المحاضرة الخامسة والسادسة
الكربوهيدرات والدسم

الكربوهيدرات

مقدمة:

تعتبر الكربوهيدرات الجزيئات الأكثر توافراً في الطبيعة وهي تملك طيفاً واسعاً من الوظائف تتضمن إعطاء قسماً هاماً من الوارد الطاقي للكائنات الحية، وهي مستودع للطاقة في الجسم. تتأكسد الكربوهيدرات في الجسم لإنتاج الحرارة والطاقة اللازمة لكل أنشطة الجسم ويترافق ذلك مع إنتاج الماء وثاني أوكسيد الكربون كمنتجات نهائية تطرح من الجسم بالرئة والكلية ويعطي كل واحد غرام من الكربوهيدرات أربع كيلوكالوري.

بالإضافة إلى كونها مصدراً للطاقة تشكل الكربوهيدرات جزءاً من مكونات غشاء الخلية التي تتوسط بعض أشكال التوصيل ضمن الخلية. تشكل الكربوهيدرات أيضاً جزءاً من جدر خلايا بعض الكائنات مثل الباكتيريا والهيكل الخارجي لبعض الحشرات.

تتكون الكربوهيدرات من الأوكسيجين والكربون والهيدروجين. تصنع النباتات الكربوهيدرات بدءاً من ثاني أوكسيد الكربون من الهواء والماء من التربة. يحصل الإنسان على الكربوهيدرات من خلال تناول الأغذية ذات المصدر النباتي مثل البقول والفواكه والخضار. الصيغة الإجمالية للعديد من الكربوهيدرات البسيطة هي $(CH_2O)_n$.

أولاً: تصنيف وبنية الكربوهيدرات (تسمى أيضاً السكريات):

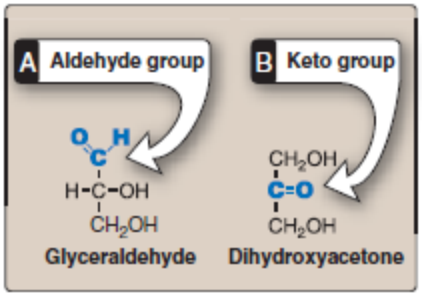
تصنف السكريات بداية إلى وحيدات سكاريد, ثنائيات سكاريد, أوليغوسكاريد, بولي سكاريد

1- وحيدات السكاريد monosaccharide

تصنف وحيدات السكاريد أو أحادي السكاريد (تسمى أيضاً السكر البسيط simple sugars) بالاعتماد على عدد ذرات الكربون التي تحويها, ويوضح الشكل التالي أمثلة عن بعض وحيدات السكاريد التي تتواجد في الإنسان مصنفة اعتماداً على عدد ذرات الكربون التي تحويها:

Generic names	Examples
3 Carbons: trioses	Glyceraldehyde
4 Carbons: tetroses	Erythrose
5 Carbons: pentoses	Ribose
6 Carbons: hexoses	Glucose
7 Carbons: heptoses	Sedoheptulose
9 Carbons: nonoses	Neuraminic acid

تسمى السكريات التي تحمل مجموعة ألدهيد بالألدوز aldoses ومثال عليها الغليسرألدهيد والغلوكوز في حين تسمى التي تحمل مجموعة كيتونية بالكيتوزketoses ومثال عليها ديهيدروكسي أسيتون والفركتوز كما نلاحظ في الشكل التالي، ترقم ذرات الكربون في وحيدات السكاريد بدءاً من النهاية التي تحوي الكربون الذي يحمل مجموعة الكربونيل سواء كيتونية أو ألدهيدية

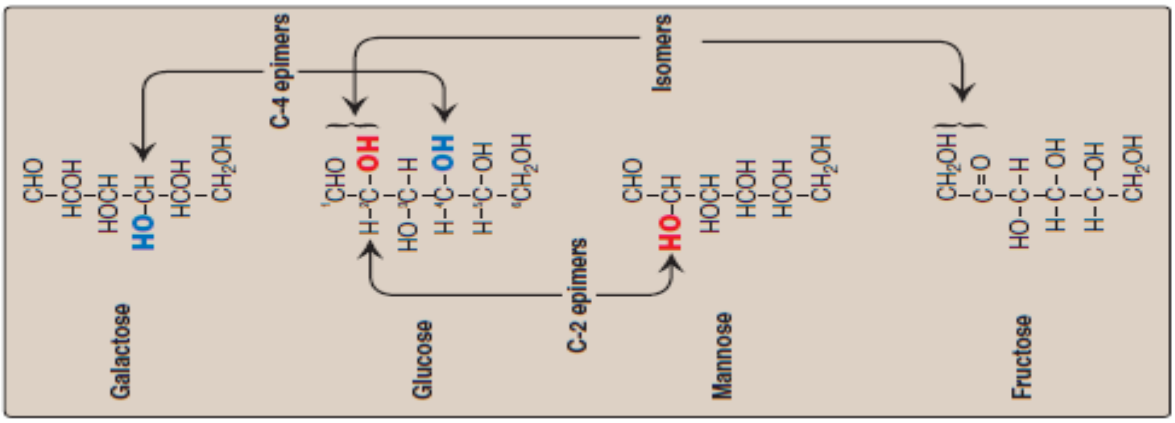


1-1 الإيزومير والإيبيمير Isomer and Epimer

الإيزومير: تسمى المركبات التي تمتلك الصيغة الكيميائية الإجمالية ذاتها لكن المختلفة في بنيتها بالإيزومير (إيزوميرات لبعضها) ومثال على ذلك وحيدات السكاريد: الفركتوز والغلوكوز والمانوز والغلاكتوز حيث تعتبر جميعها إيزوميرات لبعضها مع الصيغة العامة الكيميائية العامة الإجمالية C6H12O6.

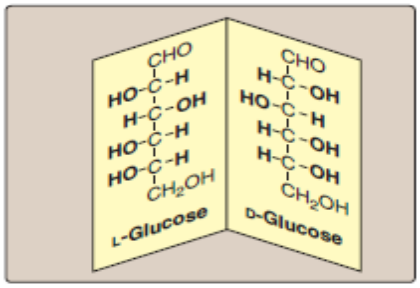
الإيبيمير: تسمى إيزوميرات الكربوهيدرات التي تختلف في الترتيب حول ذرة كربون واحدة فقط بالإيبيميرepimers (إيبيميرات لبعضها) ومثال على ذلك الغلوكوز والغالاكتوز حيث أنها إيبيميرات وذلك لاختلاف توضع مجموعة الهيدروكسيل على الكربون 4, ومثال أيضاً الغلوكوز والمانوز حيث أنها ايبيميرات لاختلاف التموضع على الكربون 2, في حين أن المانوز والغلاكتوز ليسا بإيبيميرات لبعضهما

وذلك للاختلاف في تموضع مجموعتي هيدروكسيل على ذرتي كربون (2 و 4) لكن يبقيان إيزوميرات لبعض ذلك كون الصيغة العامة الإجمالية نفسها



2-1 المشابهات الضوئية Enantiomers

يوجد حالات خاصة من الإيزوميرات تكون فيها زوج من الإيزوميرات خيال لبعضها في المرآة حيث تسمى المركبات في هذه الحالة مشابهات ضوئية enentiomers وعادة ما تسمى مركبات L , D , وتقريباً معظم السكريات في جسم الإنسان من النمط D- Sugars. في الإنانتيومير D تكون مجموعة الهيدروكسيل المحمولة على ذرة الكربون اللامتناظرة الأبعد عن زمرة الكربونيل على الجهة اليمين, أما في الإنانتيومير L فهي على الجهة اليسرى كما يظهر في الشكل التالي, يوجد إنزيمات قادرة على تحويل الشكل D إلى L إو بالعكس وهي إنزيمات الراسيماز racemase



(تعرف ذرة الكربون اللامتناظرة أنها ذرة كربون تحمل أربعة متبادلات مختلفة وهي في حالة الغلوكوز تحمل الرقم 2).

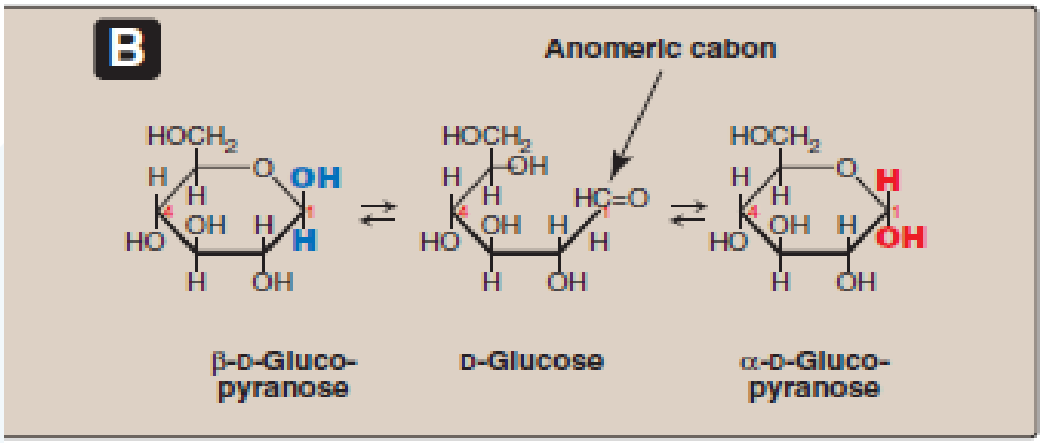
3-1- تحلُق وحيدات السكاريد

تتواجد فقط 1 % من وحيدات السكاريد التي تحوي خمس ذرات كربون فأكثر في الحالة العادية بشكل سلسلة مفتوحة، على العكس من ذلك تتواجد بشكل حلقة وذلك بأن يتفاعل المجموعة الكربونيلية (ألدهيد أو كيتون) مع مجموعة هيدروكسيلية من نفس السكر ويتشكل الشكل الحلقي للسكر.

يشير البيرانوز Pyranose إلى حلقة سداسية تحوي خميس ذرات كربون وذرة أوكسيجين واحدة ومثال على ذلك غلوكوبيرانوز glucopyranose , في حين تشير كلمة فورانوز furanose إلى حلقة خماسية تحوي أربع ذرات كربون وذرة أوكسيجين واحدة (الشكل التالي)

1-3-1- Anomeric carbon : عملية تحلق السكر ستؤدي إلى تشكل Anomeric carbon وإن ما يميز هذا الكربون هو اتجاه زمرة الهيدروكسيل المتصلة به والتي ستؤدي إلى تشكل الترتيبين α وβ ويسمى كلا منهما بالأنومير Anomer, نلاحظ أنه في الترتيب ألفا تكون الزمرة الهيدروكسلية المحمولة على الكربون الأنوميري في الوضع المفروق بالنسبة ل CH2OH, بينما تكون الزمرة الهيدروكسيلية المحمولة على الكربون الأنوميري في الترتيب بيتا في الوضع االمقرون بالنسبة ل CH2OH (الشكل التالي) مثال على ذلك β–D-Glucopyranose و α –D-Glucopyranose.

(وبذلك يتشكل Anomeric carbon من الكربون الذي كان يحمل المجموعة الكربونيلية في السلسلة المفتوحة لأحادي السكاريد أي قبل تشكل الحلقة).



كلا من β–D-Glucopyranose, α–D-Glucopyranose هما غلوكوز لكنهما أنوميرات لبعضهما.

من صفات الأنوميرات:

✓ تختلف الأنوميرات عن بعضها بصفاتها الفيزيائية ونقطة انصهارها وغير ذلك

- ✓ تستطيع الإنزيمات أن تميزها عن بعضها كما أنها تفضل استخدام أحدها عن الآخر، فعلى سبيل المثال يصطنع الغليكوجين من α–D-Glucopyranose في حين يصطنع السيلليوز من -D– β Glucopyranose
- ✓ لا تعتبر الأنوميرات مشابهات ضوئية لبعضها (ENANTIOMER) وذلك لأنها ليست خيال لبعضها في المرآة.
- ✓ أخيراً تتواجد الأنوميرات α, β لسكر ما في المحلول بشكل متوازن مع بعضها كما يمكن لإنومير ما أن ينقلب للأنومير الآخر وتسمى هذه العملية بالتدوير المتبادل (Mutarotation).

1-3-2- السكر المرجع: إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل المحمولة على الكربون الأنوميري (في سكر ما موجود بشكله الحلقي) غير مرتبطة مع مركب آخر, فمن الممكن ان تنفتح هذه الحلقة. يمكن لهذا السكر أن يتصرف كعامل مرجع ويسمى بهذه الحالة سكر مرجع وعادة ما تتفاعل السكاكر المرجعة مع العوامل المولدة للون chromogenic agent ومثال على ذلك تفاعل هذه السكريات مع محلول فهلنغ .
تعتبر خاصية إرجاع الغلوكوز والسكريات الأخرى المرجعة لشوارد الحديد ثلاثية التكافؤ أو شوارد النحاس ثنائية التكافؤ أساساً لتفاعل فهلنغ وهو اختبار نوعي لكشف وجود السكريات المرجعة وتحديد كميتها عن طريق قياس كمية العامل المؤكسد الذي تم إرجاعه بواسطة محلول من سكر ما. تجدر الإشارة أنه ممكن استخدام الطرق الكروماتوغرافية مثل HPLC و GC للتحديد الكيفي والكمي للسكريات.

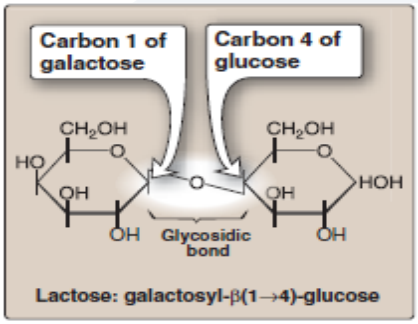
من السكريات المرجعة نذكر: الغلوكوز كأحادي سكاريد والمالتوز واللاكتوز كثنائي سكاريد.

1-4- **ارتباط وحيدات السكاريد**: ترتبط وحيدات السكاريد برابطة غليكوزيدية لتشكل جزيئات أكبر مثل ثنائي سكاريد, أوليغوسكاريد وعديد سكاريد.

1-4-1- تسمية الرابطة الغليكوزيدية:

كما ذكرنا سابقاً تسمى الرابطة التي ترتبط بها وحيدات السكاريد مع بعضها بالرابطة الغليكوزيدية glycosidic bonds وتسمى الرابطة الغليكوزيدية بين السكريات بالاعتماد على رقم الكربون المرتبط (المشارك بتكوين الرابطة) وبالإخذ بعين الاعتبار ترتيب مجموعة الهيدروكسيل على الكربون الإينوميري في السكر المرتبط, على سبيل المثال:

إذا كانت زمرة الهيدروكسيل هذه موجودة في الترتيب ألفا عندها تسمى الرابطة رابطة α (α BOND)
أما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل في الموقع β فتسمى رابطة بيتا (β bond) ,اللاكتوز مثلاً يتشكل عبر رابطة غليكوزيدية بين الكربون رقم 1 من β الغالاكتوز والكربون رقم 4 من الغلوكوز (الشكل التالي):



يمكن حلمهة الرابطة الغليكوزيدية بواسطة الحمض إذ يمكن إماهة هذه السكاريد وتفكيكها إلى وحيدات السكاريد المكونة لها عن طريق غليها مع محلول حمضي مخفف. تستخدم خاصة الحلمهة الحمضية للرابطة الغليكوزيدية لتقدير كمية السكروز عبر حلمهته إلى الفركتوز والغلوكوز ثم معايرة الغلوكوز اعتمادا على السكر المرجع الموجود فيه مع كاشف فهلنغ مثلاً. تقاوم الرابطة الغليكوزيدية الحلمهة في الوسط القلوي.

2- ثنائيات السكاريد Disaccharide

يتكون ثنائي السكاريد من ارتباط جزيئتي وحيد سكاريد ومن من ثنائيات السكاريد الهامة نذكر السكروز (غلوكوز وفركتوز)، المالتوز (غلوكوز وغلوكوز) واللاكتوز (غلوكوز مع غالاكتوز).

3- الأوليغوسكاريد (قليل السكاريد) oligosaccharide

يحوي الأوليغوسكاريد من ثلاثة إلى حوالي عشر وحيدات سكاريد, ومن أمثلته الرافينوز في قصب السكر والمالتوتريوز الناتج عن تحطم النشاء

4- عديدات السكاريد polysaccharide:

4-1- معلومات عامة:

تنتج عن ارتباط أكثر من عشرة وحيدات سكاريد ويمكن ان تحوي عدة مئات من وحيد السكاريد. معظم الكربوهيدرات الموجودة في الطبيعة تكون على شكل عديدات سكاريد، وتختلف عديدات السكاريد عن بعضها عن:

- بهوية وحدات وحيد السكاريد المتكررة ضمنها
- بطول السلسلة الخاصة بها
- طبيعة الروابط الكيميائية التي تربط هذه الوحدات
- درجة التفرع

تجدر الإشارة أنه ضمن عديدات السكاريد يوجد عديدات سكاريد متجانسة أي تحتوي على نوع واحد من المونوميرات (monomers) مثل النشاء والسيلليوز الذين يحويان مونومير الغلوكوز, ويوجد عديدات السكاريد المتغايرة التي تحتوي على نوعين أو أكثر من أحاديات السكاريد مثل الهيميسيلليوز الحاوي على الغالاكتوز والمانوز والكسيلوز.

كما تجدر الإشارة أنه على النقيض من البروتينات، فإن عديدات السكاريد لا تملك في العادة أوزاناً جزيئية محددة، وهذا الاختلاف هو نتيجة لآليات التجمع حيث يتم تصنيع البروتينات وفق قالب RNA المرسال الذي يتضمن وصفاً محدداً للترتيب والطول، وفق إنزيمات تتبع هذا النموذج بشكل دقيق تماماً.

أما عند تصنيع عديدات السكاريد فإنه لا يوجد قالب، إنما يكون نظام تصنيع عديدات السكاريد معتمداً على الإنزيمات التي تتوسط عملية تكوثر الوحدات المونوميرية، ولا يوجد نقطة توقف محددة في عملية التصنيع المذكورة.

4-2 - أدوار عديدات السكاريد في الطبيعة:

تلعب عديدات السكاريد في الطبيعة عدة أدوار مثل:

- مواد هيكلية بنائية تركيبية (السيللوز والبكتين في النبات، كيتين في الحيوان).
- مواد ادخارية (النشا والديكستران في النبات، الغليكوجين في الحيوان).
- مواد حابسة للماء ورافعة للقوام (الآغار, الألجينات, البكتين, الكاراجين, الصمغ العربي وغيرها في النبات).

3-4- أدوار عديدات السكاريد في الصناعات:

تستعمل مجموعة من عديدات السكاريد في الصناعات الدوائية والغذائية كرافع قوام أو مهلم (نشا، ألجينات) ومثبت للمستحلبات والمعلقات، لتشكيل الرغوة وثباتها, وكمادة مغلفة لحماية الأغذية الحساسة من التخرب. ينتج عن استعمال البعض منها لزوجة منخفضة حتى بتراكيز عالية (الصمغ العربي) أو لزوجة عالية بتراكيز منخفضة (صمغ الغواران). يظهر في الجدول التالي أمثلة عن استخدام عديدات السكاريد في الصناعات الغذائية.

Table 4.19. Examples of uses of polysaccharides in foods

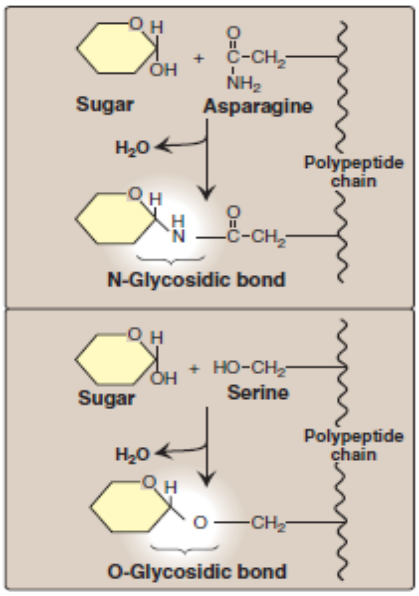
Area of application/food	Suitable polysaccharides
Stabilization of emulsions/suspensions in condensed milk and chocolate milk	Carrageenan, algin, pectin, carboxymethylcellulose
Stabilization of emulsions in coffee whiteners, low-fat margarines	Carrageenan
Stabilization of ice cream against ice crystal formation, melting, phase separation; improvement of consistency (smoothness)	Algin, carrageenan, agar, gum arabic, gum tragacanth, xanthan gum, guaran gum, locust bean flour, modified starches, carboxymethylcellulose, methylcellulose
Water binding, improvement of consistency, yield increase of soft cheese, cream cheese, cheese preparations	Carrageenan, agar, gum tragacanth, karaya gum, guaran gum, locust bean flour, algin, carboxymethylcellulose
Thickening and gelation of milk in puddings made with and without heating, creams; improvement of consistency	Pectin, algin, carrageenan, guaran gum, locust bean flour, carboxymethylcellulose, modified starches
Water binding, stabilization of emulsions in meat products (corned beef, sausage)	Agar, karaya gum, guaran gum, locust bean flour
Jellies for meat, fish, and vegetable products	Algin, carrageenan, agar
Stabilization and thickening, prevention of synaeresis, freeze-thaw stability of soups, sauces, salad dressing, mayonnaise, ketchup; obtaining "body" in low-fat and low-starch products	Gum tragacanth, algin, karaya gum, xanthan gum, guaran gum, locust bean flour, carboxymethyl-cellulose, propylene glycol alginate, modified starches
Stabilization of protein foam in beer, whipped cream, meringues, chocolate marshmallows	Algin, carrageenan, agar, gum arabic, karaya gum, xanthan gum
Prevention of starch retrogradation in bread and cakes, water binding in dough	Agar, guaran gum, locust bean flour, carrageenan, xanthan gum
Thickening and gelation of fruit pulp (confiture, jams, jellies, fruit pulp for ice cream and yoghurt)	Pectin, algin
Gelation of jelly candies, jelly beans, glaze, icing, water-dessert jellies	Pectin, algin, carrageenan, agar, gum arabic, modified starches
Sediment stabilization in fruit juices, obtaining "body" in beverage powders	Algin, pectin, propylene glycol alginate, gum arabic, xanthan gum, guaran gum, methylcellulose
Stabilization of powdery aroma emulsions, encapsulation of aroma substances	Gum arabic, gum ghatti, xanthan gum

5- الكربوهيدرات المعقدة:

يمكن للسكريات أن ترتبط برابطة غليكوزيدية مع جزئ آخر غير كربوهيدراتي مثل البروتينات كما في البروتينات السكرية.

إذا كانت المجموعة غير الكربوهيدراتية التي ارتبطت بها الكربوهيدرات هي مجموعة أمينة فتكون الرابطة من نوع N –Glycosidic (كما هي الحال عند ارتباط الكربوهيدرات مع حمض أميني كما يظهر

في الشكل التالي). أما إذا كانت المجموعة غير الكربوهيدراتية التي ارتبط بها السكر مجموعة هيدروكسيل فتكون الرابطة حينئذ من نوع O-Glycosidic bond



ثانياً- خصائص السكريات

1- الخصائص الفيزيائية:

تنحل أحاديات وقليلات السكاريد جيداً في الماء ومع ذلك هناك اختلاف هام بانحلالية المماكبات كما في α-β-lactose كما أنها قليلة الانحلال في الإيثانول وغير منحلة بالمذيبات العضوية كالإيتر والكلوروفورم.

2- الخصائص الحسية:

أحاديات وقليلات السكاريد والسكاكر الكحولية المقابلة لها ذات طعم حلو مع بعض الاستثناءات. من المحليات الهامة sucrose وشراب النشاء، الغلوكوز الفركتوز، اللاكتوز، والسكاكر الكحولية مثل السوربيتول , المانيتول .

تختلف السكريات بطبيعة الحلاوة وشدة الطعم. تعتمد كثافة الطعم الحلو على التركيز وبنية المركب ودرجة pH ودرجة الحرارة ووجود مركبات أخرى حلوة أو لا. يتميز sucrose عن السكريات الأخرى بطعمه الحلو حتى بتراكيز عالية. تقاس كثافة الطعم من خلال تحديد عتبة التمييز للسكر (أقل تركيز يمكن

عنده الإحساس بالطعم الحلو) أو من خلال المقارنة مع مادة مرجعية والتي غالباً ما تكون sucrose ذو قيمة العتبة (0.010.37) مول/ل.

يظهر في الجدول التالي قدرة التحلية النسبية لبعض السكريات:

Table 4.10. Relative sweetness of sugars and sugar alcohols to sucrose[a]

Sugar/ sugar alcohol	Relative sweetness	Sugar/ sugar alcohol	Relative sweetness
Saccharose	100	D-Mannitol	69
Galactitol	41	D-Mannose	59
D-Fructose	114	Raffinose	22
D-Galactose	63	D-Rhamnose	33
D-Glucose	69	D-Sorbitol	51
Invert sugar	95	Xylitol	102
Lactose	39	D-Xylose	67
Maltose	46		

[a] 10% aqueous solution.

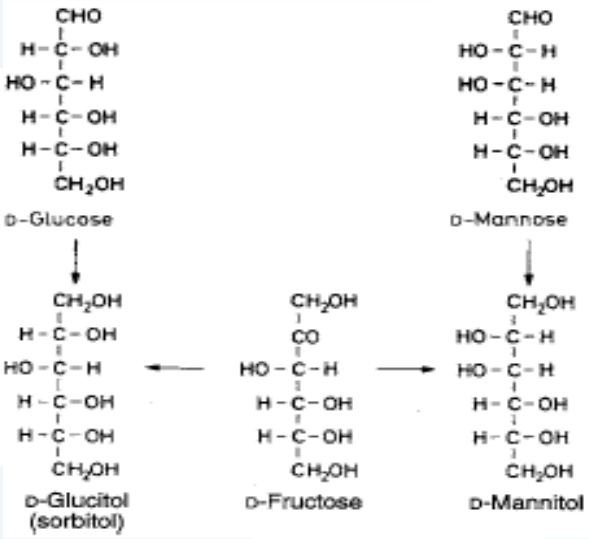
ثالثاً: التفاعلات الكيميائية ومشتقاتها:

1- التحويل إلى السكاكر الكحولية:

يمكن تحويل السكاكر الأحادية إلى الكحولات المقابلة لها عبر NaBH4 أو الهدرجة.

من الكحولات المهمة في تصنيع الغذاء : sorbitol و D-mannitol حيث ينتج Maltitol عن maltose في حين ينتج السوربيتول عن الغلوكوز (يوجد السوربيتول في العديد من الفاكهة مثل الكمثرى و التفاح). تستخدم السكريات الكحولية في العديد من الحالات:

- ✓ كبدائل للسكر في تصنيع طعام الحمية
- ✓ لإنقاص نشاط الماء بالأطعمة متوسطة الرطوبة
- ✓ تحسين خصائص الإماهة للطعام المجفف.



2- التفاعلات بوجود الأحماض والأسس:

السكريات الأحادية ثابتة في مجال PH(3-7) وبغياب المجموعات الأمينية إذ تحدث التفاعلات تبعاً للظروف خارج هذا المجال.

- يؤدي تسخين السكريات الأحادية تحت ظروف حمضية إلى عدد كبير من المركبات الفورانية والبيرانية مثل 5-hydroxymethyl furfural, 5-methylfurfura , وهذا ما يحدث أثناء بسترة عصير الفواكه، كما تتشكل مركبات الفورفورال أثناء تحمص القهوة وتسخين العسل أو تخزينه.

يستخدم مركب 5-hydroxymethyl furfural كمشعر لقدم العاسل أو للمعالجة الحرارية للعسل، ويمكن كشفه كيفياً وتحديده كمياً بالطرق الطيفية في المجال المرئي أو فوق البنفسجي، كما يمكن ذلك باستخدام HPLC, GC

- يحدث تفاعل Isomerization في الوسط القلوي حيث يمكن أن يتحول أحد السكريات إلى سكر آخر وفي مردود مختلف، يلعب الأزمرة دوراً في تحويل aldose إلى ketose مثلاً يتم إعادة ترتيب lactose إلى lactulose الذي يستخدم لعلاج الإمساك المعند .

3-الكرملة :

يتم الحصول على المنتجات ذات اللون البني مع نكهة الكراميل النموذجية عبر صهر السكر أو عبر تسخين شراب السكر بوجود المحفزات الحمضية و/ أو القلوية.

4- التفاعلات مع المركبات الأمينية (تفاعل مايلارد) :

تصنف سلسلة من التفاعلات المتتالية تحت تعبير تفاعل مايلارد أو browning الغير أنزيمي والذي عرف بداية كتفاعل بين المجموعة الكربونيلية المرجعة من السكريات والمجموعة الأمينية من الحموض الأمينية), ثم يحدث بعد ذلك مجموعة من التفاعلات تنتهي بتشكيل العديد من المركبات من بينها مركبات الديكاربونيل والمركبات الفورفورالية وغيرها. تحدث تفاعلات ميلارد بشكل أكبر خلال المعالجة الحرارية كما تحدث أثناء التخزين وتتأثر بالنشاط المائي

هذه تفاعلات ميلارد إلى:

- خسائر من الأحماض الأمينية (ليزين – أرجينين – سيستيئين – ميتيونين)
- صباغات بنية المعروفة باسم ميلانودين .
- المركبات المتطايرة التي غالباً ماتكون مواد قوية الرائحة.
- مادة منكهة خاصة المواد المرة والتي توجد جزئياً في القهوة.
- مركبات ذات خواص محتملة منشطة للطفرات.
- المركبات التي تشكل روابط تصالب بروتينية.

تفاعل ستريكر:

تسبب التفاعلات بين مركبات α-dicarbonyl (التي تم الحصول عليها خلال تطور تفاعل ميلارد بالإضافة لتحطم السكريات والدسم) والأحماض الأمينية ما يعرف بتفاعل ستريكر حيث يقود إلى

تشكيل ألدهيدات ستريكر Strecker aldehydes عبر نزع الأمين التأكسدي ل α-amino acids

تتشكل العديد من المركبات العطرية الهامة لتطور الرائحة خلال عمليات المعالجة الحرارية للأغذية نتيجة تفاعل ستريكر مثل ميتيونال methional و فينيل أستيل ألدهيد phenylacetaldehyde و وغيرها

5-الأسترة:

تتحقق أسترة أحاديات السكاريد حيث يمكن إدخال مجموعة الأسيل (CH3CO-) لها بتفاعلات مع مواد محددة حيث تلعب مجموعة الأسيل المضافة مجموعة من الأدوار:

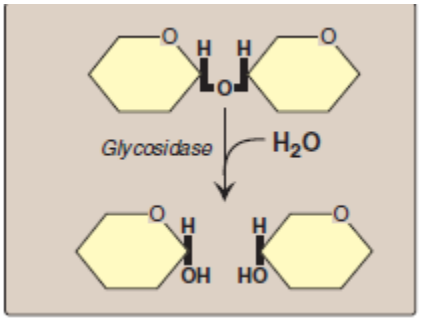
- دوراً في الحماية في العديد من تفاعلات الاصطناع

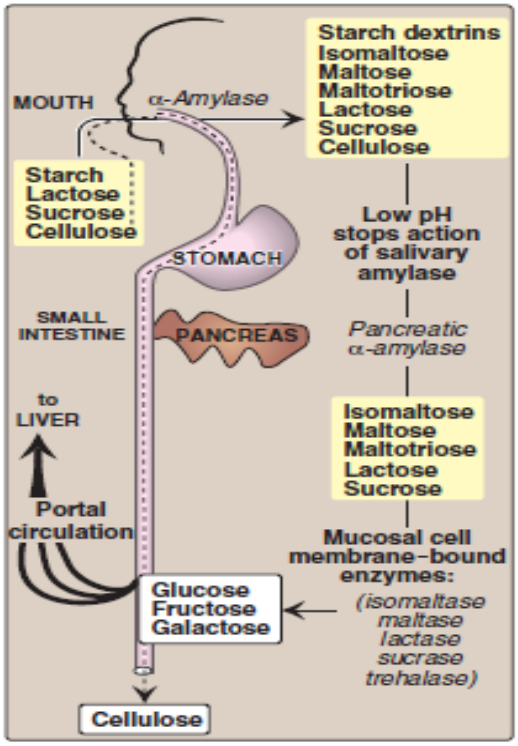
- تجعل السكريات مناسبة للفصل والتحليل الكيفي والكمي بواسطة الكروماتوغرافيا وذلك لأنها تسهل عملية تطايرها
- من ميزات تفاعل مجموعة الأسيل للسكريات أنها تجعل الكروماتوغرام أكثر بساطة وسهولة بالتفسير حيث لا توجد فيه قمم أنوميرية.

كما يتم إنتاج إسترات السكر وإسترات السكر الكحولي صناعياً بالتفاعل مع الأحماض الدسمة طويلة السلسلة (lauric الغار –palmitic النخل –stearic الشحم –oleic الزيت) ومن أمثلتها أستر الحمض الدسم للسوربيتان وإسترات السكاروز حيث تعمل هذه المواد كعوامل فعالة على السطح في الصناعات الغذائية

رابعاً- هضم الكربوهيدرات الغذائية

- يتم الهضم في الفم وفي لمعة الأمعاء. الهضم سريع ومحفز بالإنزيمات المسماة غلوكوزيداز (glucoside hydrolasses=glycosidase) وتكون الغلوكوزيداز نوعية إلى البنية والترتيب ونوع الرابطة، مثل الغلوكوزيداز التي تحلمه الرابطة الغليكوزيدية في السيللوز والنشاء والغليكوجين.
- يوجد إنزيمات الديسكاريد disaccharides والتي تحلمه ثنائيات السكاريد إلى مكوناتها البسيطة من السكريات الأحادية (وحيدات السكاريد)، على سبيل المثال يقوم السكراز بحلمهة السكروز إلى غلوكوز وفركتوز بينما يقوم اللاكتاز بحلمهة اللاكتوز إلى غلوكوز وغالاكتوز. يتم إفراز هذه الإنزيمات من قبل خلايا الزغابات المعوية وتبقى مرتبطة بها.
- النواتج النهائية لهضم الكربوهيدرات هي وحيدات السكاريد وهي الغلوكوز والفركتوز والغالكتوز والتي يتم امتصاصها بخلايا الأمعاء الدقيقة




MOUTH
α-Amylase
Starch dextrins
Isomaltose
Maltose
Maltotriose
Lactose
Sucrose
Cellulose
Starch
Lactose
Sucrose
Cellulose
STOMACH
Low pH
stops action
of salivary
amylase
SMALL
INTESTINE
PANCREAS
Pancreatic
α-amylase
to
LIVER
Isomaltose
Maltose
Maltotriose
Lactose
Sucrose
Portal
circulation
Mucosal cell
membrane-bound
enzymes:
Glucose
Fructose
Galactose
(isomaltase
maltase
lactase
sucrase
trehalase)
Cellulose

الدسم

مقدمة:

- ✓ تتشكل الدسم بشكل عام من وحدات بنائية ذات صفات واضحة كارهة للماء، لذلك هي ذوابة في المحلات العضوية وغير ذوابة في الماء حيث يساعد هذا في فصلها عن البروتين والكربوهيدرات.
- ✓ تعتبر بعض الدسم فعالة سطحياً وذلك لامتلاكها خواص كارهة ومحبة للماء.
- ✓ تشكل بعض المواد الدسمة وحدات بنائية في الأغشية الخلوية وهي عادة في كل الأغذية إلا أن نسبتها في هذه الحالة لا تتجاوز 2% في حين أن معظم المواد الدسمة يتوضع في الأنسجة الحيوانية الشحمية وفي بعض النباتات.
- ✓ تتأكسد المواد الدسمة في الجسم لتشكل مصدراً للطاقة ويزود كل غرام دسم ب 9 كيلوكالوري أي أنها تعطي طاقة أكثر من البروتين والكربوهيدرات

1- تصنيف المواد الدسمة

التصنيف الأول: تصنف تبعاً لصفاتها (الجدول التالي) إلى:

معتدلة: مثل الحموض الدسمة، أحاديات وثنائيات وثلاثيات الغليسيريد، الشموع وغيرها

قطبية: السفينغوليبيدات, الفوسفوليبيد

B. Classification according to the characteristics "neutral–polar"

Neutral lipids	Polar (amphiphilic) lipids
Fatty acids ($>C_{12}$)	Glycerophospholipid
Mono-, di-, triacyl-glycerols	Glyceroglycolipid
Sterols, sterol esters	Sphingophospholipid
Carotenoids	Sphingoglycolipid
Waxes	
Tocopherols[a]	

التصنيف الثاني: معظم المواد الدسمة هي مشتقات لحموض الدسمة وفي هذه الحالة تسمى acyl lipids حيث تكون الحموض الدسمة فيها غالبا مؤسترة , تصنف الدسم تبعاً لثمالة acyl إلى:

-الدسم البسيطة (الدسم غير المتصبنة): مثل الحموض الدسمة الحرة, الستيروئيدات الحيوانية مثل فيتامين د والكوليسترول, الستيروئيدات النباتية أو ما يسمى الفيتوستيرولات, ومن الدسم غير المتصبنة نذكر أيضاً التوكوفيرولات والتوكوترينولات.

- الدسمة المؤستلة acyl lipids (الدسم المتصبنة): مثل أحاديات وثنائيات وثلاثيات الغليسيريد, الدسم السكرية, الفوسفوليبيدات, الشموع وإسترات الستيرولات.

يظهر في الجدول التالي تصنيف المواد الدسمة تبعاً لثمالة acyl:

Table 3.1. Lipid classification

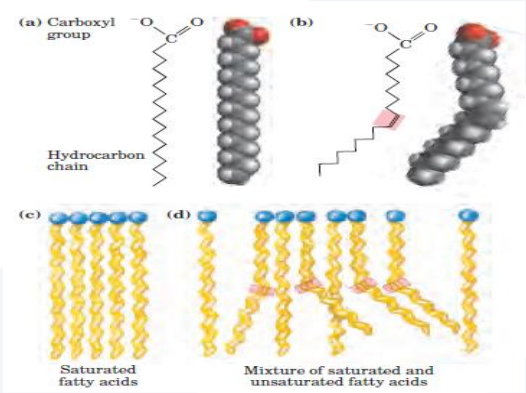
A. Classification according to "acyl residue" characteristics	
I. Simple lipids (not saponifiable)	
Free fatty acids, isoprenoid lipids (steroids, carotenoids, monoterpenes), tocopherols	
II. Acyl lipids (saponifiable)	Constituents
Mono-, di-, triacylglycerols	Fatty acid, glycerol
Phospholipids (phosphatides)	Fatty acid, glycerol or sphingosine, phosphoric acid, organic base
Glycolipids	Fatty acid, glycerol or sphingosine, mono-, di- or oligosaccharide
Diol lipids	Fatty acid, ethane, propane, or butane diol
Waxes	Fatty acid, fatty alcohol
Sterol esters	Fatty acid, sterol

2- بنية الحموض الدسمة:

- ✓ يتألف الحمض الدسم من سلسلة هيدروكاربون كارهة للماء مع نهاية كربوكسيلية والتي لها ثابتة تشرد 4.8.
- ✓ يتراوح طول سلسلة الهيدروكربون في الحمض الدسم بين 4 ذرّات إلى 36 ذرّة كربون (C4إلى C38) إلا أن أكثر الحموض الدسمة الشائعة لديها عدد زوجي من ذرات الكربون من 12 إلى 24 ذرّة كربون.
- ✓ تكون الصفة الكارهة للماء هي المسيطرة في الحموض الدسمة ذات السلسة الهيدروكربونية الطويلة.
- ✓ تكون سلسلة الهيدروكربون في الحمض الدسم مشبعة بشكل كامل fully saturated، ولدى حموض أخرى تحتوي رباط مضاعف أو أكثر وعلى ذلك تقسم الحموض الدسمة في ثلاثة أنماط:

- مشبعة saturated: حيث تكون جميع الروابط في السلسة مهدرجة أو مشبعة مثل حمض النخل (16 ذرة كربون)
- وحيدة عدم الإشباع Monounsaturated (MUFA): حيث تحتوي رابطة مضاعفة واحدة مثل حمض الزيت المتواجد بشكل خاص في زيت الزيتون

- عديدة عدم الإشباع Polyunsaturated (PUFA): وتحتوي أكثر من رابطة مضاعفة ويندرج ضمن هذه المجموعة الأحماض الدسمة الأساسية مثل حمض اللينولئيك الذي يحتوي رابطتين مضاعفتين وحمض ألفا لينولينيك الحاوي 3 روابط مضاعفة



1-2- الحموض الدسمة الأساسية (Essential fatty acids)

تسمى الأحماض الدسمة التي لا يستطيع الجسم اصطناعها وإنما يجل الحصول عليها من الأغذية بالحمض الدسمة الأساسية ومثال عليها حمض اللينوليئيك وحمض ألفا اللينولينيك (وهي من الأحماض الدسمة عديدة عدم الإشباع PUFA كما تم الإشارة سابقاً)، لذلك يُفضل أن يحتوي نظامنا الغذائي على هذه الأحماض الدسم.

تصنف PUFA عادة تبعاً لموقع أول رابطة مضاعفة بالنسبة إلى النهاية الميتيلية وبذلك يوجد مثلاً:

✓ أوميغا 3 : تقع الرابطة المضاعفة الأولى على الكربون الثالث من جهة النهاية الميتيلية (مثل حمض ألفا اللينولينيك)

✓ أوميغا 6 فتقع الرابطة المضاعفة الأولى على الكربون السادس من جهة النهاية الميتيلية (مثل حمض اللينوليئيك)

تعد البذور الزيتية وزيوت الخضار (الزيوت النباتية الصالحة للاستهلاك التغذوي مثل زيت دوار الشمس والذرة وفول الصويا وغيرها) من مصادر حمض اللينوليئيك أما الجوز وزيت بذر الكتان فهو من المصادر الجيدة لحمض ألفا لينولينيك.

ينصح بنسبة بتقليل نسبة أوميغا 6 إلى أوميغا 3 لإعطاء نتائج إيجابية ما أمكن على الصحة

3- تسمية الحموض الدسمة:

- ✓ تحدد التسمية المبسَّطة للحموض الدسمة تبعاً لطول السلسلة وعدد الروابط المضاعفة. على سبيل المثال: 16:0 ترمز إلى حمض النخل المشبع المؤلف من 16 ذرّة كربون 16-carbon saturated palmitic acid (حيث أن الكربون رقم 1 هو كربون مجموعة الكربوكسيل).
- ✓ حمض الزيت Oleic acid 18 ذرّة كربون مع رباط واحد مضاعف يرمز بـ 18:1.
- ✓ يحدد موقع أي رباط مضاعف عبر كتابة أرقام بعد رمز دلتا Δ: مثال (حمض دسم مؤلف من 20 ذرّة كربون مع رباط مضاعف بين الكربون 9 والكربون 10 والآخر بين الكربون 12 والكربون 13 يمثل بـ $20:2\Delta^{(9,12)}$. لا
- ✓ يوجد موقع شائع للرباط المضاعف: في معظم الحموض الدسمة وحيدة عدم الاشباع يقع الرباط المضاعف بين ذرّة الكربون 9 والكربون 10 $\Delta^{(9)}$. في حين الرباط المضاعف الآخر في الحموض الدسمة متعددة عدم الاشباع هو عموماً $\Delta^{(12)}$ و $\Delta^{(15)}$.
- ✓ كل الحموض الدسمة التي توجد بشكل طبيعي تكون الروابط المضاعفة فيها بالتمثيل cis في حين تنتج الحموض الدسمة بالشكل trans من هدرجة hydrogenation زيت السمك والزيت النباتي.

يظهر في الجدول التالي بعض الحموض الدسمة التي تتواجد في الطبيعة مع بنيتها وخواصها.

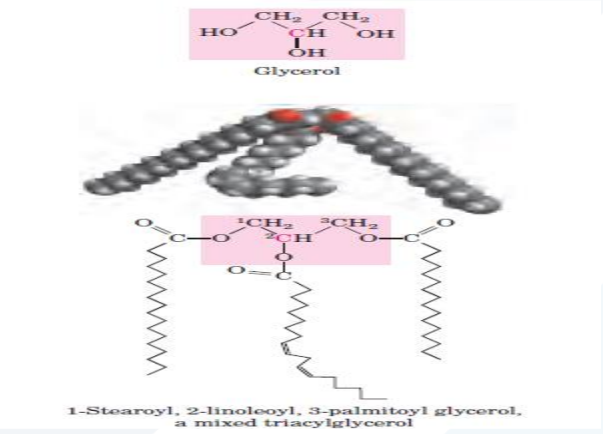
TABLE 10–1 Some Naturally Occurring Fatty Acids: Structure, Properties, and Nomenclature

Carbon skeleton	Structure*	Systematic name†	Common name (derivation)	Melting point (°C)	Solubility at 30 °C (mg/g solvent)	
					Water	Benzene
12:0	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	*n*-Dodecanoic acid	Lauric acid (Latin *laurus*, "laurel plant")	44.2	0.063	2,600
14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	*n*-Tetradecanoic acid	Myristic acid (Latin *Myristica*, nutmeg genus)	53.9	0.024	874
16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	*n*-Hexadecanoic acid	Palmitic acid (Latin *palma*, "palm tree")	63.1	0.0083	348
18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	*n*-Octadecanoic acid	Stearic acid (Greek *stear*, "hard fat")	69.6	0.0034	124
20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	*n*-Eicosanoic acid	Arachidic acid (Latin *Arachis*, legume genus)	76.5		
24:0	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	*n*-Tetracosanoic acid	Lignoceric acid (Latin *lignum*, "wood" + *cera*, "wax")	86.0		
16:1(Δ^9)	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	*cis*-9-Hexadecenoic acid	Palmitoleic acid	1–0.5		
18:1(Δ^9)	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	*cis*-9-Octadecenoic acid	Oleic acid (Latin *oleum*, "oil")	13.4		
18:2($\Delta^{9,12}$)	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	*cis*-,*cis*-9,12-Octadecadienoic acid	Linoleic acid (Greek *linon*, "flax")	1–5		
18:3($\Delta^{9,12,15}$)	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	*cis*-,*cis*-,*cis*-9,12,15-Octadecatrienoic acid	α-Linolenic acid	−11		
20:4($\Delta^{5,8,11,14}$)	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_3COOH$	*cis*-,*cis*-,*cis*-,*cis*-5,8,11,14-Icosatetraenoic acid	Arachidonic acid	−49.5		

4- ارتباط الحموض الدسمة مع الغليسيرول:

- ✓ يمكن أن ترتبط جزيئة غليسيرول واحدة مع ثلاثة حموض دسمة لتشكل جزيئة ثلاثي غليسيريد واحدة.
- ✓ تتشكل جزيئة الغليسريد عبر اتحاد مجموعة الكربوكسيل من الحمض الدسم مع مجموعة الهيدروكسيل من جزيئة الغليسيرول وتسمى هذه الرابطة بالرابطة الإسترية
- ✓ إن الغليسريدات الثلاثية التي تحتوي نفس الحمض الدسم في المواقع الثلاث كلها تدعي الغليسريدات الثلاثية البسيطة وتسمى بعد الحمض الدسم الذي تحتويه فعلى سبيل المثال:
  - الغليسريدات الثلاثية البسيطة لـ 16:0 هي تري بالميتين tripalmitin
  - الغليسريدات الثلاثية البسيطة لـ 18:0 تري ستيرين tristearin

✓ إلا أن غالبية الغليسريدات الثلاثية المتكونة طبيعياً مختلطة: حيث تحوي حمضين دسمين أو أكثر مختلفين ولتسمية هذه المركبات بشكل مُطلق يجب تحديد اسم وموقع كل حمض دسم.



5- الخواص الفيزيائية للمواد الدسمة

تتحدد الخصائص الفيزيائية للحموض الدسمة والمركبات الحاوية عليها بشكل كبير بطول ودرجة عدم الاشباع للسلسلة الهيدروكربونية.

1-الانحلالية:

- إن السلسلة الهيدروكربونية غير القطبية تسبب الانحلالية الضعيفة للحموض الدسمة في الماء وكلما زاد طول الحموض الدسمة الطويلة وقل عدد الروابط المضاعفة كلما أصبحت اقل انحلالية في الماء. إن مجموعة حمض الكربوكسيل في الحموض الدسمة قطبية (متشردة في درجة حموضة قلوية) وتفسِّر الانحلالية الضعيفة للحموض الدسمة قصيرة السلسلة في الماء عندما تكون حرة
- إن الغليسريدات الثلاثية هي جزيئات غير قطبية وكارهة للماء وغير منحلة بشكل أساسي في الماء وتمتلك الدسم وزن نوعي أقل من الماء والذي يفسر لماذا مزيج الماء مع الزيت (يمتلك طورين) حيث يطفو الزيت على الماء لأنه يمتلك وزن نوعي أقل.

2-نقطة الانصهار

تتأثر نقطة الانصهار Melting point بشكل كبير بطول ودرجة عدم الاشباع للسلسلة الهيدروكربونية.

في درجة حرارة الغرفة 25°C الحموض الدسمة المشبعة من 12:0 وحتى 24:0 تمتلك قوام شمعي، بينما تكون الحموض الدسمة غير المشبعة والتي لها نفس الطول زيتية القوام في هذه الدرجة من الحرارة، كلما زاد طول السلسلة وقل عدد الروابط المضاعفة كلما ارتفعت نقطة الانصهار كما يلاحظ من الجدول التالي:

Table 3.11. The effect of number, configuration and double bond position on melting points of fatty acids

Fatty acid		Melting point (°C)
18:0	Stearic acid	69
18:1 (tr9)	Elaidic acid	46
18:1 (2)	cis-2-Octadecenoic acid	51
18:1 (9)	Oleic acid	13.4
18:2 (9, 12)	Linoleic acid	−5
18:2 (tr9, tr12)	Linolelaidic acid	28
18:3 (9, 12, 15)	α-Linolenic acid	−11
20:0	Arachidic acid	75.4
20:4 (5,8,11,14)	Arachidonic acid	−49.5

3- الامتصاص في المجال فوق البنفسجي: تستطيع الحموض الدسمة الحاوية على رابطة مضاعفة بالوضع المقرون أن تمتص الأشعة فوق البنفسجية بطول موجة حوالي 190 نانومتر وبالتالي من الصعب تمييزها بالسبكتروفوتومتر.

6- ثلاثيات أسيل الغليسرول في الاغذية

إن الدهون Fats والزيوت Oils هي مشتقات من الحموض الدسمة fatty acids.

معظم الدهون الطبيعية مثل الموجودة في الزيوت النباتية، منتجات الألبان، الدهون الحيوانية هي مزائج معقدة من الغليسريدات الثلاثية البسيطة والمختلطة. تتواجد أحاديات وثنائيات الغليسيريد بنسبة قليلة جداً في الأغذية غير المعالجة. إلا أن تراكيزها تزداد بفعل الحلمهة خلال التخزين أو خلال عمليات تحضير الأغذية.

إن نوعية الأحماض الدسمة الداخلة في تركيب ثلاثيات الغليسيريد هو الذي يعطي كل نوع دسم صفاته المميزة، مثلاً تتعلق درجة الانصهار بطبيعة الحموض الدسمة الداخلة (أي طول السلسلة ودرجة الاشباع):

- تتكون الزيوت النباتية مثل زيت الذرّة بشكل كبير من الغليسريدات الثلاثية التي تحتوي حموض دسمة غير مشبعة ولهذا هي سائلة في درجة حرارة الغرفة.
- يحتوي زيت الزيتون على نسبة عالية من الحموض الدسمة طويلة السلسلة وحيدة عدم الإشباع (16 - 18 ذرّة كربون) والتي ينتج عنها الحالة السائلة له.

- تحتوي الزبدة على نسبة من الحموض الدسمة طويلة السلسلة المشبعة (16-18 ذرّة كربون) مما يزيد من درجة انصهارها وبالتالي هي صلبة قليلاً في درجة حرارة الغرفة.
- يحتوي السمن البقري على نسبة أكبر من الحموض الدسمة المشبعة طويلة السلسلة لذلك يكون صلباً في درجة حرارة الغرفة

تختلف كمية الدسم من غذاء لآخر كما يظهر في الجدول التالي:

Table 9 Fat content of common foods

Very high (More than 75 g/100 g edible portion)	Butter, dripping, fat spreads, lard, margarine, oils
High (25–75 g/100 g edible portion)	Almonds, Brazil nuts, cheese (hard), chocolate, hazelnuts, peanuts, walnuts
Medium (10–25 g/100 g edible portion)	Avocados, beef (medium fat), egg, herring, lamb (medium fat), mackerel, pork (medium fat), salmon, tongue
Low (2–10 g/100 g edible portion)	Beef (lean), chicken (no skin), duck (not skin), ham (lean), heart, kidney, lamb (lean), liver, pork (lean), rabbit, soybean, turkey (no skin), veal
Very low (Less than 2 g/100 g edible portion)	Beans (except soybean), bread, cod, fruit (except avocados), haddock, honey, prawns, rice, vegetables

7- القيم المرجعية من الدسم في النظام الغذائي

ينصح تبعاً لتوصيات منظمة الصحة العالمية بما يلي:

- ألا تتجاوز النسبة الكلية للمواد الدسمة 30 % من إجمالي مدخول الطاقة total energy
- ألا تتجاوز نسبة المواد الدسمة المشبعة 10% من إجمالي مدخول الطاقة
- يجب ألا تتجاوز نسبة المواد الدسمة عديدة عدم الإشباع 6-10 % من إجمالي مدخول الطاقة
- يجب ألا تتجاوز نسبة المواد الدسمة المتحولة trans fatty acids 1% من إجمالي مدخول الطاقة

8- وظائف الدسم في الجسم:

يمكن القول إن للدسم الوظائف التالية:

- ✓ جزء من أنسجة الجسم مثل الدماغ والأنسجة العصبية
- ✓ الحماية: تعمل على حماية الأعضاء الداخلية من الأذى
- ✓ العزل: يمنع تواجدها تحت الجلد من فقدان الحرارة من الجسم
- ✓ الشبع: يعمل تواجد الدسم على تثبيط حركة المعدة والإفراز المعدي وبالتالي تأخير إفراغ المعدة وتأخير إعادة الإحساس بالشبع
- ✓ ضرورية لامتصاص الفيتامينات المنحلة بالدسم.

9- هدرجة الدسم:

الأحماض الدسمة في الدسم المشبعة أكثر ثباتية من غير المشبعة كما أن الدسم السائلة أكثر توافراً في الطبيعة من الدسم المشبعة لذلك يتم تحويل الدسم السائلة صناعياً إلى الشكل الصلب عبر الهدرجة المحرضة وبوجود وسيط مناسب مثل النيكل. تعمل عملية الهدرجة على إرجاع بعض من الروابط المضاعفة إلى روابط مفردة مما يؤدي:

- تغير الصفات الفيزيائية والبنية الكيميائية للدسم مما يجعل الدسم أقسى ويرفع نقطة الانصهار
- نحصل على ما يسمى الزبدة الصناعية والسمن النباتي
- تترافق عملية الهدرجة مع تغير البنية الفراغية للأحماض الدسمة حيث تتواجد الأحماض الدسمة وحيدة وعديدة عدم الإشباع في الظروف الطبيعية بالشكل المقرون الدسمة Cis وتؤدي الهدرجة للتحول للشكل المفروق trans .

10- الدسم البنيوية في الأغشية Structural Lipids in Membranes

تشكل الفوسفوليبيدات والغليكوليبيدات معاً مع البروتينات وحدات بنائية في بنية الأغشية الخلوية وهي تتواجد بنسب مختلفة في الأغذية من منشأ حيواني ونباتي. إن الدسم التي تتواجد في الأغشية هي ثنائية الألفة amphiphilic: أي أن إحدى النهايات للجزيء محبة للماء hydrophilic (مثل جزيئة الفوسفور)

والأخرى كارهة للماء (وهي ثمالة الأسيل) hydrophobic. إن ميزة الأغشية البيولوجية هي طبقة الدسم المضاعفة، والتي تلعب دور حواجز لعبور الجزيئات القطبية والأيونات

أولاً: بنية الفوسفوليبيدات:

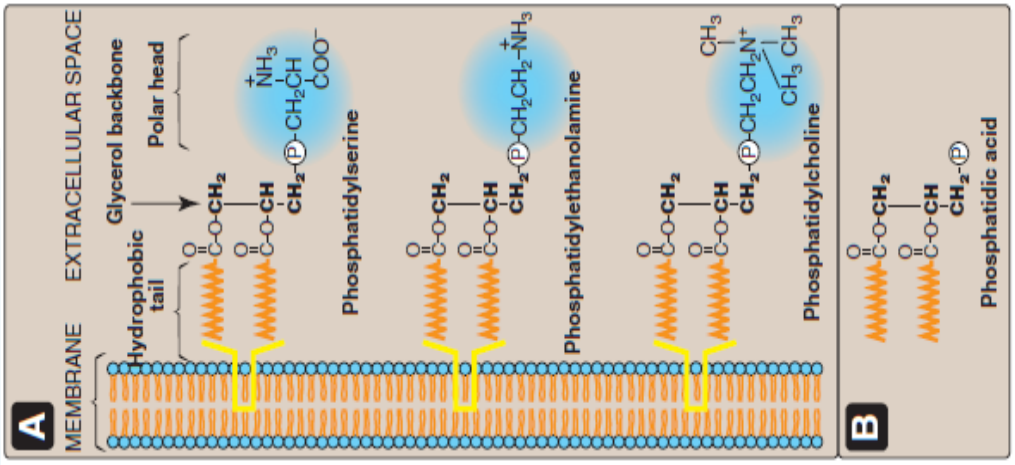
يوجد نوعين من الفوسفوليبيدات وكلا النوعين يوجد في بنية الأغشية الخلوية:

النوع الأول يحوي الغليسيرول Glycerophospholipids

النوع الثاني يحوي سفينغوزين Sphingophospholipids.,

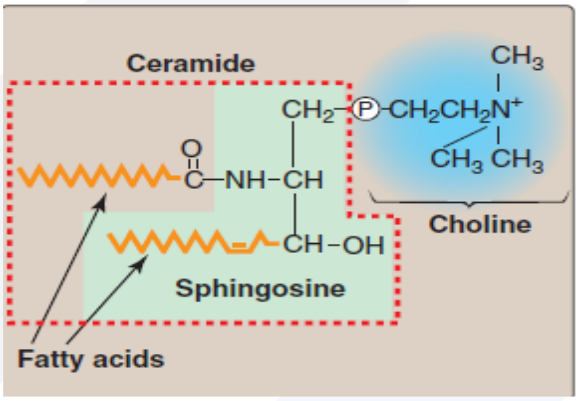
1- الغليسيروفوسفوليبيد Glycerophospholipids وهي الفوسفوليبيدات التي تحوي الغليسرول في بنيتها وهي المجموعة الرئيسية من الفوسفوليبيدات. الغليسيروفوسفوليبيد هي ليبيدات غشائية يرتبط فيها حمضين دسمين برباط استري إلى الكربون الأول والثاني لجزيئة غليسرول، وبدورها مجموعة الفوسفات (المحمولة على الكربون الثالث للغليسيرول) ترتبط مع مركب يحوي على هيدروكسيل مثل السيرين والكولين (الشكل التالي)، ويشكل هذا الجزء الرأس القطبي المحب للماء

تتشكل مركبات Plasmalogen عندما يتم استبدال الحمض الدسم في الموقع الأول من جزيئة الغليسروفوسفوليبيد بمجموعة ألكيلية غير مشبعة وبرابطة إيتيرية مع الغليسيرول (وليس رابطة إسترية) حيث تتواجد هذه الدسم الفوسفورية في النسيج العصبي وفي العضلة القلبية



2- السفينغوفوسفولبيدات Sphingophospholipids وهي تحتوي على كحول أميني طويل السلسة هو السفينغوزين sphingosine عوضاً عن الغليسيرول. يتصل حمض دسم طويل السلسلة إلى المجموعة الأمينية من السفينغوزين مشكلاً السيراميد ceramide وهو أساس بنى السفنغوفوسفو لبيدات.

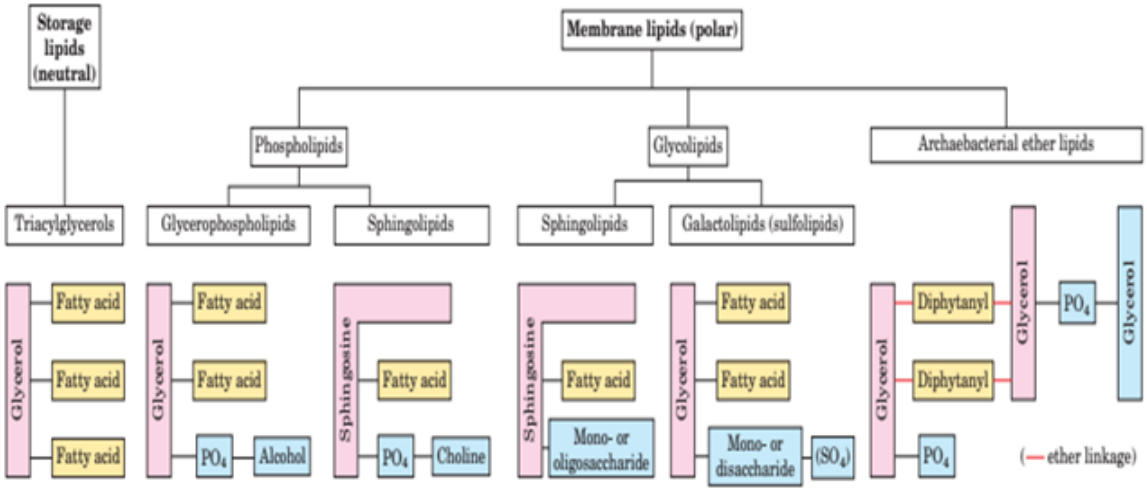
من أنواع السفينغوفوسفولبيدات نذكر السفنغوميلين التي تحتوي على فوسفوكولين أو فوسفو ايثانول أمين كمجموعات رأسية قطبية متصلة مع السيراميد. تبرز السفنغوميلين بشكل خاص في الميلين myelin الذي هو غمد غشائي يحيط ويعزل محاور بعض العصبونات



2- اللبيدات السكرية

تحتوي كما يوحي الاسم على مكونات دسمة ومكونات سكرية. على غرار السفينغوفوسفو لبيدات تحتوي على جزيئة سيراميد أي حمض دسم طويل متصل إلى كحول أميني هو السفينغوزين (إذاً السيراميد هو طليعة كلاً من السفينغولبيدات سواء كانت فوسفورية أو غليكوزيدية) . تختلف غليكوسفينغولبيد عن السفينغوميلين بأنها لا تحتوي فوسفات وأن جزءها القطبي عبارة عن وحيد سكاريد أو أوليغوسكاريد تصل مباشرة إلى السيراميد برابطة غليكوزيدية. تتواجد الغليكوسفينغولبيدات في كل مكونات الأغشية في الجسم لكن بشكل أساسي في الأنسجة العصبية.

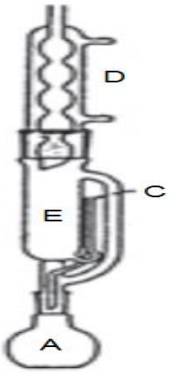
في الشكل التالي يظهر أنواع الدسم المختلفة:



11- تحديد كمية المواد الدسمة

1- طريقة سوكسيليه:

وهي الطريقة المرجعية لاستخلاص الدسم من الأغذية تتميز بدقتها العالية، لكن المشكلة الاساسية في هذه الطريقة تتمثل بالزمن الطويل والحاجة إلى كمية كبيرة من المحلات العضوية في كل عملية استخلاص بالإضافة إلى استخدام مصدر حراري. تعتمد هذه الطريقة مبدأ الاستخلاص المتكرر حيث تكاثف أبخرة المذيب العضوي في المكثف وتتساقط فوق العينة في كل مرة



2- الاستخلاص بالمحلات العضوية:

تتم باستخدام أحد المحلات العضوية أو مزيج منها مثل إيثر البترول، الهكسان, إيزوبروبانول غيرها. يتم التخلص من المحل بالتبخير

3- استخلاص الدسم بطريقة Werner Schmidt Method

تتضمن هذه الطريقة تهضم البروتينات الموجودة باستخدام حمض مركز، لاحقاً يتم استخلاص الدسم بواسطة الكحول الإيتيلي وإيتر البترول والإيتر الإيتيلي. أخيراً يتم التخلص من محلات الاستخلاص بواسطة التبخير والحصول على الدسم.

4-عزل المواد الدسمة بالتثفيل:

وهي تقنية بسيطة تعتمد على خواص المواد الدسمة المتمثلة بكون كثافة المواد الدسمة أقل بالمقارنة مع الماء بحيث تطفو على السطح في بعض المنتجات بتأثير عمليات الخض والتحريك السريعة دون الحاجة إلى استخدام الحرارة (يمكن تطبيقها لعزل دسم الحليب خاصة)

5- طريقة غيربر Gerber Method:

تعتمد هذه الطريقة على استخدام الكحول الأميلي وحمض الكبريت المركز الذي يقوم بهضم البروتين وترسيبه وبالتالي يسهل تحرر الدسم. يتم فصل الدسم بواسطة القوة الطاردة المركزية (مثفلة غيربر), وبعدها يتم قراءة النسبة المئوية للدسم على أنبوب غيربر.

12- المعالجة الحرارية وتأثيرها على الدسم:

تعتبر المواد الدسمة من أهم العوامل المسؤولة عن تدهور جودة الغذاء خلال التصنيع والتخزين يعزى ذلك إلى: قابليتها لحدوث الأكسدة وقدرتها على تعزيز أكسدة المكونات الغذائية الاخرى مثل البروتينات.

12-1- أكسدة الدسم

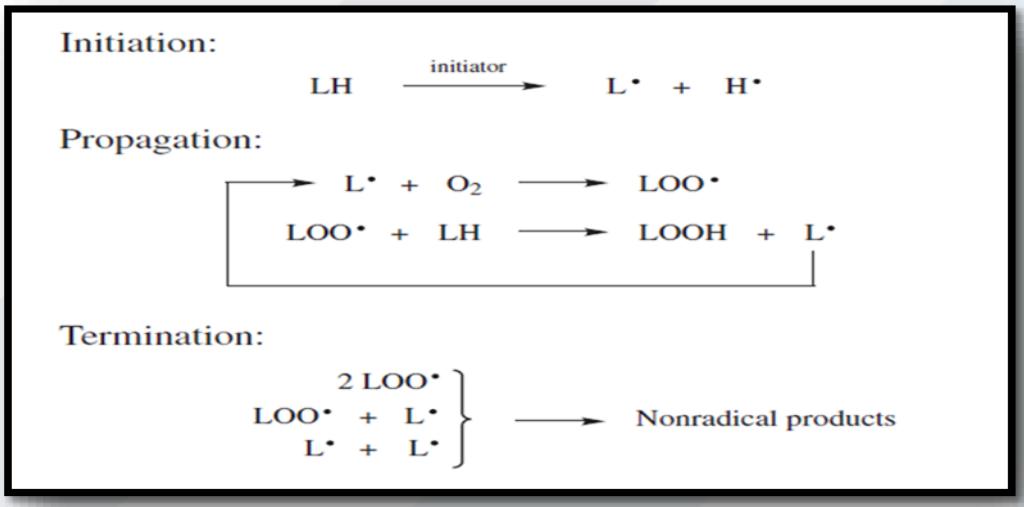
تتعرض المواد الدسمة للأكسدة التلقائية، للأكسدة المحفزة بالضوء، للأكسدة المحفزة بالحرارة، وللأكسدة المحفزة بالأنزيمات ضمن شروط مختلفة حسب كل آلية، وتعد الحموض الدسمة عديدة الإشباع من أكثر الأهداف تعرضاً لعملية الأكسدة.

تتضمن آلية الأكسدة تشكيل جذور حرة عبر تفاعل متسلسل مكون من ثلاث مراحل مبينة في الشكل التالي:

- المرحلة الأولى وهي مرحلة البدء وتشكيل الجذور الحرة
- المرحلة التالية وهي مرحلة التطاول وتسمى أيضاً بالانتشار وفيها تتشكيل المزيد من الجذور الحرة
- المرحلة الأخيرة وهي مرحلة الانتهاء حيث تتشكل نواتج مستقرة.

تعتبر فوق الأكاسيد Hydroperoxides نواتجاً للأكسدة الأولية Primary oxidation للمواد الدسمة. تترقى عملية الأكسدة الأولية عند توافر الشروط الملائمة لتشكل مجموعة من المركبات مثل الألدهيدات,

الكيتونات, الكحولات, الفحوم المشبعة, الحموض العضوية, والمركبات الطيارة حيث تعتبر جميعها نواتج للأكسدة الثانوية Secondary oxidation للمواد الدسمة. تعتبر الطرائق المعتمدة على قياس نواتج مرحلتي الأكسدة الأولية والثانوية من أكثر الطرائق المستخدمة في قياس سويات الأكسدة للدُّسم حيث يسمح قياس سويات هذه المركبات بتحديد درجة أكسدة الدّسم في المنتج الغذائي



12-2- الطرائق المستخدمة في قياس سويات الأكسدة للمواد الدسمة:

تصنف إلى:

1. **طرائق تعتمد على قياس التغييرات بالمكونات الأولية:**

تعتبر الحموض الدسمة عديدة الإشباع من أكثر الأهداف تعرضاً للأكسدة، وبالتالي فإن تتبع تغيرات التي تطرأ على مستوى تركيبها ونسبها (Fatty acid profile) يسمح بقياس مستوى الأكسدة الحاصلة. يمكن تحقيق ذلك من خلال تقانة الكروماتوغرافيا الغازية

2. **طرائق تعتمد على قياس الجذور الحرة المتشكلة:**

يتم خلالها قياس كمية الجذور الحرة المتشكلة والتي تعبر بدورها عن عملية الأكسدة الحاصلة

3- طرائق تعتمد على قياس نواتج الأكسدة الأولية:

تتضمن الأكسدة الأولية تشكيل فوق الأكاسيد Hydroperoxides كما ذكر سابقاً والتي يمكن قياس سوياتها باستخدام مشعر قرينة البيروكسيد Peroxide Value (PV). يكون معدل تشكيل فوق الأكاسيد

مرتفع خلال المرحلة الأولى فقط من عملية الأكسدة وينخفض بعدها (لذلك فإن PV تعتبر مشعراً حساساً فقط للمرحلة الأولى من الأكسدة). يعتبر مشعر قرينة البيروكسيد Peroxide Value (PV) من أكثر المشعرات استخداماً لتقييم جودة الدسم والزيوت خلال الإنتاج والتخزين.

يمكن قياس سويات PV بطرائق عديدة منها:

- قياس سويات قرينة البيروكسيد باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء
- مقياس. اليود يستدل على انتهاء العملية من اختفاء لون اليود الحر
- قياس قرينة البيروكسيد بطريقة طيفية لونية أو ما يسمى مقياس الحديد

4- طرق تقيس نواتج الأكسدة الثانوية للمواد الدسمة:

تعتبر نواتج الأكسدة الأولية غير ثابتة لأنها تتعرض لعدة تفاعلات تؤدي لتشكيل مجموعة من المركبات كالألدهيدات, الكيتونات والمركبات الطيارة. تعد هذه المركبات نواتج الأكسدة الثانوية وعبر قياس سوياتها يمكن تقدير الأكسدة الثانوية للمواد الدسمة. تقاس نواتج الأكسدة الثانوية بعدة طرق مثل:

- طريقة.حمض.التيوباربيتوريك..Thiobarbitoric.acid.(TBA):
- طريقة.بارا.أنيزيدين.p-Anisidine
- الكروماتوغرافيا.الغازية((GC):
- مقياس.التوتوكس..Totox.value:

يعبر عن مجمل عملية الأكسدة الحاصلة لمرحلتي الأكسدة الأولية والأكسدة الثانوية, ويعطى بشكل علاقة حسابية تساوي المجموع الحسابي لضعفي قرينة البيروكسيد المشعر النوعي للأكسدة الأولية و p- أنيزيدين المشعر النوعي للأكسدة الثانوية كما هو موضح في المعادلة الحسابية التالية:

$$\text{Totox value} = 2\,PV + p\text{-}An\,V$$

3-12 - تأثيرات أكسدة الدسم:

1- تأثيرات على القيمة التغذوية الغذاء: تسبب أكسدة الدسم خسارة بالحموض الدسمة المهمة (وفي مقدمتها الحموض الدسمة الأساسية)، خسارة الفيتامينات الضرورية (مثل حمض الأسكوربيك, والكاروتينات,

والتوكوفيرولات) وخسارة بالحموض الامينية الأساسية (مثل الليزين والأرجينين), وبالتالي تؤدي أكسدة الدسم إلى خسارة بالقيمة التغذوية للغذاء.

2- **تأثيرات على الخواص الحسية للغذاء:** تسبب أكسدة المواد الدسمة تأثيرات سلبية على مستوى الخواص الحسية للغذاء من لون، طعم، ورائحة مما يقلل من قبول المستهلك للغذاء.

3- **تأثيرات على الصحة:** تشير الدراسات إلى أن نواتج أكسدة المواد الدسمة تلعب دوراً مؤثراً في العديد من الأليات المرضية حيث تعزز الاستجابة الالتهابية كما تساهم في الآلية المرضية لسرطانات عديدة مثل سرطان الكبد، إضافة إلى دورها في الأمراض القلبية الوعائية وارتفاع الضغط.

4-12 - التزنخ Rancidity

يحدث التزنخ بسبب الأكسدة أو الحلمهة.

الأكسدة: تتأكسد الأطعمة الغنية بالدسم عندما تتعرض إلى أوكسجين الهواء لفترات طويلة كما أشرنا في الفقرة السابقة، يكون الطعم والرائحة غير المستساغين المترافقين مع التزنخ بسبب تحطم الحموض الدسمة غير المشبعة بعد أكسدتها والتي ينتج عنها ألدهيدات وحموض كربوكسيلية ذات سلاسل أقصر بالطول وبالتالي أكثر قابلية للتطاير وهي التي تعطي هذه الرائحة.

الحلمهة: يمكن أن ينتج التزنخ من تحرر الحموض الدسمة من ثلاثي الغليسريد كما يحدث في الحليب (بفعل الجرائيم) وقد يؤدي ذلك إلى رائحة غير مرغوبة