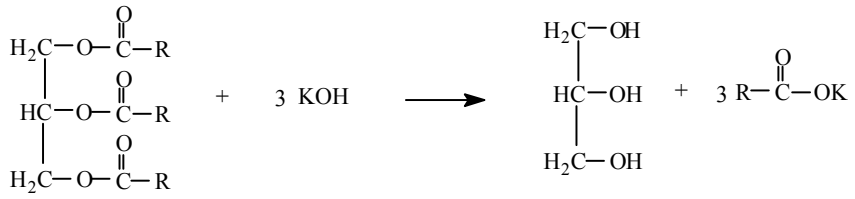


GC condition: 10% DEGS Column

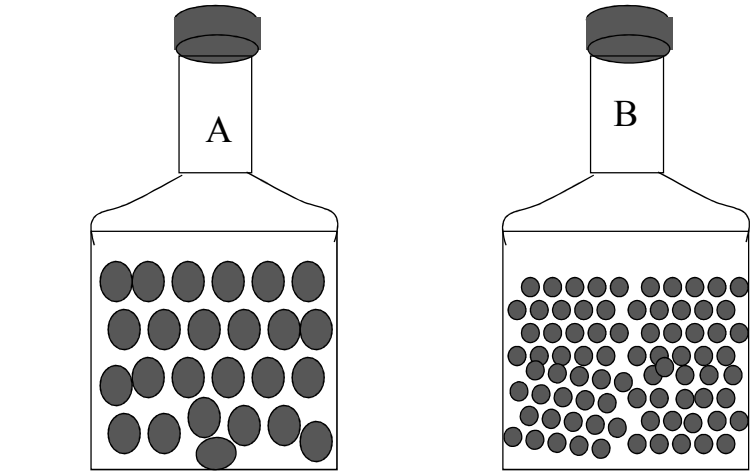
Column temperature 200C.

Saponification Value
قرينة التصبن

- تعرف قرينة التصبن بأنها عدد الملغرامات من ماءات البوتاسيوم KOH المطلوبة لتصبين غرام واحد من المواد الدسمة .



Saponification Value



;Large molecular triglycerides ; Small molecular triglycerides

حموضة الزيوت

- تعرف قرينة الحموضة بعدد ملغرامات من ماءات البوتاسيوم ( ) KOH اللازمة لمعايرة الحموض الدسمة الموجودة في غرام واحد من المواد الدسمة.
- الحموضة الحرة هي النسبة المئوية للحموض الدسمة الحرة الموجودة في المادة الدسمة مقدرة بحمض الزيت.
- تتراوح النسبة المئوية للحموض الدسمة الحرة في الزيوت المعدة للاستهلاك البشري، وفق المواصفات العالمية بين ٠.١٥ و ٠.٣ % للنوع الأول وبين ٠.٤ و ٠.٦ % للنوع الثاني. أما الزيوت التي تحوي أكثر من ٣.٣ % منها فلا يسمح باستخدامها للغذاء البشري، وتستخدم في الأغراض الصناعية فقط)صناعة الصابون وغيرها(يستثنى منها بعض الزيوت النباتية (زيت الفستق السوداني وزيت السمسم وزيت الزيتون)
- يصنف زيت الزيتون البكر وفق المواصفات القياسية السورية رقم / ١٨٢ / لعام ٢٠٠٠، في ثلاثة أنواع وفاقا للنسبة المئوية للحموض الدسمة الحرة:

١- نوع ممتاز لا يحوي أكثر من ١% حموض دسمة حرة.

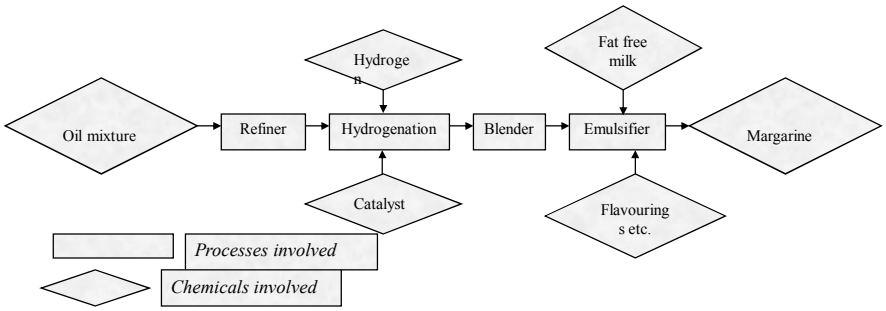
٢- نوع أول لا يحوي أكثر من ٢% حموض دسمة حرة.

٣ - نوع ثانٍ لا يحوي أكثر من ٣.٣ % حموض دسمة حرة.

تقسية الزيوت

- الهدرجة Hydrogenation
- الأسترة الداخلية Interesterification
- التجزئة Fractionation

تقسية الزيوت



Hydrogenation الهدرجة

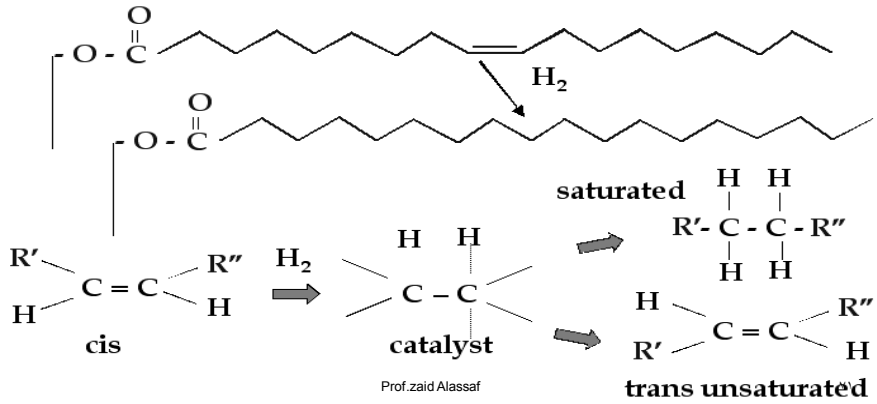
- شروط الهدرجة
  - حرارة ١٠٠- ٢٠٠ درجة مئوية
  - ضغط ٧٦٠ – ٧٦٠٠ ملم زئبق
  - الوسائط (النيكل ، النحاس ، البلاديوم) الحلولة في الدسم (كاربونيل النيكل كاربونيل الكروم ، خامس كاربونيل الحديد)

الهدرجة

II.B.i.-18

Hydrogenation

- Addition of hydrogen across double bonds



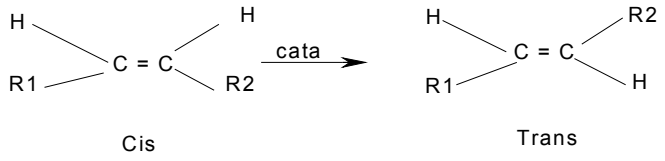
Prof.zaid Alassaf

شروط الهدرجة الإنتقائية

- درجة الحرارة ١٩٥ م
- الضغط ٨٠٠٠ ملم زئبق
- الزمن ٣٠ دقيقة

Hydrogenation الهدرجة

- التأثيرات غير المستحبة
  - خفض المحمول من الحموض الدسمة الأساسية
  - احتمال بقاء آثار من الوسيط
  - تحول في البنية



Hydrogenation الهدرجة

- فوائد الهدرجة
  - تحسين الثبات
  - تحسين الصفات الحسية

مراقبة الهدرجة

- تحديد درجة الانصهار
- قرينة اليود
- التحري عن بقايا الوسيط
- تحديد الحموض الدسمة بالموضع المفروق

قرينة اليود

- *يعرف منسب (قرينة) اليود بأنه عدد الغرامات من اليود المثبتة على ١٠٠ غ من المواد الدسمة.*
- **زيوت غير جفوفة:** تكون قرينة اليود لها أصغر من ١١٠ و تحتوي حموض دسمة مشبعة بكميات كبيرة (زيت الزيتون و زيت الخروع و زيت جوز الهند).
- **زيوت جفوفة:** لها قرينة يود أكبر من ١٤٥ و تحتوي كميات كبيرة من الحموض الدسمة عالية عدم المشبعة (زيت الكتان، زيت القنب).
- **زيوت نصف جفوفة:** تمتلك هذه الزيوت قرينة اليود بين ١١٠ ــ ١٤٥ تحتوي كمية متوسطة إلى قليلة نسبيا من الحموض الدسمة غير المشبعة (زيت عباد الشمس، زيت بذور القطن، زيت الذرة، زيت السمسم).

الأسترة الداخلية
Interesterification

- هي تفاعل تبادل بين الحموض الدسمة المرتبطة على الغليسرول

$$R_1COOR_2 + R_3COOR_4 \longrightarrow R_1COOR_4 + R_2COOR_3$$

Interesterification الأسترة الداخلية

- الوسائط (المعادن القلوية ، ميتلات الصوديوم ، ميتوكسيد الصوديوم ، ايتوكسيد الصوديوم)
- درجة الحرارة ٨٠ – ١٣٠ م

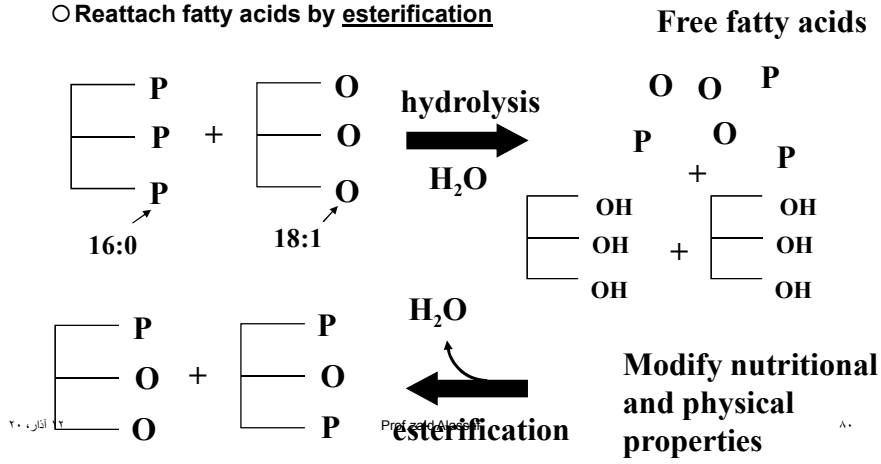
آلية الأسترة الداخلية

PPP	SSO
SSS	SOO
OOO	PSO
PPS	PPO
PSS	POO

P + S + O

Hydrolysis: Transesterification

- Process to rearrange acyl groups on triglycerides
  - Hydrolyze to remove fatty acids
  - Reattach fatty acids by esterification



Fractionation التجزئة

- ترتكز على فصل مكونات الزيت (الاولئين والستيارين)

شكراً