

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المركز الجامعي بورقلة

معهد الكيمياء الصناعية

مشروع نهاية الدراسة

لنيل دبلوم مهندس دولة

في

الكيمياء الصناعية

بعنوان

تثمين ثلاثة أنواع لزيت

ثمّار البطم

إنجاز الطالبان:

- عقون علي

- حمي الصادق

إقتراح وإشراف:

- السيد : يوسف محمد

Copie Dép.

الفهرس

01 مقدمة عامة
	- الباب الأول : دراسة بيبلو جرافية
03 الفصل -أ- تعريف نباتي
	الفصل -ب- المكونات الكيمائية للزيوت الدسمة (الدهنية)
05 ا-ب-1 الليبيدات
07 ا-ب-2 الجليسيريدات
09 ا-ب-3 الأحماض الدهنية
16 ا-ب-4 الجليسيريدات الثلاثية
17 ا-ب-5 مصادر الجليسيريدات الثلاثية (الزيوت)
18 ا-ب-6 تقسيم الزيوت و أدهون
20 ا-ب-7 الخصائص الكيمائية للزيوت و الدهون
26 ا-ب-8 المركبات غير الجليسيريدية
32 ا-ب-9 الفوسفاتيدات (الفوسفوليبيدات)
	الفصل -ج- الثوابت الفيزيائية و الكيمائية و التركيب الحمضي و الجليسردي
36 ا-ج-1 الثوابت الفيزيائية و الكيمائية لزيت البطم
39 ا-ج-2 التركيب الحمضي الدهني
40 ا-ج-3 التركيب الجليسردي
	- الباب الثاني : طرائق الدراسة و القسم العملي
	الفصل -أ- تعيين الثوابت الفيزيائية و الكيمائية
45 وصف الثمار
49 ا-أ-1 إستخلاص الزيت
54 ا-أ-2 تعيين بعض الثوابت الفيزيائية و الكيمائية
	الفصل -ب- دراسة التركيب الحمضي الدهني
59 ا-ب-1 تصين الزيت
60 ا-ب-2 الحصول على المواد اللامتصينة
60 ا-ب-3 الحصول على الأحماض الدهنية
60 ا-ب-4 تحضير أسترات الميثيل للأحماض الدهنية و استخلاصها
62 ا-ب-5 تحضير أسترات الميثيل (التحليل و القياسات)

الفصل -ج- تعيين التركيب الجليسردي

II-ج-تعيين التركيب الجليسردي

- 63 II-ج-1 طريقة التبخر المجزئ
- 64 II-ج-2 الطرائق الكروماتوغرافية
- 65 II-ج-3 الطريقة الأنزيمية (طريقة التحلل المائي الأنزيمي)
- 66 II-ج-4 طريقة Gunstone

الفصل -د- تحليل الفوسفاتيدات

- 69 II-د-1 تحليل الفوسفاتيدات

III- الباب الثالث : النتائج و المناقشة

الفصل -أ- انثوابت الفيزيائية و الكيمائية للزيت

- 72 III-أ-1 تقدير نسبة الزيت

- 74 III-أ-2 الثوابت الفيزيائية و الكيمائية

الفصل -ب- تركيب الزيوت من الأحماض الدهنية

الفصل -ج- التركيب الجليسردي

الفصل -د- تحليل الفوسفاتيدات

- 92 III-د-1 تعيين الفوسفور و الفوسفاتيدات في الزيوت

95 خاتمة عامة

الملحقات

- 96 الملحق 1- التحليل الكروماتوغرافي الغازي

- 100 الملحق 2- المركبات الكيمائية المستعملة

- 103 الملحق 3- تركيب زيت ثمرة البطم من الجليسريدات الثلاثية

- 104 الملحق 4- ملخص باللغة الفرنسية

- 106 المراجع البيبليوغرافية

مقدمة عامة

تنتشر الدهون و الزيوت في الكائنات الحية النباتية و الحيوانية بدرجات متفاوتة، و لهذه المواد أهمية كبرى، حيث يستخدمها الإنسان في التغذية و صناعة الصابون و مواد الطلاء، و معاملة المنسوجات و غيرها [1].

و يعتبر استخدام المواد الدهنية كغذاء هو الإستخدام الرئيسي للإنسان و إذا درسنا الإنتاج العالمي من المواد الدهنية خلال العشرينات الثلاثة الأخيرة فإننا نرى تضاعفا يقدر بحوالي 2.7 مرة عما كان عنه من قبل، و خاصة الزيوت النباتية التي تعتبر أحسن الزيوت الغذائية، و من أهم أسباب تضاعف هذا الإنتاج [2]:

- إستعمالها الواسع في الصناعة.
- إكتشاف الدور البيولوجي الهام لها حيث أن [3]:
- الدهون مصادر مركزة للطاقة الغذائية، إذ تكافئ الطاقة الناتجة من 1 غ منها 2.25 مرة من الطاقة الناتجة من البروتينات و الكربوهيدرات.
- هي مواد حاملة للفيتامينات الذائبة في الدهون، و ضرورية لامتصاصها و نقلها داخل الجسم.
- تعتبر مصدر للأحماض الدهنية الأساسية و الضرورية للجسم.
- تعطي الغذاء طعما مقبولا من خلال استعمالها في تحضير الأطعمة المختلفة.
- تلحق بالدهون مواد هامة كالكاروتينات المولدة لفيتامين A و الستيرويدات التي يصنع منها فيتامين د، كما تدخل في تركيب أغشية الخلايا و بعض الأعضاء الهامة كالنخاع الشوكي و المخ.
- للدهون قيمة غذائية إشباعية عالية، إذ تعوق تصريف الغذاء من المعدة للأمعاء فيبقى الغذاء فترة أطول في المعدة و الأمعاء.
- لها وظيفة وقائية، خاصة تحت الجلد، لتحافظ على درجة حرارة الجسم، و تحمي بعض أعضاء الجسم كالكلبي، و تعمل بذلك على امتصاص الصدمات.
- و حيث أن موضوع توفير الزيوت و الدهون هام للغاية من الناحية الغذائية و الإقتصادية. فقد اهتمت دول عديدة بزراعة البذور الزيتية بغرض استخلاص منها زيوت غذائية.
- أما في بلادنا فإن هذا النوع من الزراعة لم يحض بأي أهمية، حيث بلغ المقدار المستورد من المواد الدسمة خلال سنة 1992 أكثر من 300 ألف طن [4]، دون أن يكون هناك أي إنتاج محلي يقلص المقدار المستورد.
- و نظرا لما تقدم، فإن عملنا يسعى إلى دراسة التركيب الكيميائي لزيوت ثلاث أنواع من ثمار شجر البطم، و قد وقع الإختيار على هذا النوع من الثمار للأسباب التالية:
- أشجار البطم محلية متواجدة بكثرة في المناطق السهبية و الجنوبية من البلاد.

- ثمارها غير مألوفة و تستعمل تقليديا في الغذاء و التداوي، و نظرا لافتقارنا إلى معلومات كافية عن هذه الثمرة، فإننا سنقوم بالكشف عن الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للزيت المستخرج منها و كذا تركيبه من الأحماض الدهنية قصد زيادة الإهتمام بها و الإعتناء بزراعتها.

* تتضمن الدراسة استخلاص الزيت من الثمار و تحديد نسبته، تعيين بعض الثوابت و الخصائص الفيزيائية و الكيميائية، ثم تحديد تركيب الزيوت من الأحماض الدهنية و الجليسيريدات الثلاثية و أخيرا تحديد نسبة الفوسفوليبيدات في الزيوت.



1- الباب الأول : دراسة بيبلوغرافية
الفصل أ : تعريف نباتي

ينتمي نبات البطم *Pistacia atlantica* إلى عائلة البطميات ذوات الفلقتين *Anacardiaceae*، أصله من مناطق البحر الأبيض المتوسط و المناطق المعتدلة أكتشف من طرف Desfontaine سنة 1799 و هو متوزع بشكل واسع في بلدان جنوب البحر الأبيض المتوسط و بلدان الشرق الأوسط على شكل غابات صغيرة واضحة و متسعة [5].

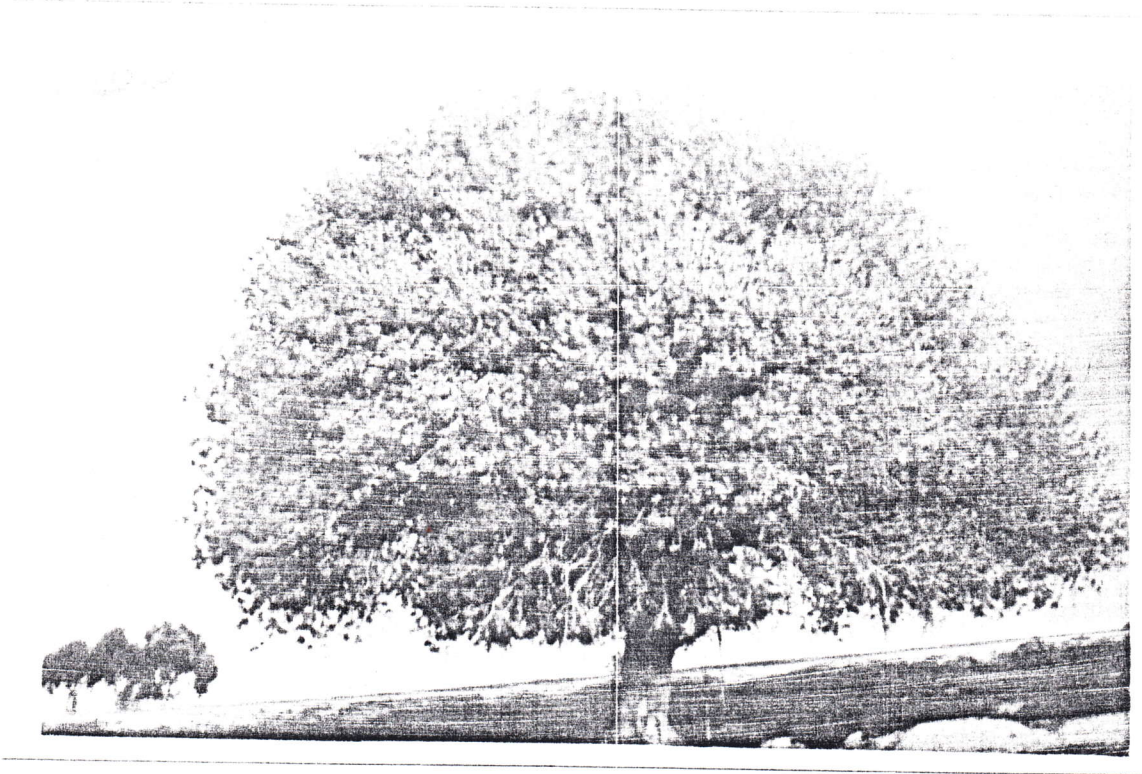
البطم عبارة عن شجرة تنمو في المناطق السهبية الجزائرية، تكون غابات صغيرة واضحة و متسعة غير كثيفة. يوجد هذا النوع من الشجر بكثرة في بلادنا و في سردينيا [6] و توجد عدة أصناف لهذا الشجر منها *Pistacia vera.L* و *Pistacia lentiscus.L*.

و من مواصفات شجرة البطم (شكل-1-):

- جذابة المنظر، شديدة، ثنائية المسكن، قد يصل إرتفاعها إلى 15-20 م و قطرها 1 م، ذروتها ضخمة دائرية، عند البلوغ تمتاز بظل جذاب، يصل عمق جذورها إلى 5-6 م.
- أوراقها تتجدد سنويا، قاسية، متناوبة و وترية التركيب، و تتركب من 7-11 وريقة لاطنة.
- أزهارها على شكل عناقيد مرتخية، أزهارها الأنثوية و الذكرية تقع على أشجار مختلفة و يتم التلقيح بواسطة الرياح.
- ثمارها ذات أنوية على حجم البزلة و هي من النوع اللحمي، تبدأ نضجها في فصل الخريف، و تزهر في فصل الربيع.

و لشجرة البطم أهمية كبرى نلخصها فيما يلي :

- تقاوم درجات الحرارة العالية (49°م في نواحي غرداية) و درجات الحرارة المنخفضة (-12°م في نواحي الجلفة).
- شجرة مقاومة للجفاف (لا يحتاج إلى مياه كثيرة).
- يستعمل الصنف *Pistacia atlantica* كزرع للصنف *Pistacia vera.L* دون أن تتأثر الشجرة من عملية الزرع.
- تحمي أشجار البطم المناطق السهبية و حتى المناطق الرطبة لكونه مقاوم للجفاف.
- يحافظ على التربة و يثبتها، و يبرد الجو.
- يستخرج من جذع شجرة البطم مادة صمغية تستعمل في صناعة الحلوى و كذا في الصناعات الصيدلانية [5].
- إحتواء ثماره على نسبة هامة من الزيت حوالي 50 % و كذا مواد بروتينية 20 % [5].



شكل -1- صورة فوتوغرافية لشجرة البطم

الفصل ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة (الدهنية)

ا-ب-1 الليبيدات :

استعملت كلمة الليبيدات منذ فترة طويلة للدلالة على مجموعة من المواد الكيميائية غير المتجانسة و ذات المميزات التالية [7]:

- تذوب بصعوبة كبيرة في الماء.
- تذوب في المذيبات العضوية مثل: الهكسان و الكلوروفورم و الإيثير...إلخ.
- تحتوي في جزيئاتها على سلاسل هيدروكربونية طويلة تتركب من حموض ذات جزيئات ضخمة حلقيّة أو لا حلقيّة.
- توجد في الأنسجة الحيوانية و النباتية، و ترتبط مع الكربوهيدرات و البروتينات و تكون الأجزاء الرئيسية في تركيب جدران الخلايا الحية و في السوائل التي تحويها.
- كما يشمل هذا التعريف مدى واسعاً من المكونات التي تحتوي على سلاسل طويلة هيدروكربونية، أو كحولية أو ألدهيدية، أو أحماض دهنية و مشتقاتها مثل: الجليسيريدات، و الاسترات و الشموع و الفوسفاتيدات، كما تدخل أيضاً مركبات أخرى ضمن هذا التعريف، كالفيتامينات القابلة للذوبان في الزيوت مثل: فيتامينات K,E,D,A و مشتقاتها و الكاروتينات و الستيرويدات و مشتقاتها من الأحماض الدهنية في صورة أستر.

تقسيم الليبيدات :

تعتبر عملية تقسيم الليبيدات صعبة نظراً لأنها:

كيميائياً : تغطي تركيبات متعددة، فمن سلاسل كربونية بسيطة، إلى أستيرويدات و دهون معقدة محبة للماء.

وظيفياً : فمن مواد مخزنة إلى هرمونات و فيتامينات.

و عموماً توجد ثلاث طرق شائعة لتقسيم الليبيدات.

التقسيم الأول :

وضع من طرف العالم Bloor و تقسم حسبه الليبيدات إلى بسيطة و مركبة و مشتقة [7].

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

الليبيدات البسيطة :

- و هي عبارة عن أسترات الأحماض الدهنية مع كحولات مختلفة و تشمل:
- * الدهون و الزيوت : هي أسترات الأحماض الدهنية مع الجليسرول.
 - * الشموع : هي أسترات للكحولات أحادية الهيدروكسيل طويلة السلسلة و الأحماض الدهنية.

الليبيدات المركبة :

- و هي عبارة عن ليبيدات بسيطة مرتبطة مع جزيئات غير ليبيدية و تشمل:
- * الفوسفوليبيدات (الفوسفاتيدات): هي أسترات تحتوي على حامض الفوسفوريك بدلا من مول واحد من الحامض الدهني مرتبطة مع قاعدة نتروجينية.
 - * الجلايكوليبيدات : تتكون أساسا من أحماض دهنية متحدة مع كربوهيدرات و محتوية على نتروجين و لكن لا تحتوي على حامض الفوسفوريك.
 - * مركبات ليبيدية أخرى : و تشمل الليبيدات الكبريتية، و الأمينوليبيدات، و يمكن ضم الليبوبروتينات إلى هذا القسم أيضا.

الليبيدات المشتقة :

- تشمل المواد الناتجة من التحلل المائي للليبيدات البسيطة و المركبة مثل:
- الأحماض الدهنية.
 - الكحولات طويلة السلسلة أو الحلقية، غير ذائبة في الماء (كالستيرولات و فيتامين A).
 - الهيدروكربونات (الكاروتينويدات).
 - الفيتامينات الذائبة في الدهن (K.E.D).

التقسيم الثاني :

- يمكن تقسيم الليبيدات إلى قسمين كبيرين و هما :
- الليبيدات القطبية : و هي التي تحتوي على مجاميع قطبية مثل :
- مجموعة الفوسفات و قاعدة عضوية في الفوسفوليبيدات.
 - مجموعة الكبريتات للسلفوليبيدات.
 - جزيء السكر في الجلايكوليبيدات.

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

الليبيدات المتعادلة : و هي التي لا تحتوي على أي مجموعة تظهر الخواص القطبية.

و يرجع الإختلاف الواضح بين القسمين من الوجهة العلمية إلى الخواص الطبيعية و التي تشمل الإختلاف في الذوبان، و الخواص الكروماتوغرافية. فتذوب الليبيدات المتعادلة بسهولة و كليا في المذيبات غير القطبية مثل: الهيدروكربون، كما تستخلص بسهولة أثناء الفصل الكروماتوغرافي بواسطة المذيبات غير القطبية عن الليبيدات القطبية.

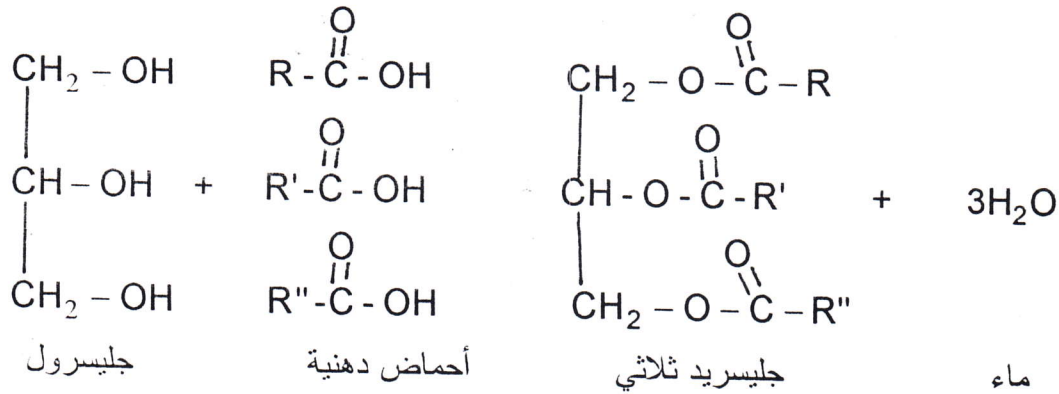
التقسيم الثالث :

يبني هذا التقسيم أساسا على نواتج التحلل المائي للمركبات الليبيدية، و يلاحظ أنه تم تقسيم الليبيدات إلى قسمين رئيسيين على أساس نوع الرابطة التي يتصل بها الحامض في الجزيء (رابطة أستر أو أميد).

- أسترات : جليسيريدات، شموع، جلايكوليبيدات، فوسفوليبيدات.
- أميدات : سفنجليبيدات، سفنجوميلين، فوسفوليبيدات نباتية.

1-ب-2 الجليسيريدات :

يطلق إسم الجليسيريدات على الأسترات التامة أو الناقصة للجليسرول و الحموض الدهنية، و يميز حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل المؤسترة، الجليسيريدات الأحادية و الثنائية و الثلاثية. و تعتبر الجليسيريدات الثلاثية المكون الرئيسي للدهون و الزيوت و تصل نسبتها من 95 % إلى 97 % في الدهون النباتية. أما المكونات المتبقية فهي عبارة عن مواد مصاحبة للدهون تعرف بالمركبات اللالجليسيريدية. تكون آلية تكون الجليسيريدات معقدة أي أنها تتم على عدة مراحل، و يمكن أن نعبر عن تفاعل تكون الجليسيريد الثلاثي بالمعادلة الإجمالية التالية:

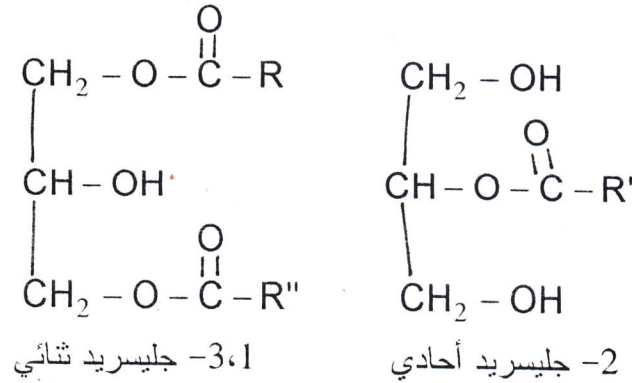
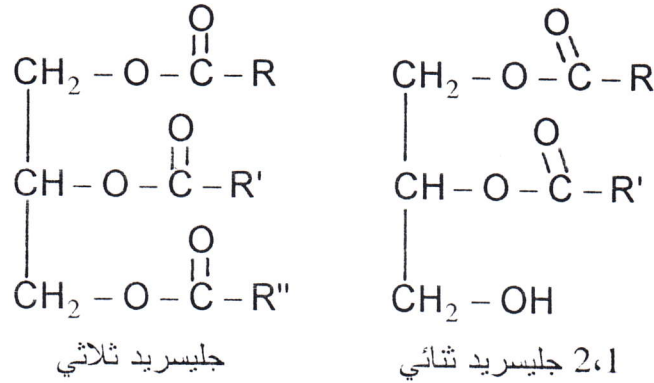


المعادلة الكيميائية لتشكل الجليسيريد الثلاثي

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

تحدد الأحماض الدهنية المتحدة مع الجليسرول كما في الشكل السابق الخواص المختلفة للمادة الدسمة، و إذا كانت الأحماض الدهنية من نوع واحد سمي الأستر جليسيريدا ثلاثيا بسيطا أما إذا اختلفت الأحماض الدهنية الداخلة في تكوين الجليسيريد سمي جليسيريدا ثلاثيا مختلطا و قد يحدث تحلل الجليسيريد الثلاثي مؤديا بذلك إلى انفرداد الأحماض الدهنية و بعض مركبات أخرى هي الجليسيريد الأحادي أو الجليسيريد الثنائي. محتوية بذلك على مجموعتي هيدروكسيل أو مجموعة هيدروكسيل واحدة كالاتي.



نواتج تحلل الجليسيريدات الثلاثية

و لا تتواجد هذه المركبات في الطبيعة و لكنها تتكون نتيجة لحدوث تحلل للزيوت، و يمكن تحضيرها صناعيا و هي مركبات هامة من الناحية الصناعية حيث تستخدم لتكوين المستحلبات لأن الجزء الحمضي يكون قابلا للذوبان في الزيت بينما مجموعة الهيدروكسيل الحرة الموجودة في الجليسيريد تكون قابلة للذوبان في الماء. و هي حالة تساعد على تثبيت المستحلب المتكون من زيت و ماء [8].

ا-ب-3 الأحماض الدهنية :

هي المكونات الرئيسية للليبيدات و الدهون، و الأحماض الدهنية المكونة للجليسيريدات الثلاثية هي في الغالب عبارة عن أحماض أليفاتية أحادية مجموعة الكربوكسيل بها سلسلة غير متفرعة و تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون، يتراوح عددها بين 14 و 18 في الزيوت الغذائية. و قد تكون الأحماض الدهنية مشبعة أو غير مشبعة، و بالنسبة للأحماض غير المشبعة تتواجد طبيعيا في الصورة Cis، و تكون الرابطة المضاعفة في صورة غير مترافقة، و عند تعرض الزيوت إلى الحرارة و الأكسدة فإنها تتحول إلى الصورة Trans و تصبح الروابط في صورة مترافقة [8].

و يمكن أن نلخص فيما يلي بعض خواص الأحماض الدهنية الطبيعية.

- تكون بصفة عامة أحادية القاعدية (إما ثنائية القاعدية فتوجد بكميات ضئيلة في الليبيدات الأخرى مثل الشموع)، و يمكن أن تتحول بالأكسدة إلى أحماض ثنائية القاعدية و لكن نسبتها تكون صغيرة.
- معظم الأحماض الدهنية تكون ذات سلسلة كربونية غير متفرعة (تسمى عادية)، أما ذات السلاسل المتفرعة فتكون نسبتها ضئيلة في الدهون (تسمى إيزوأحماض).
- تتكون نسبة كبيرة من الأحماض الدهنية من أعداد زوجية من ذرات الكربون.
- تكون الأحماض الدهنية مشبعة و غير مشبعة. غير المشبعة يمكن أن تكون أوليفينية أو أسيتيلينية و تحوي الأحماض ووظائف أخرى سيتونية أو هيدروكسيلية عند تأكسدها بالأكسجين الجوي.

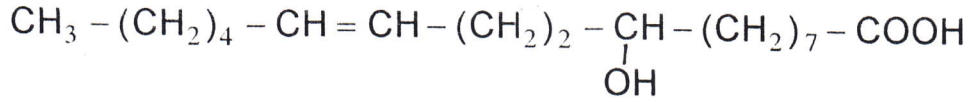
تسمية الأحماض الدهنية [7]:

تسمى كثير من الأحماض الدهنية بأسماء شائعة مثل أحماض البالمتيك و الأستياريك و الأوليك و من الصعوبة بمكان إستبدال هذه الأسماء بأسماء كيميائية و من المناسب إستخدام هذه الطريقة في تسمية الأحماض الدهنية غير معروفة التركيب الكيميائي.

التسمية النظامية :

يشترك إسم الحامض من الهيدروكربون المشبع أو غير المشبع المقابل، فيستبدل المقطع النهائي (e) في اسم الهيدروكربون بالمقطع (oïque) للحامض و على هذا يكون نهاية الحامض الدهني المشبع (anoïque)، و نهاية الحامض الدهني غير المشبع (enoïque). و ترقم ذرات الكربون ابتداء من ذرة كربون الكربوكسيل (C1).

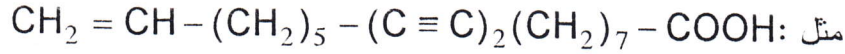
مثال :



حمض 9- هيدروكسي أوكتاديك - 12 - إين ويك

التسمية المختصرة :

و قد إنتشر حديث إستعمال رموز مختصرة للدلالة على إسم الحامض الدهني، فالرمز (C16:2) يدل على حامض دهني يحتوي على 16 ذرة كربون و رابطتين غير مشبعتين. و تعطى أرقام و حروف إضافية لتحديد مكان و نوع و تشابه الروابط غير المشبعة و أيضا النفرع من عدمه. فمثلا: سيس (C:(Cis)، ترانس (T:(Trans)، إيثيلينيك:E، أسيتيلينيك:A



C19:3 (9a, 11a, 17e)

و كذلك يستخدم الرمز (Δ) فوقه رقم للدلالة على عدم التشبع: فمثلا: 9Δ يدل على أن الحامض يحتوي على رابطة غير مشبعة بين ذرتي الكربون 9 و 10.

تقسيم الأحماض الدهنية [7]:

تنقسم الأحماض الدهنية إلى ثلاثة أقسام رئيسية تبعا لتركيبها الكيميائي كما يلي:

الأحماض الدهنية المشبعة ذات السلسلة المستقيمة :

صيغتها المجملية ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}$)، حيث n تساوي عدد ذرات الكربون من غير مجموعة الكربوكسيل.

لا تحتوي على أي رابطة زوجية، لهذا فهي مستقرة، و من أقسامها:

أحماض قصيرة السلسلة الكربونية ($\text{C}_4 \rightarrow \text{C}_{10}$): و توجد أساسا في دهن اللبن و عدد قليل من البذور

الزيتية مثل:

- حمض البيوتريك (بيتانويك) ($\text{C}_4:\text{O}$).
- حمض الكابريك (ديكانويك) ($\text{C}_{10}:\text{O}$).

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

أحماض دهنية من (C12→C18):

• حامض اللوريك (C12:0) و الميرستيك (C14:0): توجد هذه الأحماض بنوع خاص في البذور الزيتية لعائلات الميرستيكاك و اللوريكاك، فيمكن الحصول على حامض اللوريك بنسبة (80-90 %) من زيت نبات القرفة و جوز الهند بنسبة (45-50 %)، و كذلك حامض الميرستيك من زبدة جوزة الطيب بنسبة (60-75 %).

• حامض البالميتيك (C16:0): يوجد هذا الحامض بصفة خاصة في كل دهن، و يعتبر أكثر الأحماض الدهنية المشبعة إنتشارا، و أهم مصادره زيت النخيل (60-70 %).

• حامض الستياريك (C18:0): يعتبر أقل انتشارا من حامض البلمتيك لكنه يوجد في أغلب الدهون الحيوانية و النباتية.

أحماض دهنية من (C20→C40):

توجد كمكون رئيسي فقط في بعض من البذور الزيتية غير الشائعة، كما يعتبر زيت الفول السوداني أنسب مصدر الأحماض: أراشيديك (C20:0)، بهنك (C22:0)، ليجنوسيريك (C24:0) و الأحماض التي تزيد عن C24 توجد في الشموع على هيئة أسترات للكحولات ذات السلاسل الكربونية الطويلة.

الأحماض التي تحتوي على عدد فردي من ذرات الكربون : تعتبر نسبة وجود هذه الأحماض في الطبيعة نسبة ضعيفة إذا ما قورنت بالأحماض الدهنية الأخرى.
و الجدول-1- قائمة لأسماء أشهر الأحماض الدهنية المشبعة و يضم صيغها و رموزها.

الجدول -1- أهم الأحماض الدهنية المشبعة [9]

الصيغة العامة	الرمز المختصر	التسمية العادية (الشائعة)	التسمية المعقدة	عدد ذرات الكربون
HCOOH		الفورميك (النمل)	الميثانويك	1
CH ₃ COOH		الاستيك (الخل)	الايثانويك	2
C ₂ H ₅ COOH		البروبيونيك	البروبانويك	3
C ₃ H ₇ COOH	C4:0	البيوتريك (الزبدة)	البيوتانويك	4
C ₁₁ H ₂₃ COOH	La C12:0	اللوريك	الدوديكانويك	12
C ₁₃ H ₂₇ COOH	M C14:0	المرستيك	التتراديكانويك	14
C ₁₅ H ₃₁ COOH	P C16:0	البلمتيك (النخيل)	الهكساديكانويك	16
C ₁₇ H ₃₅ COOH	St C18:0	الستياريك (الشمع)	الاوكتاديكانويك	18
C ₁₉ H ₃₉ COOH	A C20:0	الاراشديك	الايكوزانويك	20
C ₂₁ H ₄₃ COOH	Be C22:0	البيهنك	الدكوزانويك	22
C ₂₃ H ₄₇ COOH	C24:0	اللغنوسريك	التتراكوزانويك	24

الأحماض الدهنية غير المشبعة ذات السلسلة المستقيمة [7]:

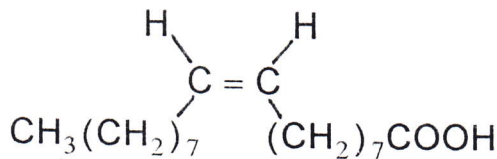
توجد أحماض كثيرة جدا تحت هذا القسم و من المناسب أن نصنفها إلى :

أحماض أحادية عدم التشبع :

جميع هذه الأحماض تحتوي على رابطة مضاعفة واحدة وذات صيغة مجملية (C_nH_{2n-1}COOH)

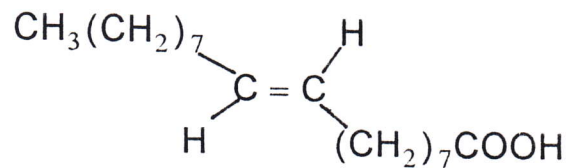
و توجد الغالبية العظمى من الروابط الزوجية في وضع مقرون (CiS) بينما نادرا ما توجد في وضع

مفروق (TRANS) مثل:



حامض أولييك (CiS)

(درجة الإنصهار 14°م)



حامض الياديك (TRANS)

(درجة الإنصهار 44°م)

الباب الأول

الفصل ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

و من أهم أحماض هذه المجموعة حامض الأوليك (C18:1) الذي يعتبر أكثرها انتشارا حيث أنه يوجد في كل الدهون مثل زيت الزيتون (75%)، دهن الحيوانات (35-40%).

الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع :

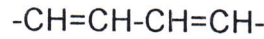
و هي التي تحتوي على أكثر من رابطة مضاعفة و من أهمها :

- اللينوليك (C18:2): و هو أكثر الأحماض عديدة عدم التشبع في الطبيعة و يمكن الحصول عليه بنسب عالية في كثير من البذور الزيتية التي تتبع قسم الزيوت نصف الجافة مثل عباد الشمس (20-70%)، و القرطم (60-80%).

- اللينولنيك (C18:3): يوجد في الزيوت النباتية القابلة للجفاف مثل زيت الكتان (60-65%). و يعتبر هذان الحمضان ضروريان للحفاظ على النمو العادي و التكاثر و نفاذية الأغشية.

و من المناسب تقسيم هذه المجموعة إلى قسمين [1]

* النظام المتبادل : و الذي تكون فيه الروابط الفردية و المزدوجة بصورة متناوبة:

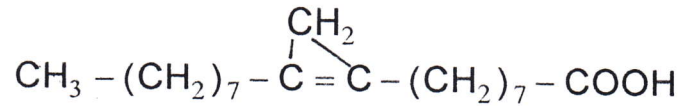


* النظام غير المتبادل : و الذي تفصل فيه مجموعة ميثيلين أو أكثر بين رابطتين مزدوجتين

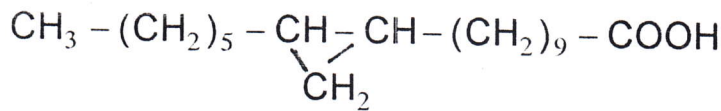


الأحماض المتفرعة و الحلقية :

و هي أقل انتشارا من سابقتها و التركيب الحلقي إما أن يكون حلقة ثلاثية مشبعة أو غير مشبعة أو حلقة خماسية غير مشبعة و من أمثلتها:



حمض ستيروكيوليك



حمض لاكتوباسيليك

يبين الجدول-2- قائمة لأسماء أشهر الأحماض الدهنية غير المشبعة و يضم صيغها و رموزها [9]

الجدول-2- أهم الأحماض الدهنية غير المشبعة [9]

الصيغة العامة	الرمز المختصر	التسمية العادية (الشائعة)	التسمية المعقدة	عدد ذرات الكربون
C ₄ H ₆ O		الكروتانويك		4
C ₁₆ H ₃₀ O ₂	P ₀	البالميتوليك	هكساديسنويك	16
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	O	الأوليك	أوكتاديسنويك	18
C ₁₈ H ₃₄ O ₂		الفاكسنويك	أوكتاديسنويك	18
C ₁₈ H ₃₂ O ₂	L	اللينوليك	أوكتاديسنويك	18
C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Ln	اللينوليك	أوكتاديكاتريدك	18
C ₂₀ H ₃₂ O ₂	A ₀	الأراشيدنويك	كوزاترانويك	20
C ₂₂ H ₄₂ O ₂	E	الإيروسيك	دوكرونويك	22

الأحماض الدهنية الأساسية :

الأحماض الدهنية الأساسية هي أحماض اللينوليك و اللينولينيك و الأراشيد ونيك و أهم المميزات و الصفات التي تحدد أساسية الحمض الدهني هي [3]:

أ- تحتوي على روابط زوجية (2 إلى 4 روابط زوجية).

ب- ضرورية لنمو الجسم الحي.

ج- لا يستطيع جسم الإنسان أو الحيوان تصنيعها أو تكوينها بكميات كافية في داخله.

د- يظهر نتيجة لعدم توفرها في الغذاء أمراض تغذوية تختفي بإضافتها للغذاء.

هـ- يجب أن تتوفر في غذاء الإنسان و بحدود حوالي 10 غ يوميا، أو بنسبة حوالي 2 % من مجموعة الطاقة اليومية المتاحة للشخص البالغ، و يحتاجها الإنسان في مرحلة النمو بمقادير أعلى مما يحتاجها الشخص البالغ.

و الدور الفيزيولوجي لهذه الأحماض إكتشف منذ 1929م بإجراء تجارب على الحيوانات (الفران البيضاء) في المخبر و ذلك باتباع نظام غذائي خالي منها.

و من بين الذين بينوا تأثير غياب هذه الأحماض الأساسية العالم (Burr) (1929) [2].

الباب الأول

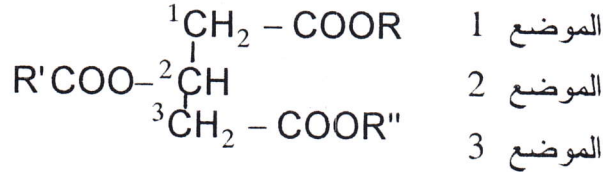
الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

الذي لاحظ مجموعة من الأعراض الناتجة عن نقص أو غياب الأحماض الدهنية الأساسية. من بينها:

- تأخر في النمو.
- تشقق على مستوى الجلد.
- مرض الكلى.
- اضطراب في عملية التكاثر.

أ-ب-4 الجليسيريدات الثلاثية :

تعتبر الجليسيريدات الثلاثية المكون الرئيسي للزيوت، وقد وجد أن الأحماض الدهنية الأكثر انتشاراً في الجليسيريدات الطبيعية هي البالميتيك و الستياريك و الأوليك و اللينولييك، و هي تدعى الأحماض اللانثائية و تتواجد الأنواع الأخرى بصفة انتقائية في جليسيريدات الزيوت المختلفة. و تحتوي الجليسيريدات الثلاثية على ثلاث وظائف أسترية، في ثلاث مواضع و ترقم تبعاً لحركة دوران عقارب الساعة.



تسمية الجليسيريدات الثلاثية [7] :

توجد طرائق و نظم متعددة لتسمية الجليسيريدات الثلاثية نذكر منها :
 • حامض كحول : تعتمد هذه التسمية على إسم الحامض و كذلك الكحول مثل :
 1-بالميتويل -2-أوليويل -3-ستيارويل، جليسرين

بمعنى :

- حامض البالميتيك يشغل الوضعية (1).
- حامض الأوليك يشغل الوضعية (2).
- حامض الستياريك يشغل الوضعية (3).

• التسمية المختصرة : يكتب فيها الجليسيريد الثلاثي على شكل رموز مختصرة للأحماض الدهنية المكونة له مثل :

الجليسيريد POST بمعنى :

- حمض البالميتيك يشغل الوضعية (1).
- حمض الأوليك يشغل الوضعية (2).
- حمض الستياريك يشغل الوضعية (3).

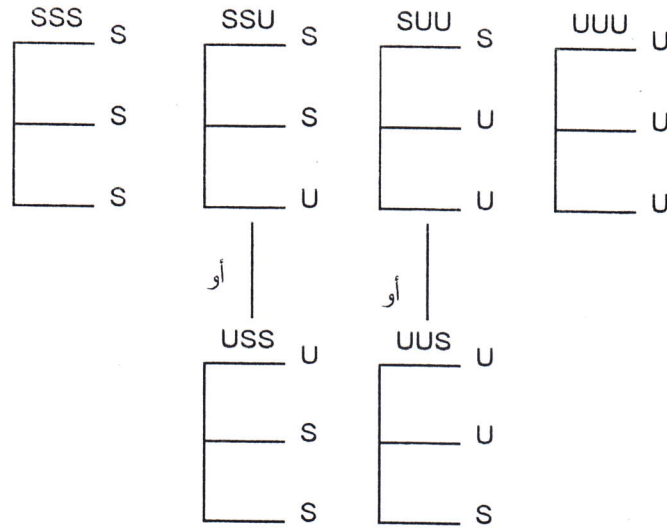
تقسيم الجليسيريدات الثلاثية [7] :

تقسم الجليسيريدات الثلاثية تبعاً لأنواع أحماضها الدهنية إلى جليسيريدات مكونة من ثلاث أحماض متشابهة أو من حمضين متشابهين و حمض مختلف أو من ثلاث أحماض مختلفة و تكون جليسيريدات النوع الثاني متناظرة أو غير متناظرة.

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

كما يمكن تقسيم الجليسيريدات الثلاثية على أساس محتواها من الأحماض الدهنية المشبعة و غير المشبعة، و هو تقسيم يؤدي إلى ظهور أربعة مجاميع من الجليسيريدات الثلاثية و هي تدعى ثلاثية التشبع SSS و ثنائية التشبع SSU أو SUU و أحادية التشبع USS أو UUS و ثلاثية اللاتشبع UUU.



التمثيل العام لمجاميع الجليسيريدات الثلاثية الأساسية

حيث :

U : تعني بقية حامض غير مشبع (unsaturated)

S : تعني بقية حامض مشبع (saturated)

أ-ب-5 مصادر الجليسيريدات الثلاثية (الزيوت) [10] :

توجد الجليسيريدات الثلاثية (الزيوت و الدهون) منتشرة في الطبيعة نظرا لضرورتها في تركيب جميع صور النباتات و الحيوانات و يمكن تقسيم هذه المصادر إلى :

• مصادر نباتية :

- النباتات الحولية : أكبر مصدر للزيت في الوقت الحاضر مثل بذرة القطن، الفول السوداني، بذرة الكتان، عباد الشمس و الذرة...

- الأشجار المعمرة : و تعتبر المصدر الثاني للزيوت النباتية و هي تحمل ثمارا زيتية مثل جوز الهند، الزيتون، النخيل...

• مصادر حيوانية :

- ناتجة من شحوم بعض الحيوانات مثل الخنازير، البقر و الغنم.

- كميات الدهن الناتجة من الألبان مثل لبن الماعز و الجاموس و غزال الرنة.

- كميات من الزيوت تنتج من البحر مثل سمك السردين و سمك الرنجة.

ا-ب-6 تقسيم الزيوت والدهون :

كانت تقسم الدهون و الزيوت على أساس رقمها اليودي إلى [10] :

- زيوت غير جافة : رقمها اليودي أقل من 90 مثل زيت الزيتون، زيت الفول السوداني.
 - زيوت نصف جافة : و يتراوح رقمها اليودي بين 90 و 130 مثل زيت بذرة القطن، زيت الذرة.
 - زيوت جافة : رقمها اليودي أكبر من 130 مثل زيت عباد الشمس، زيت بذرة الكتان.
- و قد أخفق هذا التقسيم في حصر بعض الزيوت و لهذا إستخدم تقسيم آخر يعتمد على فائدتها الصناعية [10].

• مجموعة دهن اللين : تستخرج دهون هذه المجموعة من ألبان الحيوانات و هي الوحيدة التي تحتوي على حمض البيوتيريك بكميات معقولة بالإضافة إلى الأحماض المشبعة المنخفضة الوزن الجزئي. كما أن جميع أعضاء هذه المجموعة تكون متشابهة في التركيب، و تحتوي على أحماض الأستياريك و البالمتيك و الأوليك.

• مجموعة حمض اللوريك : دهون هذه المجموعة تستخرج من بذور أنواع من النخيل كجوز الهند و نوى النخيل و تتميز بما يلي :

- تحتوي على نسبة مرتفعة من حمض اللوريك (40-50%).
- تحتوي على كميات صغيرة من الأحماض المشبعة C8, C10, C14, C16, C18.
- تحتوي على كميات صغيرة من حمضي الأوليك و اللينوليك.
- متوسط الوزن الجزئي لأحماضها الدهنية منخفض.
- درجة عدم تشبع أحماضها الدهنية منخفض عن كل الدهون الصناعية و بالتالي فإن رقمها اليودي منخفض.

• نقطة إنصهارها منخفضة نسبياً.

• الصابون الصوديومي لهذه المجموعة صلب و ثابت نحو الأكسدة، جيد الذوبان و طليق الرغوة.

• مجموعة الزيت النباتي : يحصل عليه من بذور أشجار استوائية متنوعة، و أهم أعضاء هذه المجموعة هو زيت الكاكاو و تتميز بما يلي :

- تحتوي على (50%) أو أكثر من حمض البالمتيك و الأستياريك.
- تتصهر في مدى ضيق من درجات الحرارة و هي إلى حد ما تماثل زيوت اللوريك.
- مجموعة الدهن الحيواني : تتكون هذه المجموعة من الأجسام الدهنية لبعض الحيوانات و تتصف بما يلي:

- تحتوي على نسبة عالية من حمضي البالمتيك و الأستياريك.
- تحتوي على نسبة منخفضة من الأحماض غير المشبعة.

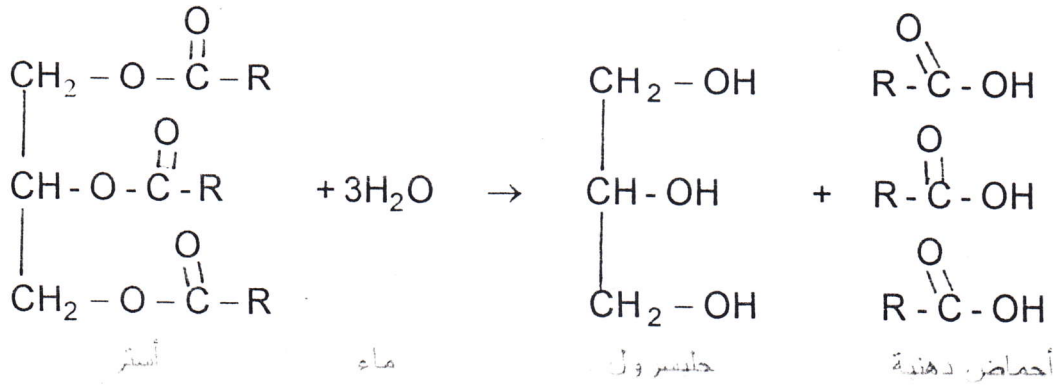
- مجموعة حمضي الأوليك و اللينوليك : و هي أكبر المجموعات و إحدى المجموعات التي توجد فيها أكثر التنوعات في الخواص و التركيب للزيوت، و تستخرج زيوت هذه المجموعة من البذور كزيت بذرة القطن، و من الأشجار كزيت الزيتون، و من بذور الأشجار كزيت الكابوك. و تتميز أعضاء هذه المجموعة بما يلي :
 - معظمها يوجد في حالة سائلة فيما عدا درجات الحرارة المنخفضة.
 - نسبة الأحماض الدهنية المشبعة تكون أقل من 20 % في أغلب الحالات.
 - الأحماض الدهنية غير المشبعة السائدة مكونة من حمضي الأوليك و اللينوليك.
- و بسبب خلوها من اللينولينيك و من الأحماض الأخرى الأكثر في عدم تشبعها فإنها تعتبر زيوت ضعيفة جدا في خاصية الجفاف، و هي أيضا زيوت غذائية ممتازة و أغلب هذه الزيوت تجد استخداما كبيرا في صناعة الصابون.
- مجموعة حمض إيروسيك : و من أهم زيوتها، زيت الخردل، زيت رافيسون، زيت بذرة اللفت و يميز هذه المجموعة إحتوائها العالي من حمض إيروسيك، و الذي تصل نسبته إلى (40-50 %)، كما يحتوي أيضا على كميات صغيرة من حمض اللينوليك و حمض إيكوسينويك.
- مجموعة حمض اللينولينيك : و من أهم أعضاء هذه المجموعة زيت بذرة الكتان، و زيت فول الصويا، و تتميز هذه المجموعة باحتوائها على نسب عالية من حمض اللينولينيك و على كمية قليلة من حمض الأوليك و حمض اللينوليك، فهي تستخدم في أغراض الطلاء و المنتجات المماثلة.
- مجموعة حمض تساهمي : يميز هذه المجموعة ما تحتويه من أحماض ذات روابط ثنائية تساهمية، مثل زيت التانج، الذي يحتوي على كمية كبيرة من حمض اليوستياريك، و هذه الزيوت تجف بسرعة أكبر من الزيوت الجافة العادية بسبب الوضع التساهمي للروابط الثنائية الموجودة في أحماضها، لذلك تستعمل بكثرة في صناعة مواد الطلاء، في حين أنها غير مناسبة في الأغراض الغذائية.
- مجموعة الزيوت البحرية : تحتوي هذه المجموعة على كل من زيوت السمك و الحيوانات الثديية البحرية مثل زيت الحوت، و تتميز بتنوع أحماضها الدهنية غير المشبعة، حيث يصل عدد الروابط الزوجية بأحماضها الدهنية إلى أكثر من ثلاث روابط.
- مجموعة حمض هيدروكسي : يعتبر زيت الخروع هو العضو الممثل لهذه المجموعة فهو الوحيد الذي يحتوي على كمية كبيرة من جليسيريدات حمض ريسينولييك و هو غير غذائي.

ا-ب-7 الخصائص الكيميائية للزيوت و الدهون :

الدهون و الأحماض العضوية هي كيميائيات عضوية لهذا فهي تخضع لتفاعلات كثيرة و تظهر أهمية بعض هذه التفاعلات عند استخدامها في تصنيع المنتجات الدهنية و سنذكر فيما يلي بعض التفاعلات المتعلقة بها [10].

التحلل و الأسترة و التفاعلات المتعلقة بها :

التحلل المائي : تتحلل الجليسيريدات الثلاثية في الزيت و الدهن تحللا مائيا تحت الظروف المناسبة لتنتج أحماضا دهنية حرة و جليسرول و هو تفاعل عكسي.



و من الناحية العملية عند تشقق الدهن نحصل على أعلى درجة من التحلل في حالة:

أ- إستخدام كمية كبيرة من الماء.

ب- تكرار سحب الصنف المائي الغني بالجليسرول لوضع بدلا منه كمية أخرى من الماء.

و تزداد سرعة التحلل المائي بالحرارة العالية و الضغط و من المواد المساعدة للتحلل نجد:

أ- الأحماض و المركبات التي تكون صابون أحماض دهنية.

ب- الأنزيمات الدهنية و تتميز بأنها تسمح بإجراء التحلل السريع عند درجات الحرارة العالية.

الأسترة : أسترة الأحماض الدهنية هي عكس التحلل و قد تجرى بكفاءة تامة بالإزالة المستمرة للماء من

منطقة التفاعل. و يحدث تفاعل الأسترة بسهولة بين الحمض الدهني و الكحول أحادي أو عديد

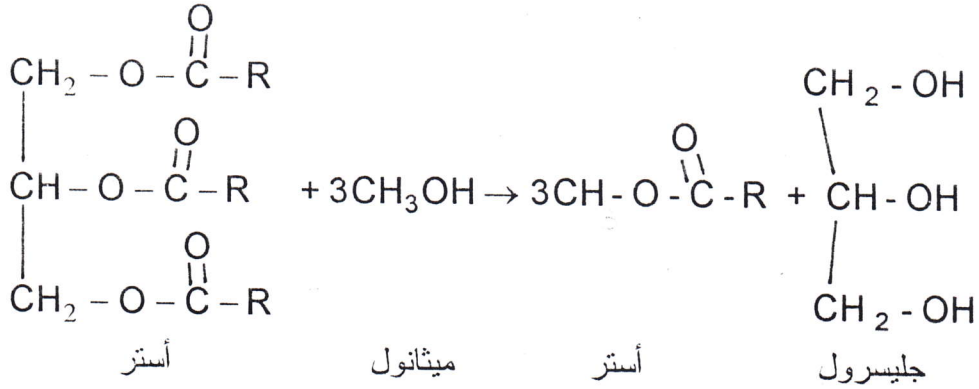
الهيدروكسيل و يساعد عملية الأسترة العديد من المواد الحمضية و القلوية و تشمل بعض المواد التي لها

تأثير في زيادة عملية التحلل.

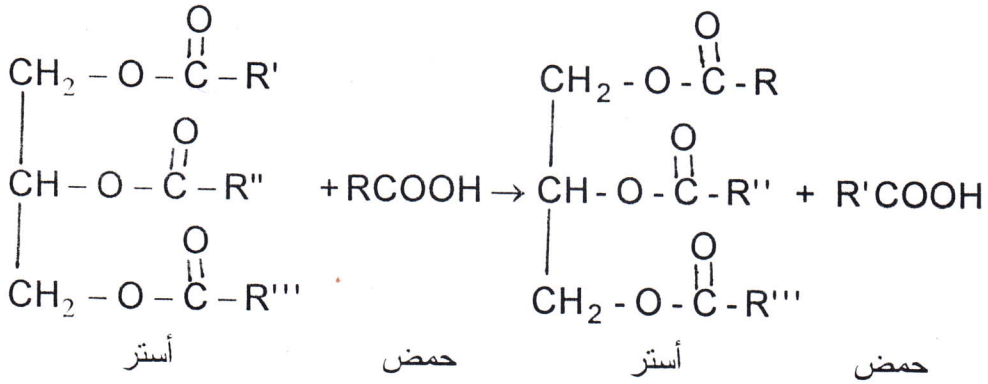
الأسترة الداخلية :

* يمكن إجراء الأسترة عن طريق التفاعل المباشر بين الكحولات المنخفضة (مثل كحول الميثيل و الإيثيل)

ليحل محل الجليسرول و في العادة وجود قلوي مساعد كما في التفاعل التالي:



* يمكن للأحماض الدهنية المنخفضة الوزن الجزيئي أن تحل محل الأحماض الدهنية المرتفعة الوزن الجزيئي في الجليسيريدات بواسطة التفاعل المناظر [1]. و هي تباديل حمض دهني حر مع آخر مرتبط برابطة أستر و يمثلها التفاعل الآتي، و هي تتم في وجود زيادة من الحمض الدهني في مخلوط التفاعل.



* تتفاعل الجليسيريدات الثلاثية مع الجليسرول في وجود حافز قلوي مساعد و ينتج خليطاً من جليسيريدات أحادية و ثنائية.

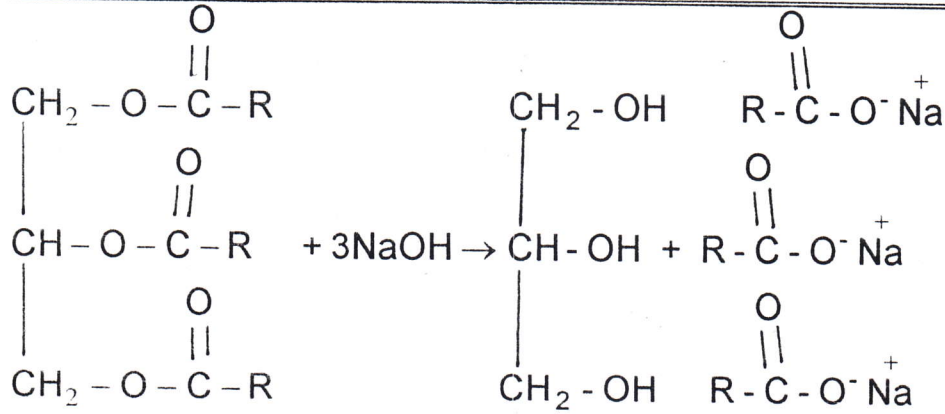
إذا كانت كمية الجليسرول المتفاعلة مع الدهن صغيرة جدا حدثت هجرة و تبادل داخلي لشق الحمض الدهني، و أدى ذلك إلى إنتاج مركب و بناء جديدين. يمكن إعادة تنظيم التركيب البنائي للجليسيريد في غياب الجليسرول و في وجود عامل مساعد دهني و في العادة قاعدة.

• التصبن القلوي :

يطلق إسم التصبن على التفاعل الذي يشمل إنفراد جزئ الدهن بواسطة قلوي إلى جليسرول و ملح أو صابون الملح القلوي.

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة



أسنر

جليسرول

و هذا التفاعل هو الأساسي في صناعة الصابون، و يمكن أيضا صناعة الصابون بتفاعل الأحماض الدهنية الحرة مع القلوي و ينطلق الماء.

و التفاعل بين الدهن أو الأحماض الدهنية و القلوي هو الأساس في تحليلين هامين و هما:

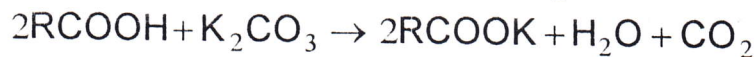
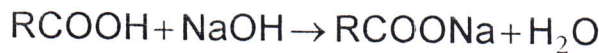
* رقم التصبن.

* رقم اليود.

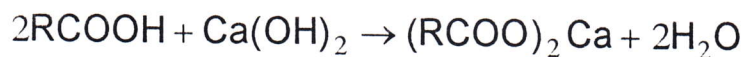
تفاعلات تشمل مجموعة الكربوكسيل :

• تكون الصابون المعدني :

* تتفاعل الأحماض الدهنية بسهولة مع إيدروكسيدات الصوديوم و البوتاسيوم و أكاسيدها و كربوناتها... إلخ و ينتج الصابون كالتالي:



* نفس الطريقة تتفاعل مركبات المعادن الأرضية القلوية المماثلة و إن كانت أقل سهولة إلى حد ما:



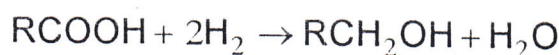
* تتفاعل الأحماض الدهنية مع المركبات المماثلة لمعادن مثل الزنك، الرصاص، الكوبالت، المانجنيز أو القصدير مازال صعبا.

الباب الأول

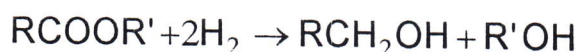
الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

الهدرجة في مجموعة الكربوكسيل : يمكن إضافة الهيدروجين إلى مجموعة الكربوكسيل لتكوين الكحولات الدهنية كما يلي:

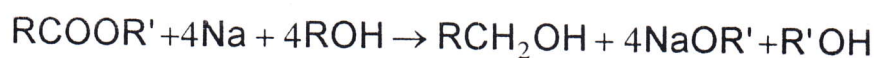
أ- تفاعل الأحماض الدهنية مع الهيدروجين تحت ضغط مرتفع و في وجود حوافز مساعدة معدنية.



ب- تفاعل الجليسيريدات أو الأسترات الأخرى مع الهيدروجين.

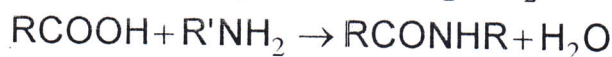
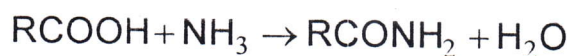


ج- إختزال أسترات الأحماض الدهنية باستخدام فلز الصوديوم لإنتاج كحول منخفض الوزن الجزيئي.

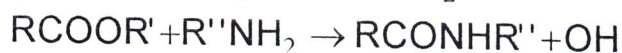
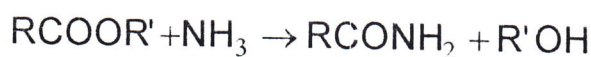


و يستخدم التفاعل الأخير على نطاق تجاري.

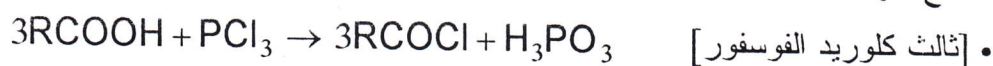
تكوين مشتقات النتروجين : تتفاعل الأحماض الدهنية بسهولة مع الأمونيا أو الأمينات عند درجات الحرارة العالية لتكوين الأميدات.



و أيضا يمكن تحضير عدة أنواع من أميدات الأحماض الدهنية عن طريق إزالة ذرة الهيدروجين من جزيء الأمونيا.



تكوين كلوريدات الأحماض : تحضر كلوريدات الأحماض بتفاعل الأحماض الدهنية مع كواشف متنوعة الشائع منها:



الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

و بالرغم من أن كلوريدات الأحماض لا تحضر بكميات كبيرة إلا أن لها أهمية كبيرة في كيمياء الزيوت والدهون لأنها تعمل كمركبات وسط لإنتاج الجليسيريدات المخلفة و الشموع و مشتقات أحماض دهنية أخرى واسعة التنوع.

تفاعلات في سلسلة الحمض الدهني : تشمل التفاعلات التي تحدث في سلسلة الأحماض الدهنية غير المشبعة إضافات عند الروابط الزوجية، كما يحدث استبدال لذرات الهيدروجين بذرات أو مجموعات أخرى في الأحماض الدهنية المشبعة، و هذه التفاعلات تحدث بسهولة في الأحماض الدهنية و الجليسيريدات و أسترات و أملاح الأحماض.

• **الهدرجة :** في وجود عامل مساعد مناسب مثل النيكل أو البلاتين أو البلاديوم يضاف غاز الهيدروجين بسهولة إلى الروابط الزوجية للأحماض الدهنية غير المشبعة و تتحول إلى الأحماض المشبعة المناظرة أو تقلل درجة عدم تشبعها، و على درجة حرارة مناسبة.

• **الهجنة :** يمكن إضافة الكلور أو البروم أو اليود، و كذلك أحادي كلوريد اليود و أحادي بروميد اليود إلى الروابط المزدوجة في الأحماض غير المشبعة.

و بالإضافة الكمية لأحادي بروميد اليود أو أحادي كلوريد اليود، تضع الأساس الهام لاختبار اليودي.

• **تكوين أسترات حامض الكبريتيك :** تتفاعل الأحماض الدهنية غير المشبعة بسهولة عند الرابطة الثنائية مع حمض الكبريتيك المركز فيحدث عند درجة الحرارة العالية.

أ- إدخال مجموعة السلفات ($-OSO_2OH$)

ب- إدخال مجموعة السلفونات ($-SO_2HO$)

و إذا وجدت مجموعات إيدروكسيل OH كما في حالة زيت الخروع أو الجليسيريدات الأحادية فإنه يسهل إدخال مجموعة السلفات لتكوين الأسترات، و بعد هذا التفاعل تجرى عملية المعادلة لاستر الكبريتيك الناتج باستخدام كربونات الصوديوم و يجري ذلك على نطاق تجاري واسع لتحضير ما يسمى بالزيوت المكبرنة لصناعة النسيج.

• **الأكسدة الكيميائية :** تتأكسد بسهولة الأحماض الدهنية غير المشبعة و أستراتها بواسطة عوامل الأكسدة الكيميائية العادية مثل حمض النتريك، حمض الكروميك، الأوزون، و برمنغنات البوتاسيوم و فوق أوكسيد الهيدروجين.

و أيضا تتأكسد و لكن بصعوبة الأحماض الدهنية المشبعة و أستراتها بواسطة عوامل الأكسدة الكيميائية و في الغالب يكون هجوم الأكسدة عشوائيا.

مثل هذه التفاعلات هامة من الناحية الصناعية و تعتبر الأساس لطرق تحليلية نافعة معينة (مثل تحديد موضع الروابط الثنائية).

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

• **الأكسدة الجوية (التزنخ) :** ينتج التزنخ عن تحلل تأكسدي أو مائي أو كيتوني و لكنه أكثر حدوث نتيجة

التحلل التأكسدي الذي يمكن أن يحدث و تزداد سرعته بتأثير الهواء و الحرارة و الرطوبة و وجود عوامل مساعدة مثل معدن النحاس و يحدث التحلل التأكسدي تلقائيا و يمكن تقسيم الأكسدة الجوية للدهون إلى

قسمين:

* إحداهما تحدث في الزيوت غير المشبعة بدرجة عالية و هذه يصحبها عملية التجمع و تفيد في تحضير الطبقات الواقية.

* أما الأخرى تحدث في الدهون غير المشبعة العادية و تؤدي إلى التزنخ و هي تسبب التلف في الزيوت و الدهون الغذائية.

ا-ب-8 المركبات غير الجليسريدية [7،8،11،12] :

تحتوي جميع الزيوت الخام على كميات صغيرة من مواد أخرى غير جليسريدية، يكون لوجود بعضها (كالفوسفاتيدات و الفيتامينات) تأثيرات إيجابية على نوعية الزيت، و يكون لوجود مواد مصاحبة أخرى (كالشموع و الجوسيبولات) تأثيرات سلبية على النوعية. و يمكن تصنيف هذه المواد و الشوائب إلى نوعين:

النوع الأول : عبارة عن مواد (موجودة دائما) توجد دوما في المواد الدسمة الطبيعية و هي تمثل الجزء اللاليسريدي، و تكون مميزة للأنسجة التي تستخلص منها الدهون، تبلغ نسبتها في الدهون النباتية من 3 إلى 4 % و تكون نسبتها أقل في دهون الحيوانات البرية، بينما ترتفع قيمة هذه النسبة أحيانا إلى بعض العشرات في حالة الحيوانات البحرية. و من أمثلة مواد هذا النوع: الشموع و الميكروزيدات و الستيرويدات و الفوسفاتيدات و السريروزيدات و الكاروتينيدات و بعض المواد المكونة الأخرى و الفحوم الهيدروجينية و المواد المسببة (المسؤولة) عن طعم و رائحة الدهون و الفيتامينات و المواد البروتينية.

أما النوع الثاني : فيضم الشوائب الميكانيكية كالتراب و بقايا بعض الأنسجة أو شوائب ناتجة عن معالجة الزيت أثناء استخلاصه بالطرائق المختلفة كالعصر و استخلاصه بالمذيبات أو التسخين أو التكرير أو شوائب تتشكل نتيجة لحفظه.

يكون تركيب الجزء اللاليسريدي أي من المواد السابقة الذكر محددًا للدهن الواحد. فبعض المواد يكون وجودها إنتقائيا في نوع من الدهن. فمثلا تتميز الدهون النباتية بأنها تحتوي فيتوستيرينات أما الدهون الحيوانية فتحتوي زأوستيرينات، أما الدهون الفطرية فتحتوي ميكوستيرينات. و تتميز الدهون النباتية بوجود مواد ملونة تكسبها ألوانا مختلفة مميزة.

يطلق على المواد التي تشكل مواد قابلة للذوبان في الماء بعد تفاعلها مع القواعد عند درجات حرارة عالية مثل الستيرينات و الفحوم الهيدروجينية الضخمة و الكحولات العالية بالمواد اللامتصينة و هي تمثل نسبة من 1 إلى 2 % في الدهون النباتية بينما لا تتجاوز هذه النسبة 0.5 % في الدهون الحيوانية، و نتطرق فيما يلي إلى عرض خواص بعض المواد الموجودة في الدهون النباتية:

الشموع :

عبارة عن أسترات لكحولات ذات جزيئات ضخمة و أحماض دهنية عادة مشبعة تنتقل للزيت عن طريق قشرة البذرة أو الورقة، تتواجد بنسبة من 0.02 إلى 0.4 % في زيت عباد الشمس و لا تتجاوز نسبة 0.002 % في زيت الصويا. تنقسم الشموع إلى صلبة و سائلة و توجد في الحالة الصلبة عند درجات الحرارة العادية و هي سهلى الذوبان في الزيت و الكحول و الإيثر و غير قابلة للذوبان في الماء.

الستيرينات أو الستيروولات :

تحتوي الزيوت الطبيعية دوما الستيروولات، و هي عبارة عن كحولات عطرية تنقسم إلى ثلاثة أنواع:

- فيتوستريذات موجودة في الدهون النباتية.

- زأوسترينات موجودة في الدهون الحيوانية.

- ميكوسترينات موجودة في الفطريات و الخميرات.

تتراوح نسبة وجودها بين 0.03 و 1.7 % و تبلغ (0.15-0.35 %) في زيت عباد الشمس مثلا.

تعرف 10 مركبات من الستيروولات في الدهون النباتية من أهمها سيتوسترين (C₂₉H₄₈O) و

ستيغماسترين (C₂₉H₄₈O) و يعتمد تركيبها على نوع البذرة و طريقة استخلاص زيتها و هي مواد أولية

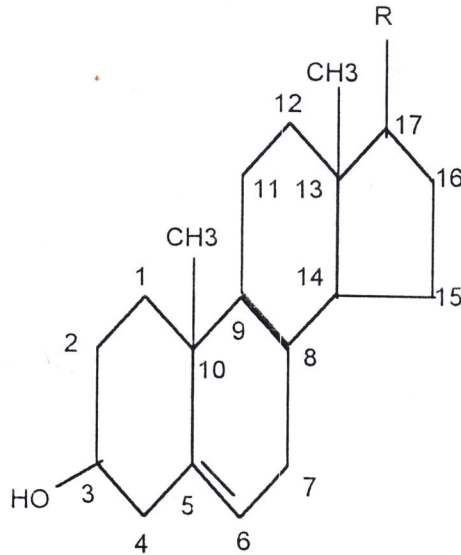
لتكوين الفيتامينات (الفيتامين D).

تذوب الستيروولات في الكحول و الايثر الايثيلي و ايثير البترول و تبلغ درجة انصهارها بين 100 و

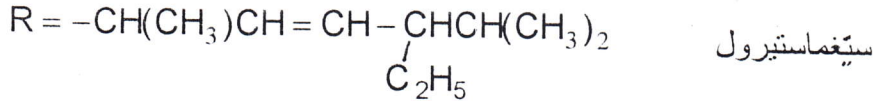
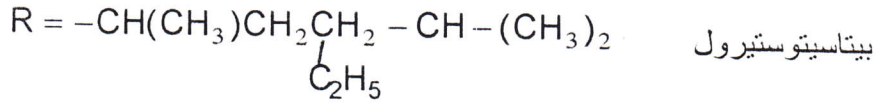
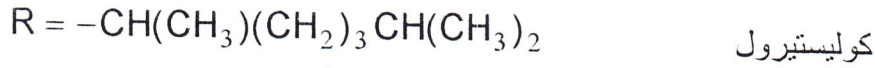
200 درجة مئوية، و هي تتبلر بسهولة و يمكن معرفة طبيعة الزيت من شكل بلوراتها. و نظرا لثباتها و

كيفية وجودها فإن تحليلها يصلح كمؤشر للكشف عن غش الزيوت المختلفة و يمكن تمثيل التركيب العام

للستيروولات بالشكل التالي:



التركيب الكيميائي العام للستيروولات



المواد الملونة :

تكون الأنسجة النباتية عموماً ملونة، و لذا فإن الدهون النباتية تكون غنية بالمواد الملونة التالية:
- الكلوروفيل، الكاروتين، الكسانتوفيل، الجوسيبول و المواد المشتقة منها، و تزداد نسبتها في الدهون عند استخلاصها عند درجات حرارة عالية.

تتلون الدهون بألوان مختلفة فمثلاً يأخذ زيت عباد الشمس اللون الأصفر الذهبي، و يكون زيت الصويا أو الذرة أصفراً مخضراً و زيت الكولزا أخضراً قاتماً، و زيت القطن من اللون الأحمر إلى اللون الداكن. يمكن أن تتواجد عدة مواد ملونة في الزيت في آن واحد، و تتميز المواد الملونة بقابليتها للتفكك تحت تأثير الضوء و أشعة الشمس و الأكسجين و الكلور.

- الكلوروفيلات : عبارة عن مزيج من مادتين كلوروفيل a $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ و كلوروفيل b $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$.
- الكاروتينويدات : يعتبر الكاروتين ($C_{40}H_{56}$) من أكثرها الكاروتينات انتشاراً.
- الجوسيبول : عبارة عن مادة سامة ملونة ذات صيغة مجملة ($C_{30}H_{30}O_8$).

المواد البروتينية :

تتواجد في الزيوت الدهنية النباتية بكميات ضئيلة لا تتجاوز (0.1-0.5 %) و هي لا تذوب في الدهون و لكنها تكون مركبات جزئية مع الفوسفاتيدات و ينتج عنها محاليل غروية.

تصنف المواد البروتينية كيميائياً إلى نوعين:

- بسيطة : بروتينات مثل ألبومينات و غلوبولينات و بروتلامينات.
- معقدة : بروتينات مثل ليوبروتيدات و نيكلوبروتيدات و غلوكوبروتيدات و فوسفوبروتيدات و خروموبروتيدات.

و نظرا لتعدد المجموعات الوظيفية للمواد البروتينية فإنها تتفاعل و المواد الأخرى المتواجدة بالدهون كما يمكن أن تزال من الدهون عند إضافة الماء لها و ترسبها مع الفوسفاتيدات و ذلك لكونها تمتص الماء بسهولة.

الكربوهيدرات :

توجد في الدهون بكميات ضئيلة، و هي توجد في حالة غروية نتيجة تكون معقدات منها مع الفوسفاتيدات و المواد البروتينية.

الفيتامينات :

يطلق إسم فيتامينات على مواد عضوية لها دور هام في حياة الإنسان و هي تنقسم إلى قسمين أحدهما قابل للذوبان في الماء و الآخر قابل للذوبان في الدهون. يطلق على هذه الأخيرة لبيوفيتامينات و هي فيتامينات (E, K, D, A) و هي تتواجد في الدهون الطبيعية.

فيتامين E هو فيتامين الخصوبة أو التكاثر يوجد بنسبة قليلة في الدهون النباتية، و هو يمثل مجموعة فيتامينات يطلق عليها اسم توكوفيرولات و هي عبارة عن كحولات حلوية ذات جزيئات ضخمة توجد منها في الدهون أربع أنواع هي ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) و يعتبر النوع α توكفيرول ($C_{29}H_{50}O_2$) الأكثر نشاطا و فعالية. تكون التوكفيرولات أستررات مع الأحماض الدهنية و حمض الفوسفوريك و أحماض أخرى. تبلغ نسبة تواجدها في زيت عباد الشمس 0.07 % و هي مواد مساعدة على مقاومة تأكسد الدهون و يكون النوعان δ و γ أكبر نشاط في مقاومة التأكسد.

تنزع التوكفيرولات من الدهون أثناء عملية التكرير نتيجة امتزازها من طرف الفوسفاتيدات و المواد الأخرى. كما أنها تفقد فعاليتها نتيجة تصبن الدهون، و تتأثر بالإشعاعات فوق البنفسجية أما الضوء المرئي فلا يؤثر عليها.

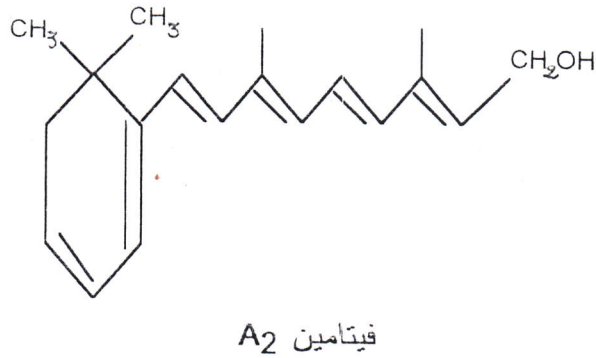
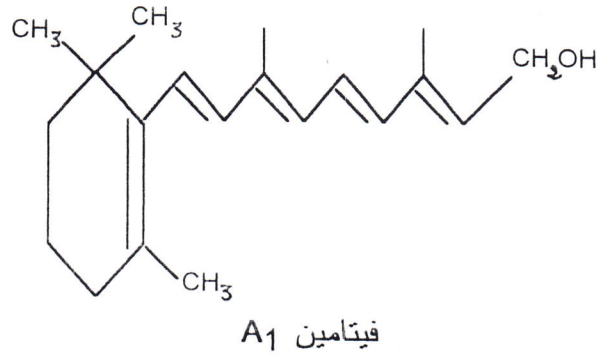
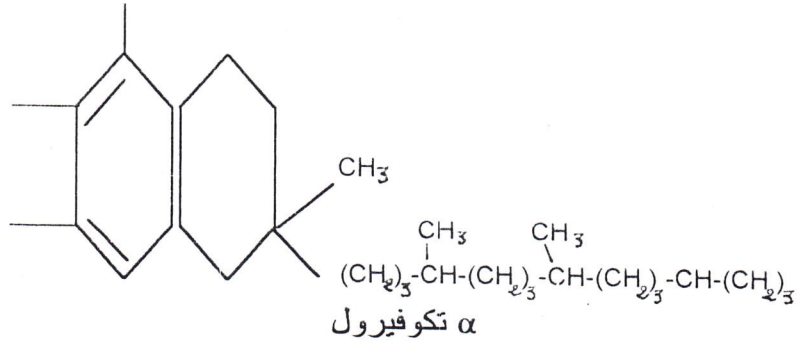
- فيتامين A عبارة عن كحول غير مشبع (ريتينول) صيغته المجملة ($C_{20}H_{30}O$) و هو فيتامين النمو يتكون في الجسم الحي من الكاروتين و يعرف منه 16 إيزوميرا و هو يتأكسد بسهولة و بذلك يفقد نشاطه.

- فيتامين D مقاوم للكساح (لا يوجد في الزيوت الدسمة النباتية).

- فيتامين K توجد كمية قليلة منه في زيوت عباد الشمس و الكتان، و يتواجد بكمية أكبر في الطماطم و

بذور القمح، و هو يقاوم النزيف الدموي، توجد عدة أنواع منها K_1, K_2, K_3 .

و فيما يلي نقدم الصيغ الكيميائية لثلاث أنواع من الفيتامينات.



الصيغ الكيميائية لثلاث أنواع من الفيتامينات

الفحوم الهيدروجينية :

توجد الفحوم الهيدروجينية بكمية قليلة فمثلا سكفالين ($C_{30}H_{50}$) مركب غير مشبع يتواجد في زيت عباد الشمس بنسبة 0.012 % و في زيت القطن بـ 0.008 % و في زيت الصويا 0.012 % أما غروزين ($C_{18}H_{34}$) فيوجد في زيتي القطن و الأرز.

المواد المسؤولة عن طعم و رائحة الدهون :

يتميز كل دهن بطعم و رائحة مميزة عند استخلاصه مباشرة من بذرتة و يمكن أن يتغير الطعم و الرائحة بعد تخزينه لأن قابلية استقبال الدهون للمواد المتطايرة كبيرة أو نتيجة تشكل مواد متطايرة نتيجة الأكسدة.

و من المواد التي تؤثر على رائحة الدهون نذكر أسترات بعض الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة الكربونية، و بعض الأحماض الدهنية الحرة، كما كشف عن وجود فحوم هيدروجينية ترينات و ميثيل سريتونات تسبب الرائحة المميزة لبعض الدهون القديمة أو الجديدة الفاسدة.

أ-ب-9 الفوسفاتيدات (الفوسفوليبيدات) :

الفوسفوليبيدات لبيدات معقدة توجد في بعض المواد الدسمة و الدهون النباتية و الحيوانية مصاحبة للجليسريدات بكميات ضئيلة، و هي ذات تركيب معقد تعتمد كميتها على طبيعة الأنسجة التي تستخلص منها المواد الدسمة و كذا طريقة استخلاصها منها كما هو موضح الجدولين 3- و 4-:

للفوسفوليبيدات عدد من الوظائف البيولوجية الهامة: كيمياء الأغذية [13].

- كعناصر تركيبية أساسية في الخلايا الحية.
- كمركبات وسطية في عمليات نقل و امتصاص و أيض الأحماض الدهنية.
- كشكل من أشكال خزن الأحماض الدهنية و الفوسفات.
- كمكونات أساسية في الأكسدة البيولوجية.
- كمركبات وسطية في نقل و استغلال أيونات الصوديوم و البوتاسيوم.
- تشترك في عملية تخثر الدم.

تكون الفوسفوليبيدات شغوفة بالماء و لذلك يمكن عزلها عن الدهن بإضافة كمية من الماء إلى الزيت، حيث تفقد قدرتها على الذوبان في الزيت و تكون راسبا يظهر في البداية على شكل مادة متخثرة يمكن أن تحدث لها عملية تحلل مائي. كما تتميز الفوسفاتيدات بقابليتها للذوبان في بعض المذيبات العضوية كالبنزين و الإيثر و الكحول و غيرها، أما الأسيون و الإلكتروليتات فهي مذيبات لمعظم الفوسفاتيدات. تتميز الفوسفاتيدات بخواص مترددة السيوك (Amphiphique) هي خاصة بقطبيتها و تشكيلها لبنى مستقرة متكونة من طبقتين أو أكثر نتيجة قابليتها للذوبان في المذيبات المختلفة. تستغل الخواص السابقة في عدة تطبيقات صناعية فهي تستخدم مادة مساعدة على تكوين المستحلبات أو امتصاص الرطوبة أو مضادة للأكسدة. كما تستعمل بكثرة في الصناعات الغذائية كإنتاج الخبز و الشكولاتة و العجائن و الأجبان و صناعة المرجرين و السمن. كما تضاف منتوجات بعض الصناعات النفطية كالمواد البلاستيكية و المطاط و في صناعة الجلود و الحبر و الأقمشة و غيرها [12].

الجدول-3- النسبة المئوية للفوسفاتيدات في زيوت عباد الشمس و القطن و الكتان حسب طريقة الإستخلاص [12] (محسوبة انطلاقا من أستارو أوليو لستين)

الزيت	طريقة الإستخلاص		
	مذيبات	العصر (لوبي)	العصر (ضغط)
عباد الشمس	1.15-0.90	1.01-0.70	0.70-0.52
القطن	1.76-1.21	1.84-1.43	1.63-1.06
الصويا	3.90-3.0	3.50-2.06	1.58-1.07
الكتان	1.80-1.0	0.87-0.46	0.50-0.19

الجدول-4- النسبة المئوية للفوسفاتيدات الموجودة في الزيوت النباتية [8]

الزيت	نسبة الفوسفاتيدات %	على صورة فوسفور جزء في المليون
فول الصويا	3.2-1.1	940-311
الذرة	2-1	-
القمح	2-0.08	-
بذرة القطن	0.9-0.7	-
الأرز	0.5	-
الكتان	0.3	-
الفول السوداني	0.4-0.3	190-95
السمسم	0.1	-
اللفت	0.1	-
زيت عباد الشمس	0.9-0.5	280-160

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

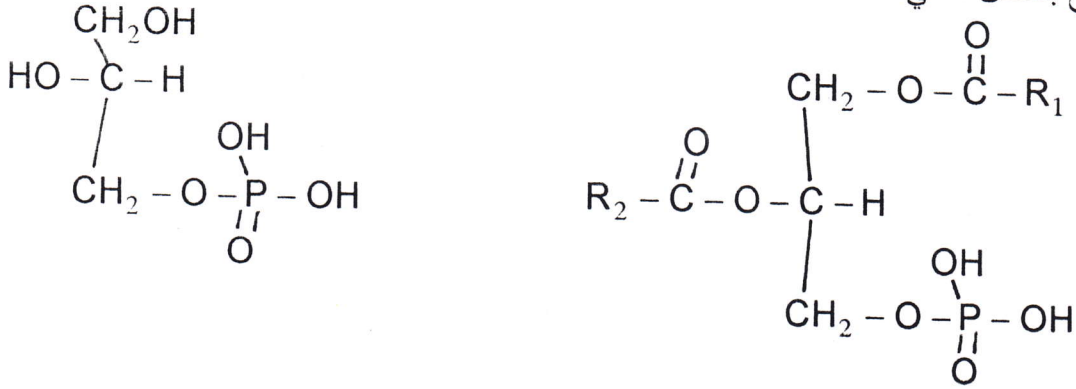
تصنف الفوسفاتيدات بعدة طرائق منها إنقسامها إلى قسمين هما الفوسفاتيدات الأستيرية و الفوسفاتيدات الأستالية.

يضم القسم الأول الفوسفاتيدات الأستيرية عدة مواد نذكر منها الأحماض الفوسفاتيدية و الليسيتينات و السيفالينات و الفوسفوسرينات و الجليسر و فوسفواينوزيدات و الفوسفوسفنجوزيدات أما القسم الثاني فيضم الدهون دهنية عالية مثل أستالفوسفاتيد [12].

كما يمكن تصنيفها إلى ثلاثة أقسام [11] فهي فوسفوليبيدات و فوسفوسفنجوزيدات و فوسفواينوزيدات. تعتبر الفوسفوليبيدات المكون الأساسي للزيوت الدسمة النباتية بالإضافة إلى الإسفنجوزيدات.

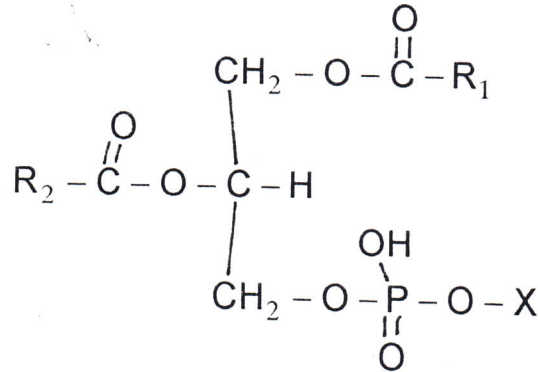
الفوسفوليبيدات عبارة عن مشتقات لجليسر و-3- فوسفوريل، تتم أسترة الهيدروكسجين 1 و 2 بحامضين دهنيين متشابهين أو مختلفين، كما تتم أسترة بقية حامض الفوسفوريك بكحول أمين أو كحول متعدد كما

يوضح بالشكل التالي:



حامض جليسر و-3- فوسفوريك

حامض فوسفاتيديك



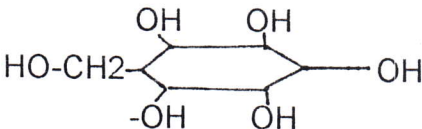
الصيغة المفصلة العامة للفوسفوليبيدات

الباب الأول

الفصل -ب- المكونات الكيميائية للزيوت الدسمة

يلاحظ أنه يوجد في جميع جزيئات الفوسفوليبيدات نهاية قطبية و نهايتين غير قطبيتين عبارة عن سلسلتين كربونيتين، و هو ما يسبب ظهور الخواص الأمفيبية amphiphique في هذه المركبات. و يضم الجدول-5- أسماء و بنية النهاية القطبية لأهم الفوسفوليبيدات و هي تختلف كما هو مبين عن بعضها البعض بشكل و قطبية و أبعاد المجموعة X للنهية القطبية حيث تمثل كل مجموعة بدورها عدة مركبات مختلفة في تركيب النهايتين اللاقطبيتين يكون بأحدها نهاية حامض مشبع و الأخرى حامض غير مشبع تتراوح عدد ذراتها عموما بين 14 و 22 ذرة كربون.

الجدول-5- أسماء و رموز أهم الفوسفوليبيدات مع توضيح المكون الكحولي للمجموعة X

الرمز	المكون الكحولي للمجموعة X	الفوسفوليبيد
PE	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	فوسفاتديل إيثانول أمين (سيفالين)
PC	$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	فوسفاتديل كولين (الليسينين)
PS	$\text{HOCH}_2\text{-CHNH}_2\text{COOH}$	فوسفاتديل سرين
PI		فوسفاتديل إينوزيتول
PA		حامض فوسفاتديك

الفصل ج- الثوابت الفيزيائية و الكيميائية و التركيب الحمضي و الجليسردي

1-ج-1 الثوابت الفيزيائية و الكيميائية لزيت البطم :

تتعلق هذه العوامل بالخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الدهنية بصفة عامة و يعبر عنها بأرقام (مقادير) متعلقة بالتركيب الحمضي للدهن، و بالكتل الجزيئية للحموض و كذا وجود أو غياب مجموعات وظيفية معينة و عن كميتها، كما أنها تعطي معلومات كمية خاصة بقابلية إستعمالات الدهون في مختلف المجالات و لذا فإنها تسمى عوامل تحديد البنية و النوعية للدهون و الأحماض الدهنية. إن تعيين الثوابت الفيزيائية و الكيميائية للزيوت تعطي تنبؤات عن بنيتها فمثلا حساب رقم التصبن للزيت يمكن التنبؤ من خلاله عن قيمة الكتلة الجزيئية المتوسطة للجليسردي الثلاثي، و كذا الكتلة الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية التي تحويها الزيوت و يعطي كذلك معلومات عن طول السلسلة الكربونية للأحماض الدهنية. و للرقم اليودي أهمية كبرى في تحديد تركيب و نوعية المواد الدهنية لأنه يحدد متوسط درجة لاتشبع الأحماض الدهنية الذي يتعلق بوجود نوع معين من الأحماض و هذا يمكن من الكشف عن قابليتها للجفاف و استعمالها في صناعة الطلاء. أما رقم الحامض فيقدر نسبة الأحماض الدهنية الحرة.

الوزن النوعي (الكثافة النوعية d_{20}^{20}):

يعرف بأنه النسبة بين وزن حجم معين من الزيت عند درجة حرارة معينة إلى نفس الحجم من الماء المقطر عند نفس درجة الحرارة و يجب أن تكون المادة الدهنية في الحالة السائلة و بمعرفة قيمة الكثافة يمكن تقدير ما يلي [10]:

- درجة نقاوة الزيت.
- حساب وزن الزيت في الأوعية معروفة الحجم.
- كما تتناسب قيمة الكثافة.
- طرديا مع كمية الأحماض الدهنية غير المشبعة و الهيدروكسيلية.
- عكسيا مع الوزن الجزيئي للأحماض الدهنية.
- عكسيا مع درجة الحرارة.

معامل الإنكسار (n_D^{20}) [1]:

يعتبر قياس معامل الإنكسار الضوئي من الإختبارات الهامة و السريعة في تصنيف الزيوت غير معروفة المصدر، و يقيس درجة انكسار الضوء عند انتقاله من الهواء للمرور داخل الزيت. و يمكن تلخيص العلاقة بين الإنكسار الضوئي و تركيب الأحماض الدهنية و الجليسريدات كالآتي:

- معامل الإنكسار الضوئي للجليسريدات البسيطة أعلى من مثيلاتها من الأحماض الدهنية.

- معامل الإنكسار الضوئي للجليسريدات المختلطة يقارب مثيلاتها من مخلوط الجليسرديات البسيطة.
- معامل الإنكسار الضوئي للجليسريدات الأحادية أعلى من معامل الإنكسار لمثيلاتها من الجليسرديات الثلاثية البسيطة.

يزداد معامل إنكسار الزيوت و الدهون و الأحماض الدهنية عند [10]:

- زيادة الأحماض التساهمية الموجودة بالعينة.
- زيادة الكثافة النوعية للمادة الدهنية.
- إنخفاض درجة الحرارة.
- زيادة طول سلاسل الكربون.
- زيادة الرقم اليودي أي زيادة عدد الروابط الزوجية.

رقم الحامض [14] :

يقدر هذا الرقم الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في الزيت الناتجة عن تحلل الجليسرديات، و يعطى هذا التقدير بصفة عامة دليلا على صلاحية الزيوت للأكل و مدى قابليتها للتخزين.

رقم التصين [14] :

يعطي رقم التصين دلالة على :

- متوسط الأوزان الجزيئية للجليسرديات نظرا للعلاقة العكسية الموجودة بين وزن الأحماض الدهنية و كمية القاعدة اللازم لتصبينها.
- السلسلة الكربونية للأحماض الدهنية : حيث يتناسب طردا مع كمية الأحماض الدهنية و عكسا مع طول السلسلة.

الرقم اليودي [14] :

- يعطي دلالة على مقدار عدم التشبع للدهون و الزيوت التي لا تحتوي على نظام غير مشبع متبادل.
- كما توجد علاقة بين الرقم اليودي و درجة الإنصهار نظرا لكون :
- الدهون التي تحتوي على كمية قليلة من الأحماض غير المشبعة (الرقم اليودي منخفض) تكون صلبة عند درجة الحرارة العادية.
- الزيوت التي تحتوي على كمية كبيرة من الأحماض غير المشبعة (الرقم اليودي مرتفع) تكون سائلة عند درجة الحرارة العادية.
- كما يعتبر الرقم اليودي وسيلة إرشادية لتتبع عملية الهدرجة.

ملاحظة :

لا يمكن معرفة كيفية توزيع الروابط الزوجية بين الأحماض الدهنية غير المشبعة إنطلاقاً من الرقم اليودي. و فيما يخص زيت ثمرة البطم فإن البحوث المنشورة حول تعيين العوامل الفيزيائية و الكيميائية لزيت الثمرة قليلة جداً إلا أنه إستطعنا أن نحصل على نتائج تحصل عليها الباحث CA Marco Poulos سنة 1964 بجزر اليونان [15] و التي نجتمعها في الجدول-6-.

الجدول-6- بعض العوامل الفيزيائية و الكيميائية لزيت ثمرة البطم

أدنى	متوسط	أقصى	العوامل الفيزيائية الكيميائية
1.4613	1.4622	1.4631	معامل الإنكسار η^{20}
2.1	9.7	17.3	نسبة الأحماض الدهنية الحرة
193.3	(193.4)	193.5	رقم التصبن I.S
85.5	87.2	88.9	الرقم اليودي I.I
0.70	0.79	0.88	نسبة المواد غير المتصينة

1-ج-2 التركيب الحمضي الدهني :

إن دراسة تركيب زيت ثمرة البطم من الأحماض الدهنية لم يحظ بأهمية كبيرة مثل باقي الزيوت و ربما يرجع ذلك لعدم تواجده بكثرة في بلدان العالم و مع ذلك فقد استطعنا أن نجتمع بعض النتائج المنشورة من قبل بعض الباحثين نذكر منهم A.Daneshard و Y.Aynehchi [16] اللذان حددوا نوع الأحماض الدهنية للزيت سنة 1980 بايران، و كذلك الباحث C.A.Marco Poulos [15] الذي تمكن من تعيين التركيب الحمضي لزيت ثمار البطم بجزر اليونان سنة 1964. كما استطاع D.Rvickery أن يحدد نسبة الأحماض الدهنية لزيت ثمرة البطم في أستراليا سنة 1979 [17].

يضم الجدول-7 النتائج المحصل عليها للتركيب الكيميائي من الأحماض الدهنية لزيت ثمار البطم مع نوعين آخرين من الثمار من نفس عائلة البطم و هما Pistacia Lentiscus و Pistacia vera.L من أصل هندي و Pistacia vera.L من آسيا.

الجدول-7- تركيب زيت ثمار البطم من الأحماض الدهنية

[15]	[18] Pistacia vera.L	[18] Pistacia vera.L	[18] Pistacia Lentiscus	[17]	إيران		المرجع
					البذرة	اللب	
	الهند	آسيا					الحمض الدهني
-	-	-	-	0.30	0.01	0.07	C14:0
-	8.2	19	2.70	21.0	24.50	12.48	C16:0
-	-	-	-	1.40	6.80	1.53	C16:1
-	1.6	-	13	1.80	2.20	2.50	C18:0
53.7	69.6	60	53.0	41.1	54.79	57.0	C18:1
24.2	20	21	7.0	31.4	11.30	25.80	C18:2
-	-	-	-	2.9	0.40	0.50	C18:3
21.9	9.80	19.0	40	23.10	26.71	15.05	أحماض دهنية مشبعة
77.9	89.6	81	60	76.8	73.29	84.83	أحماض دهنية غير مشبعة
2.21	3.48	2.85	7.57	1.30	4.84	2.20	النسبة O/L

ا-ج-3 التركيب الجليسردي [19] :

تعتمد خواص الزيوت الطبيعية أو الإصطناعية على تركيب الجليسرديات بجانب مكوناتها من الأحماض الدهنية، و لذا فإننا لا نكتفي بمعرفة مكونات الزيوت من الأحماض الدهنية بل يجب معرفة توزيعها في جزيئات الجليسردي الثلاثي و تظهر أهمية ذلك في المثال التالي: زبدة الكلكاو و الدهون الحيوانية الغنية بحمض الستياريك 35 % لها نفس تركيب الأحماض الدهنية و لكنها تختلف في خواصها الفيزيائية نتيجة للاختلاف في تركيب جليسردياتها أي اختلاف توزيع الأحماض الدهنية في الجليسرديات. و من المعروف أن أغلب الزيوت الدهنية الطبيعية تحتوي على الأقل من 3 إلى 5 أحماض دهنية كمكونات دائمة تسمى مكونات غير انتقائية فهي توجد في جميع الدهون و هي الأحماض التالية: البالميتيك، الستياريك، الأوليك و الينوليك، كما تحتوي الدهون على أحماض توجد بصفة انتقائية مثل حمض أورسيك أو اللوريك، و لتسهيل دراسة الأحماض الدهنية المكونة من جليسرديات يجب أخذ النقاط التالية في الإعتبار:

- تهمل المكونات الضئيلة.

- توضع الجليسرديات الثلاثية في أقسام بحيث يحتوي كل قسم مركبات ترتبط ارتباطا وثيقا بتركيبها و عادة تقسم الجليسرديات إلى أربعة أقسام تعتمد على عدد مجاميع الأسيل المشبعة (S) و غير المشبعة (U) في الجليسردي الثلاثي و هي:

S₃ و تعني ثلاثي التشبع

S₂U و تعني ثنائي التشبع

SU₂ و تعني أحادية التشبع

U₃ و تعني ثلاثي اللاتشبع

التوزيع النوعي للأحماض الدهنية في الجليسرديات الثلاثية للزيوت النباتية :

نهج الباحثون عند دراسة موضوع بنية الجليسرديات طريقتين، الأول طريق دراسة الإصطناع الحيوي لجزيئات الجليسردي الثلاثي، و الثاني بالإعتماد على التركيب الكمي للجليسرديات الطبيعية. تبين أن توزيع الأحماض الدهنية في الأمكنة الثلاثة لجزيء الجليسردي يكون توزعا نوعيا. و لذلك إقترحت عدة نظريات و قواعد حول هذا الموضوع، سنتطرق إلى بعضها حسب الطريق الثاني المشار إليه و الذي نتوصل منه إلى البنية الجليسرديدية للزيت النباتي إنطلاقا من معرفة نوعية و كمية الأحماض الدهنية المكونة لها و فيما يلي نقدم بعض النظريات و القواعد:

نظرية الحمض الموحد the mono acid theory :

تفترض هذه النظرية أن الزيوت الطبيعية تتكون كلية من جليسرديات ثلاثية بسيطة تحتوي كل منها على نوع واحد من الأحماض الدهنية، و لذلك فإن نسبة الوزن الكلي لأي نوع من هذا الجليسردي البسيط سوف

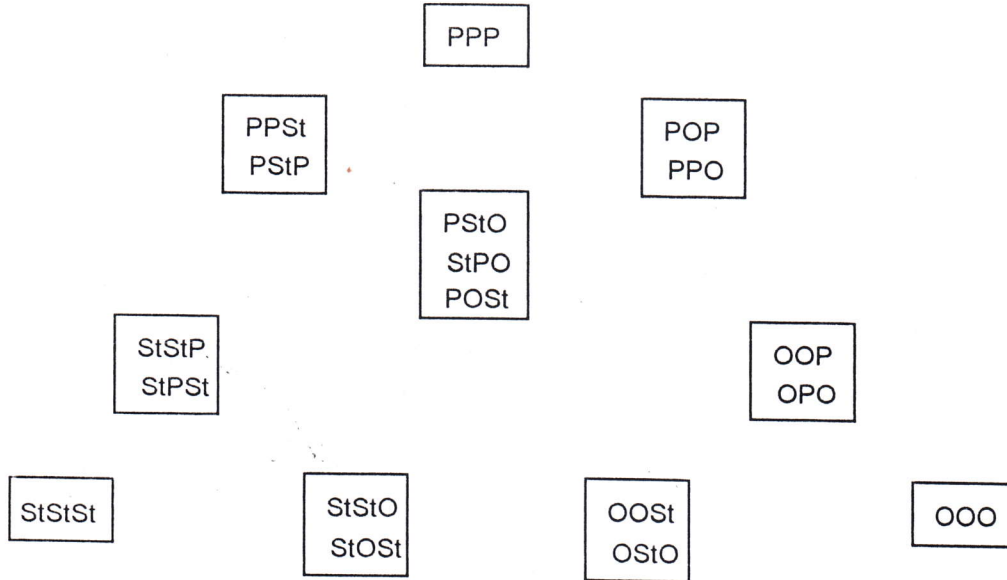
الباب الأول

الفصل -ج- الثوابت الفيزيائية و الكيميائية و التركيب الحمضي و الجليسردي

تكون هي نفس نسبة نوع الحمض المكون له في الزيت الكلي. فحسب Cheuvreuil تكون الدهون الطبيعية أسترات جليسرديية لأحماض البالميتيك و الستياريك و الأولييك، و يعتقد أنها توجد على صورة جليسرديات ثلاثية بسيطة (أي جزيء جليسردي يحتوي على نوع واحد من الأحماض) مثل بالميتين ثلاثي و ستيارين ثلاثي و أوليين ثلاثي.

قاعدة التوزيع العشوائي Random distribution :

إفترض Berthelot أن الدهون مكونة إلى درجة كبيرة من جليسرديات ثلاثية مختلطة الأحماض الدهنية، و قد تأكد هذا الرأي عندما عزلت عدة أنواع من الجليسرديات الثلاثية مختلطة الأحماض من بعض الزيوت الطبيعية لقد أظهر عدة باحثين من بينهم Hilditch و رفقائه أن الأحماض الدهنية تتوزع عشوائيا بين مجاميع الهيدروكسيل لكل جزيئات الجليسرول و أنه من السهولة حساب كمية أي جليسردي ثلاثي من كميات مكوناته من الأحماض الدهنية بطريقة إحصائية. فإذا كان الجليسردي يحتوي على ثلاثة أحماض أساسية و هي أولييك (O)، ستياريك (St) و البلمتيك (P) فإننا نحصل على 18 جليسرديا كما في الشكل التالي:



شكل-2- الجليسرديات الثلاثية المتشكلة من أحماض الستياريك و البلمتيك و الأولييك

- بينت النتائج التجريبية أنه لا يمكن قبول هذه الطريقة في جميع الحالات نظرا للملاحظتين التاليتين:
- تختلف نسب الجليسرديات المشبعة (S₃) عما تتبأت به قاعدة التوزيع العشوائي.
 - أظهر التحليل الأنزيمي باستعمال الليياز أن نوع و نسب الأحماض المرتبطة بذرة الكربون في المكان-2 من الجليسرول تختلف عن نسبتها في الزيت الكلي.

و بالرغم من ذلك فإن الزيوت النباتية عالية عدم التشبع و أيضا لبعض الدهون الحيوانية تقترب من التوزيع العشوائي (عندما تهمل المتشابهات).

قاعدة التوزيع العشوائي المحدود (المحصور) Restricted Random Distribution:

حصرت هذه القاعدة مبدأ التوزيع العشوائي في نطاق محدود من الأحماض و ذلك بعد القيام ببحوث تجريبية عديدة، فمثلا عدل Kartha قاعدة التوزيع العشوائي بطريقة تكون فيها نسبة الجليسرديات الثلاثية التشبع S_3 محدودة أي لا تتجاوز قيمة معينة و تكون أقل من النسبة المحسوبة بطريقة التوزيع العشوائي، و تتوزع الأحماض بطريقة عشوائية لتكوين جليسرديات من النوع S_2U و SU_2 و U_3 مما ينتج عنه تغيير في نسبتها بالمقارنة مع الطريقة السابقة.

قاعدة التوزيع المتوازن (العادل) Even Distribution :

أقترحت هذه القاعدة بواسطة كل من Collin و Hilditch من نتائج الأعمال التجريبية التي تمت بمختبر Hilditch و هي تبين كيفية توزيع الأحماض الدهنية بين جليسرديات الزيت الطبيعي، و يمكن التعبير عن هذه النظرية بصورة مبسطة كالآتي:

الأحماض الدهنية التي توجد بنسبة تصل إلى حوالي 35 % من مجموع الأحماض فإنها توجد مرة واحدة على الأقل في أغلب الجليسرديات الثلاثية، و إذا وجدت بنسبة تتراوح ما بين 35 و 65 % فإنها سوف توجد مرة أو مرتين في الجليسرديات الثلاثية، و إذا وجدت بنسبة أعلى من 65 % فإنها توجد على هيئة جليسرديات ثلاثية بسيطة (أي أن الجليسرديد من هذا النوع سوف تكون أماكنه الثلاثة محتلة بهذا الحمض).

قواعد التوزيع المكاني (الموضعي) :

وضعت قواعد للتوزيع المكاني للأحماض الدهنية في الجليسرديات الثلاثية من عدة باحثين من بينهم Vander Wall, Coleman, Fulton, Gunstone, Youngs، و هي تعتمد على النظريات و القواعد السابقة و تمكن من حساب البنية الجليسرديدية و فيما يلي نص هذه القواعد.

قاعدة Vander Wall and Coleman-Fulton :

وضعت هذه القاعدة بصفة مستقلة من طرف نفس الباحثين (1960) Vander Wall و Coleman و (1961) Fulton كطريقة لحساب التركيب الجليسردي للزيوت الطبيعية و ذلك من النتائج التي تم الحصول عليها بطريقة التحلل المائي بواسطة أنزيم الليباز، و تفترض هذه القاعدة أن الأحماض الدهنية الموجودة في الجليسرديات الأحادية الناتجة بالتحلل المائي بأنزيم الليباز تمثل الأحماض الدهنية المحتلة

للمكان-2 في الجليسيريد الثلاثي المكون للزيت الأصلي، أما الأحماض الباقية فإنها توزع بطريقة عشوائية على المكانين 1 و 3.

قاعدة Youngs :

ذكر Youngs سنة 1959 أن طالما أن نسب أنواع الجليسيريدات الأربعة، SUU, SUS, SSS, UUU، قد وجدت قريبة من المتوقع بالتوزيع العشوائي للأحماض، فإن عملية الإصطناع يجب أن تكون أساسا عشوائية، و لكن عملية التحلل المائي بأنزيم الليباز بينت أن التوزيع المكاني في الجليسيريدات ليس عشوائيا و على ذلك فقد خلص إلى أنه لا بد أن تكون قد حدثت عملية إعادة ترتيب داخل جزء الجليسيريد و ذكر أن عملية الأسترة تسير بنظام 1,2,3 أو 1,3,2 و بعد ذلك تتم عملية إعادة الترتيب بعد أسترة حامضين أو ثلاثة. و من النتائج التي حصل عليها فقد إستنتج أن أغلب النتائج المقنعة التي يمكن الحصول عليها إذا إعتبر أن الأسترة تسير بالنظام 1,2,3 و أن إعادة الترتيب تحدث عند طور الجليسيريد الثنائي و اقترح أن الصورة 1:2 ثنائي جليسيريد هي صورة مفضلة أما الصورة الأخرى فهي مستبعدة عن طريق عملية إعادة الترتيب.

قاعدة Gunstone :

قام Gunstone سنة 1962 بتطوير و توضيح قاعدة التوزيع المكاني في بعض الزيوت النباتية و ذلك من ملاحظة أن الجليسيريدات الأحادية الناتجة بواسطة التحلل المائي للزيوت بأنزيم الليباز تحتوي معظمها على أحماض دهنية من النوع C18 غير مشبعة و على هذا الأساس إفترض أنه عند تكوين مثل هذه الزيوت النباتية فإن الأمكنة-2 تفضل الأسترة بواسطة الأحماض الدهنية غير المشبعة C18 و بعد ذلك فرض ثلاث إمكانيات للأسترة هي:

- 1- الأحماض الدهنية الباقية توزع كلها على المكانين 1,3.
 - 2- الأحماض غير المشبعة C18 الباقية فإنها توزع على الأماكن الفارغة الباقية من المكانين 3 أو 1.
 - 3- يفضل أحد المكانين الأوليين (3 أو 1) الأسترة مع أحماض أخرى غير الأحماض غير المشبعة C18 بينما باقي الأحماض تكمل عملية الأسترة الهيدروكسيلات الأولية التي مازالت فارغة.
- و ذكر Gunstone بأنه لا يمكن التفريق بين كل من المكانين 3 أو 1 ذلك بإعطائهما نفس النتائج الحسابية و التي تتفق مع نتائج Hilditch صاحب قاعدة التوزيع العادل و لكن بالنظر إلى التحدث بمصطلح الجليسيريدات المتشابهة فإن الإمكانيتين 2 و 3 كلاهما تتبأ بغياب (عدم وجود) الصنفين SSU و USU و لذلك فإن الأصناف الأربعة الأساسية للجليسيريدات تكون فقط كالآتي: SSS, SUS, SUU, UUU

قاعدة Volpen Hein and Matson :

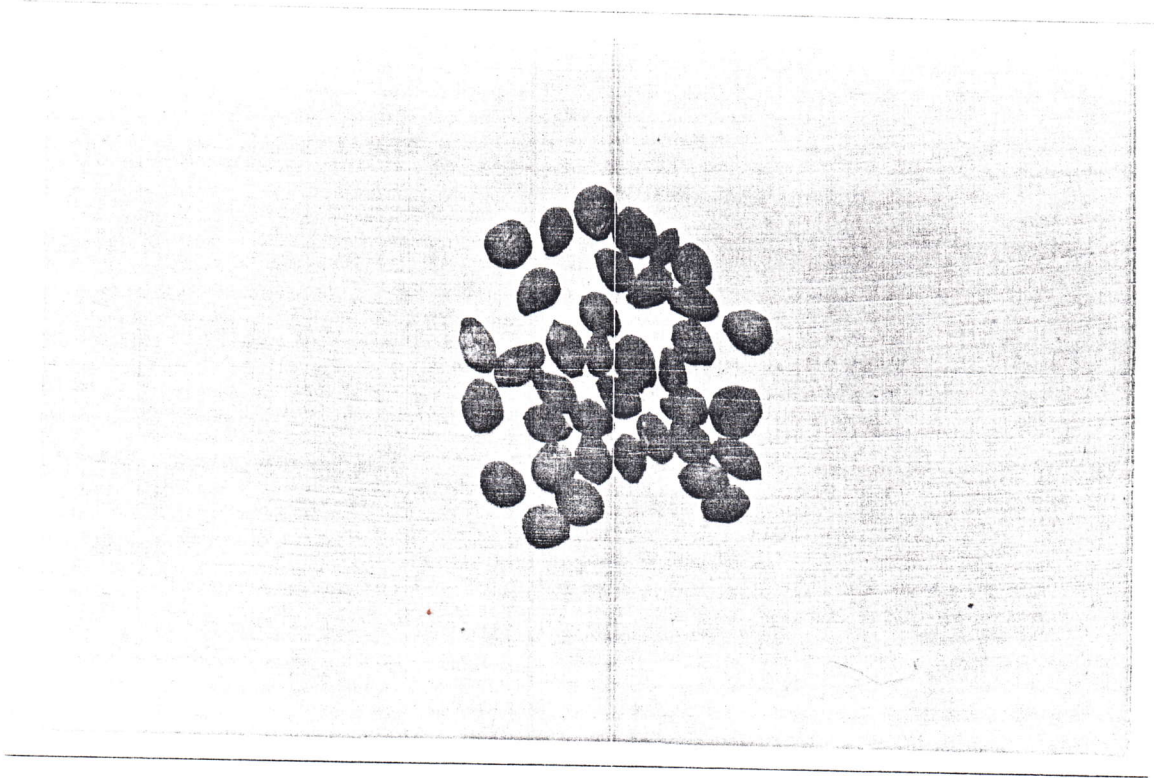
درس هذان الباحثان توزيع الأحماض الدهنية في المكان الأولي (3 أو 1) و المكان الثانوي (-2) في 28 نباتا باستخدام طريقة التحلل المائي بأنزيم الليباز، فوجد أن حامضي البلمتيك و الستياريك و الأحماض ذات السلاسل الطويلة التي تفوق 18 كربونا تحدث لها عملية أسترة غالبا عند الأماكن الأولية 3 أو 1 و تبين أن أحماض الأولييك و اللينولييك و اللينولينيك لها توزيع عام مشترك بحيث أن كل حامض من هذه الأحماض الثلاثة تتوزع تقريبا عشوائيا بين أماكن الجليسردي الثلاثي التي لم تحتل بواسطة الأحماض البلمتيك و الستياريك و الأحماض الأخرى التي طول سلسلتها أكبر من C18. و تحسب نسبة تفضيل الحامض للمكان-2 من المعادلة التالية:

$$100 \times \frac{\text{نسبة الحامض في المكان-2}}{\text{نسبة الحامض في كل الزيت}} = \text{نسبة التفضيل RP}$$

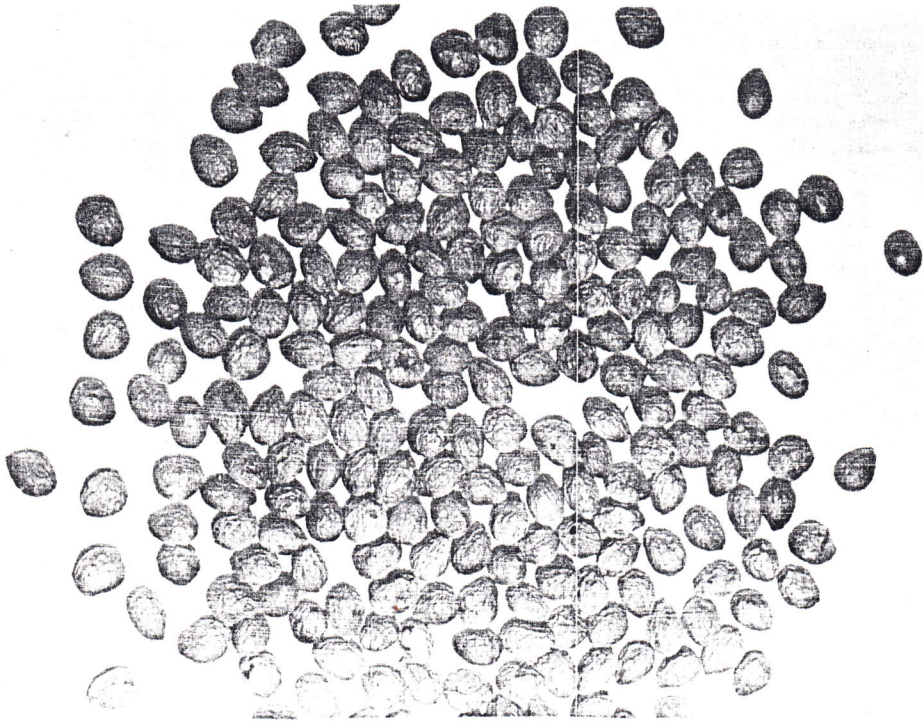
II الباب الثاني : طرائق الدراسة و القسم العملي
الفصل -أ- تعيين الثوابت الفيزيائية و الكيميائية

وصف الثمار المدروسة

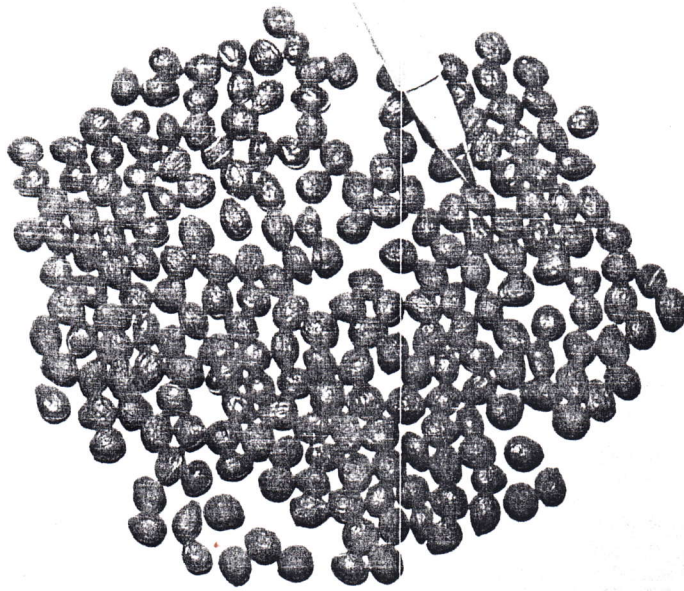
تمت الدراسة على ثلاثة أنواع من الثمار، و هي من محصول 1996، ثمار حمراء، ثمار خضراء و ثمار سوداء.
هذه الثمار جلبت من أشجار البطم بضواحي مدينة الأغواط، و هي موضحة في الأشكال (3،4،5).



الشكل -3- العينة (1) : الثمرة الحمراء



الشكل -4- العينة (II) : الثمرة الخضراء



الشكل -5- العينة (III) : الثمرة السوداء

11-أ-1 إستخلاص الزيت :

قبل البدء عن الكلام عن الطرق المستخدمة للحصول على الزيت أو الدهن من مصادره النباتية أو الحيوانية سوف نتحدث عن بعض العوامل التي من شأنها التأثير في كمية و نوعية الزيت المتحصل عليه.

العوامل المؤثرة على فساد البذور الزيتية [8] :

المحتوى الرطوبي : تعتبر الرطوبة من أهم العوامل المؤثرة على تلف و فساد البذور الزيتية أثناء عملية التخزين، و ترجع أهمية الرطوبة نتيجة لتأثيرها على نشاط العوامل المسؤولة عن الفساد (الأحياء الدقيقة، الأنزيمات).

و عادة تجفف البذور الزيتية بواسطة الهواء على درجة حرارة الغرفة و بالتالي تتأثر محتوياتها من الماء بالرطوبة النسبية، و يوجد لكل بذرة درجة رطوبة حرجة تخزن عليها، حيث زيادة الرطوبة عن ذلك تؤدي إلى إحداث التلف و الفساد، و تختلف درجة الرطوبة الحرجة لكل بذرة باختلاف درجة حرارة التخزين، و الرطوبة النسبية للجو، و درجة جودة البذور بالمعاملات المختلفة للبذرة و نوع التخزين و مدته.

و يوجد تأثير آخر للرطوبة حيث أنه في وجود الرطوبة المرتفعة تؤدي إلى زيادة النسبة التنفسية التي يتبعها زيادة في كمية غاز ثاني أكسيد الكربون، الحرارة الناتجة عن التنفس و بالتالي رفع درجة حرارة البذور و إسراع التلف.

درجة الحرارة : تعتبر الحرارة عاملا مهما عند التخزين حيث أن زيادة درجة الحرارة يزيد من سرعة التلف، لذلك نجد أن كل مخازن البذور الحديثة، مزودة بفتحات التهوية و مجهزة بمراوح لتجديد الهواء.

التلف الميكانيكي : يزداد التلف بالفساد الناتج عن نشاط الأحياء الدقيقة و الأنزيمات نتيجة لحدوث التلف الميكانيكي للبذور (التهشيم)، و الذي ينتج من تداول البذور بطريقة غير مناسبة.

بعض طرق إستخلاص الزيوت و الدهون [20] :

تختلف الطرق التي تستخدم في إستخلاص الدهون و الزيوت من مصادرها الطبيعية حسب اختلاف طبيعة و تركيب الأنسجة المحتوية على الدهن أو الزيت، و تنحصر هذه الطرق فيما يلي:

- 1- طريقة التذويب أو الإستخلاص الحراري.
- 2- طريقة الضغط أو العصر.
- 3- طريقة الإستخلاص بالمذيبات.

و تشترك طرق الإستخلاص في الأغراض التالية:

- أ- الحصول على زيت جيد خال بقدر الإمكان من الشوائب غير المرغوبة.
- ب- الحصول على أكبر كمية من الزيت بالطرق الإقتصادية الممكنة.
- ج- الحصول على أحسن نوعية منه و من الكسبة (إنتاج كسب قيمته المرتفعة).

التذويب أو الإستخلاص الحراري :

تستخدم هذه الطريقة لاستخلاص الدهون الحيوانية حيث أن الحرارة تؤثر على الأنسجة الحيوانية فتجعلها منفذة للماء و الدهن و بعد إذابة الدهن يتم فصله بطرق ميكانيكية و للإستخلاص الحراري ثلاثة طرق:

- * الرطبة.
 - * الجافة.
 - * طريقة الحرارة المنخفضة.
- و يتحكم الغرض من الدهن المستخلص بطريقة الإستخلاص.

الإستخلاص بالضغط أو العصر :

تستخدم هذه الطريقة في استخلاص الزيوت النباتية بشكل رئيسي، و تنقسم من حيث درجة الحرارة إلى:

- * طريقة العصر على البارد: مثل زيت الزيتون.
 - * طريقة العصر على الساخن: مثل زيت بذرة القطن.
- كما تنقسم من حيث آلات العصر المستخدمة إلى:
- * طريقة الوجبات باستخدام المكابس الهيدروليكية.
 - * الطريقة المستمرة باستخدام المكابس الحلزونية.

الإستخلاص بالمذيبات :

و هي الطريقة الحديثة في استخلاص الزيوت و تستخدم بنجاح لكل من الزيوت النباتية و الحيوانية و من أهم مزايا هذه الطريقة:

- * إنخفاض نسبة الزيت في الكسبة إلى أقل من 2 %.
 - * نوعية الزيوت المستخلصة ذات جودة عالية نظرا لعدم استخدام الحرارة العالية.
- و لذلك فقد تستخدم طريقة المذيبات وحدها كما في حالة زيت فول الصويا أو كطريقة متممة لطريقة العصر كما في حالة زيت بذرة القطن.

و يستحسن توفر الشروط التالية في المذيب المستخدم [20]:

- * ألا تكون مكونات المذيب قابلة للاشتعال و لا ضارة.
- * أن يكون خاملا لا يتفاعل مع الزيت، ثابت لا يتحلل بالحرارة أي بقدر الإمكان هيدروكربون مشبع.
- * ألا يذوب في الماء، و أن تكزن كثافته مختلفة عن كثافة الماء.
- * أن تكون حرارته الكامنة للتبخير صغيرة حتى لا يحتاج إلى كمية كبيرة من الحرارة لتقطيره.
- * يفضل أن يكون مركبا كيميائيا واحدا له درجة غليان معينة، و مختلفة عن درجة غليان الزيت، حتى يمكن فصلها بالتقطير البسيط.
- * ألا تبقى له أية آثار أو بقايا سامة في الزيت.
- و لا يوجد حتى الآن نوع من المذيبات تنطبق عليه كل هذه الشروط و لكن المذيبات المفضلة هي إيثر البترول و الهكسان.

تحضير البذور [1،8،20]:

التنظيف و فصل المواد الغريبة :

و يتم تنظيف البذور من قطع السيقان و الأوراق و الشوائب، كما يزال الرمل، و التراب، لأن هذه المواد تعمل على تخفيض المرذود بنسبة معتبرة.

الطحن:

و يتم فيه تحويل البذور إلى عجينة يسهل خروج الزيت منها كما يسهل إنتقال الحرارة داخلها أثناء عملية الطبخ اللاحقة، و تؤثر طريقة الطحن و نعومته على كفاءة الإستخلاص.

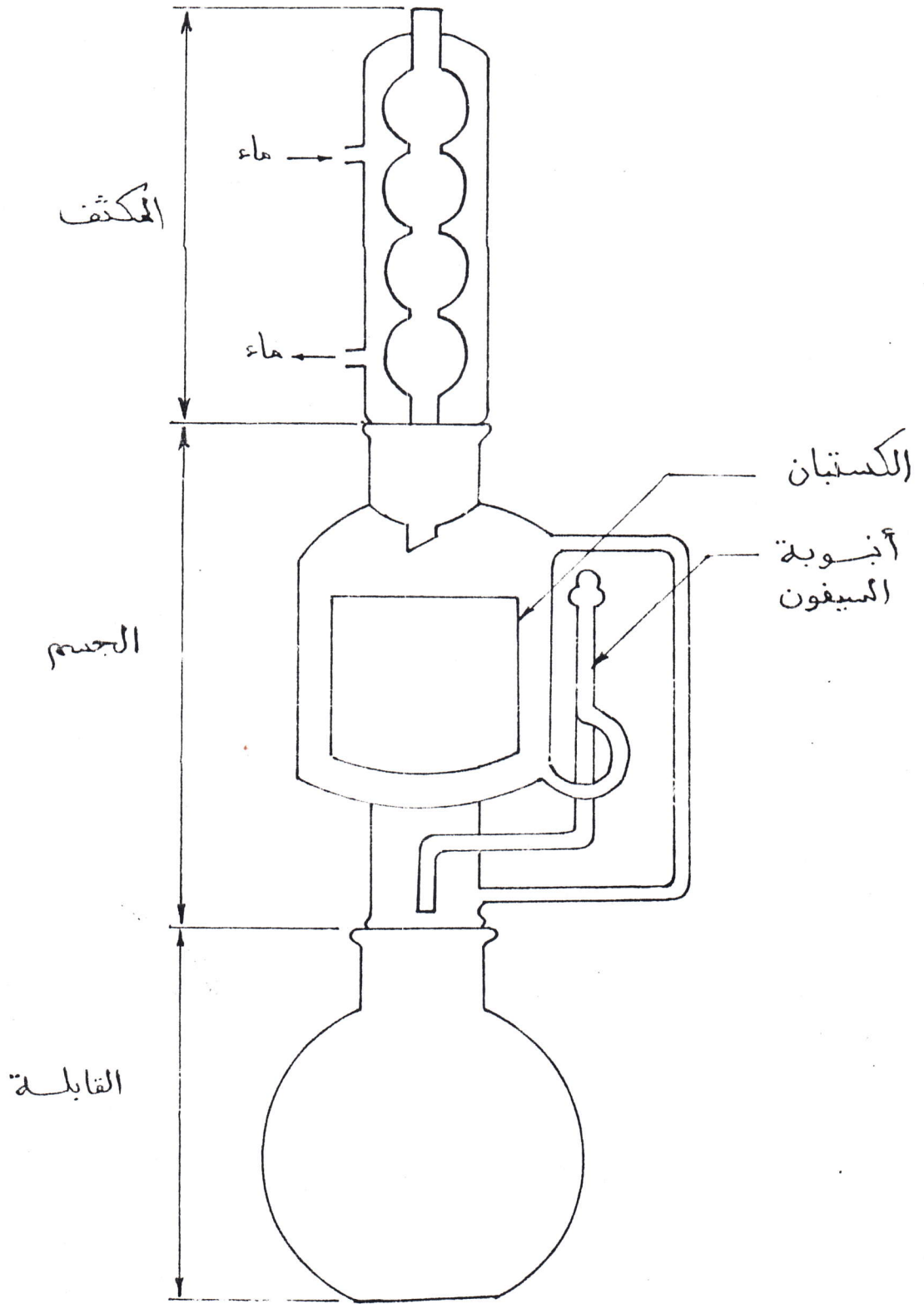
التجفيف :

و يفيد فيما يلي :

- تسهيل إستخلاص الزيت نتيجة لتفجير الخلايا الزيتية.
- إزالة الجزء الزائد من الرطوبة حيث يفضل أن تكون نسبة الرطوبة أقل من 2 %.
- يتم التخلص بواسطة الحرارة من بعض المواد الضارة كالصابونينات و مثبط أنزيم التربيسين و تتضاءل أو تتعدم سمية مادة الجوسيبول.
- تقضي على الأحياء الدقيقة، كما توقف نشاط الأنزيمات مثل اللايبيز.

إستخلاص الزيت :

إن عملية استخلاص الزيت عبارة عن استخلاص صلب سائل نستعمل فيها مذيب عضوي مناسب، و تتم في جهاز سوكسيلت كما هو موضح بالشكل -6-.



شكل - 6 - رسم تخطيطي لجهاز السوكسليت

يتركب الجهاز من ثلاثة أجزاء (شكل -6-).

- * قابلة : و هي التي تحوي المذيب.
- * الجسم : و هو الجزء الأوسط و الأساسي في الجهاز و يتكون من أنبوب له قاعدة سفلى يتوضع عليها الكستبان الذي يحوي بدوره على العينة المراد استخلاصها.
- * المبرد : يسمح بتقطير جزئيات المذيب المتبخرة.

عملية الإستخلاص :

عندما يسخن الهكسان في القابلة بتأثير أبخرة الحمام المائي فإنه يتبخر، و تصعد الأبخرة في أنبوبة التبخير إلى حيث تتجه إلى المكثف فيعيد لها في صورة قطرات تتساقط فوق الكستبان الذي يحوي العينة و تتجمع هذه القطرات في أسفل الجسم حول العينة فتذيب منها كمية من الدهن و تظل قطرات الهكسان المتجمعة تتزايد حول العينة حتى يرتفع سطح الهكسان داخل الجسم، و في نفس الوقت في أنبوبة السيْفون حتى أعلاها حيث ترتد هذه الأنبوبة إلى الأسفل فيسيل منها الهكسان (و الدهن الذائب فيه) إلى أسفل متجها إلى القابلة و ما أن تسيل أول كمية إلى الأسفل حتى تندفع كل كمية الهكسان المتجمعة في الجسم حول العينة إلى القابلة. و ذلك ما يعرف بالسيْفونيق (Syfoning). و لأن التسخين مستمر فإن الأبخرة تستمر و قطراتها المكثفة تبدأ من جديد تتجمع حوا العينة أسفل الجسم و تذيب كمية من الدهن جديدة حتى يرتفع سطح الهكسان إلى الحد الذي يجعلها تسيل ثانية إلى القابلة ناقلة إليها جزء آخر من الدهن، و هكذا دورة بعد أخرى يقوم الهكسان بنقل الدهن من العينة إلى القابلة حتى أنه بعد فترة زمنية معينة تكون كل كمية الدهن بالعينة نقلت كميا إلى القابلة.

ملاحظة : تختلف فترة الإستخلاص حسب نوع المذيب، و محتوى النبات من الزيت، و سرعة تكثيف المذيب أثناء الإستخلاص، فهي تتراوح ما بين 6 إلى 12 ساعة.

تعيين نسبة الزيت في البذور [21] :

- 1- نزن نحو 10 غ تقريبا من العينة الجافة جيدا و الخالية من الشوائب.
- 2- نطحن هذه العينة في هاون صيني على ورقة ترشيح، ثم نضع هذه الورقة بمحتوياتها في كستبان بقمع جهاز سوكسليت (Soxhlet) ننظف الهاون الصيني بعد ذلك جيدا باستخدام قطع من القطن المبللة بالمذيب المستخدم في الإستخلاص (الهكسان) عدة مرات للتأكد من عدم تسرب أي كمية من الزيت نتيجة لعملية الطحن، و توضع هذه القطع من القطن في الكستبان المحتوي على العينة.
- 3- تجرى عملية الإستخلاص باستخدام جهاز (Soxhlet) مع الهكسان على حمام مائي يصل إلى درجة غليان المذيب لمدة 8 ساعات.

الباب الثاني

الفصل -أ- تعيين الثوابت الفيزيائية و الكيميائية

4- نقوم بترشيح محتوى القابلة بعد إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 بغية التخلص من قطرات الماء.

5- نبخر المذيب عن طريق عملية التقطير ثم نضع الدورق و به المستخلص لمدة 30 دقيقة في فرن على درجة $105^{\circ}C$ للتخلص من أي رطوبة أو آثار للمذيب.

6- نضع الدورق بعد ذلك في مجفف زجاجي حتى يصل لدرجة حرارة الغرفة ثم نزنه بمحتوياته و عدة مرات حتى الحصول على وزنتين متتاليتين متساويتين، و يجب أن يسبق ذلك وزن الدورق نظيف و جاف.

طريقة الحساب :

$$\text{النسبة المئوية الوزنية للزيت} = \frac{\text{وزن كمية الزيت المستخلصة}}{100 \times \text{وزن العينة}}$$

II-أ-2- تعيين بعض الثوابت الفيزيائية و الكيميائية :

تعرض فيما يلي بعض الطرائق المقيسة لحساب بعض العوامل الفيزيائية و الكيميائية لزيوت البذور المدروسة و هي رقم الحامض و رقم التصبن، الرقم اليودي و الكثافة و معامل الإنكسار.

الوزن النوعي (الكثافة d_{20}) :

الكثافة عبارة عن النسبة ما بين كتلة حجم من الزيت عند درجة مئوية و كتلة نفس الحجم من الماء.

طريقة العمل :

نستعمل بكنومتر سعته 25 مل و يترك لمدة 30 دقيقة عند $20^{\circ}C$ أو درجة أخرى θ ، بعدها يملأ بالزيت أو الماء، يوزن البكنومتر مملوءا بالزيت، ثم يوزن مرة أخرى مملوءا بالماء المقطر، و مرة ثالثة و هو فارغ.

طريقة الحساب :

تحسب كثافة الزيت من العلاقة التالية [22] :

$$d^{\theta} = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} K$$

حيث :

m_0 : كتلة البكنومتر فارغا (بالغرام).

m_1 : كتلة البكنومتر مملوءا بالزيت (بالغرام).

m_2 : كتلة البكنومتر مملوءا بالماء المقطر (بالغرام).

K : معامل يؤخذ من جداول تعطي الكتلة الحجمية للماء عند درجة حرارة θ و تحسب الكثافة عند درجة الحرارة 20°C من العلاقة إذا تمت القياسات عند درجة حرارة مختلفة عن 20°C .

$$d^{20} = d^\theta + (\theta - 20) 0.00068$$

حيث :

0.00068 : هو معامل تمدد الزيت.

$\theta - 20$: هو الفرق بين درجات الحرارة.

معامل الإنكسار η_D^{20} :

هي النسبة بين سرعة الضوء في الخلاء إلى سرعته في الزيت و هي أيضا النسبة بين جيب زاوية الورود إلى جيب زاوية الإنكسار و تحسب لمقياس معامل الإنكسار η_D^θ (D تدل على طول موجة اللون الأصفر 589 nm للصدويوم و من أجل ذلك نستعمل الضوء العادي أو توهج مصباح، و θ تدل على درجة حرارة القياس $^\circ\text{C}$).

طريقة العمل :

- نغسل منشوري جهاز الريفر اكترومارتر جيدا بقطعة من القطن مبللة بالمذيب (الهكسان) لإزالة أي آثار من المواد الدهنية ثم نجفف المنشورين جيدا.
- نضبط الجهاز باستخدام نقطة من الماء المقطر للتأكد من قراءته.
- نضع نقطة واحدة من المادة المطلوب تقدير معامل إنكسارها على المنشور.
- نغلق المنشورين ثم نضبط الخط الفاصل بين المنطقتين المضيئة و المظلمة بواسطة العدسة العينية بحيث ينطبق على نقطة تلاقي خطي علامة (X) بالجهاز.
- نقرأ معامل إنكسار العينة من العدسة الخاصة لذلك على التدريج بالجهاز.

ملاحظة :

عادة يحدد المعامل عند 20°C درجة مئوية أي نكتب η_D^{20} و الذي يحسب من العلاقة التالية [22]:

$$\eta_D^{20} = \eta_D^\theta + (\theta - 20) 0.0035$$

حيث :

0.0035 : يساوي تغير معامل الإنكسار عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1 درجة مئوية.

رقم الحامض [22] :

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة في 1 غرام من الزيت.

طريقة العمل :

نزن 0.5 غ من كل عينة في دورق 250 مل و نذيبها في 15 مل من الهكسان (مذيب عضوي)، نضيف قطرات فينول فتالين ثم نعايره بواسطة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي (KOH) عياريته $N=0.1 \text{ eq.g/l}$ بالضبط حتى يتغير اللون إلى الوردي.

طريقة الحساب :

يحسب رقم الحامض من العلاقة التالية :

$$IA = \frac{V \cdot N \cdot 56,1}{m}$$

حيث :

IA : رقم الحامض.

V : حجم محلول هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم للمعايرة (مل).

N : عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم.

m : الوزن بالضبط لعينة الزيت (غرام).

56.1 : الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH).

رقم التصبن [22] :

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن 1 غ من العينة.

طريقة العمل :

* نزن 2 غ من العينة المتجانسة في دورق مخروطي 250 مل.

* نضيف بالماسة 50 مل من محلول KOH الكحولي إلى دورق عياريته $N=0.5 \text{ eq.g/l}$.

* نسخن الدورق بعد تركيب المكثف، و تغلى محتويات الدورق مع الرج حتى تمام عملية التصبن (ساعتين).

* نوقف عملية التسخين، ثم نعاير محتويات الدورق بواسطة محلول مائي من حمض هيدروكلوريك HCl عياريته $N=0.5 \text{ eq.g/l}$ و في وجود دليل الفينول فتالين.

طريقة الحساب :

يحسب رقم التصبن بالعلاقة التالية :

$$IS = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N \cdot 56,1}{m}$$

حيث :

IS : رقم التصبن.

V_0 : الحجم بالمليتر للمحلول المائي من حمض هيدروكلوريك المستعمل في تجربة المقارنة.

V_1 : الحجم بالمليتر للمحلول المائي من حمض الهيدروكلوريك اللازم لتعديل المحلول الصابوني.

N : عيارية المحلول المائي لحمض الهيدروكلوريك.

56.1 : الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم KOH.

m : الكتلة بالغرام لعينة الزيت.

الرقم اليودي [23] :

هو عدد غرامات اليود الممتص بواسطة 100 غرام من الزيت تحت ظروف قياسية.

طريقة العمل :

• نزن 0.5 غرام من العينة في دورق و نذيبها في 35 مل من الإيثانول.

• نضيف لمحتويات الدورق 25 مل من محلول أيودي (2 غ 12 في 100 مل من الكحول مع 20 غ من

(KI) في 100 مل ماء مقطر) مع الرج لمدة 5 دقائق.

• ثم نضيف 150 مل ماء مقطر ثم نغلق الدورق بواسطة غطاء مبلل بمحلول يودير البوتاسيوم (KI)، مع

الرج لمدة 5 دقائق، ثم نتركه في الظلام لمدة 1/2 ساعة.

• نعاير بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم $0.1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ نظامي حتى ظهور اللون الأصفر ثم

نضيف 2 مل من النشأ و نواصل المعايرة حتى اختفاء اللون الأزرق.

• بنفس الطريقة تجرى عمل بلانك (تجربة المقارنة بدون استعمال الزيت).

طريقة الحساب :

يحسب الرقم اليودي من العلاقة التالية :

$$II = \frac{V_0 - V_1}{m} \cdot N \cdot 100$$

حيث :

V_0 : حجم الثيوكبيريتات في تجربة المقارنة معبرا عنه بالمليتر .

V_1 : حجم الثيوكبيرتات اللازم لمعايرة اليود الزائد معبرا عنه بالمليتر .

m : وزن عينة الزيت معبرا عنها بالغرام .

N : عيارية محلول ثيوكبيريتات الصوديوم $N=0.2eq.g/l$

الفصل -ب- دراسة التركيب الحمضي الدهني

تقدم بعض العوامل الفيزيائية و الكيمائية للزيوت و الدهون كالرقم اليودي و رقم التصبن معلومات غير كافية عن بنيتها و لذا نلجأ عند البحث عن بنية الزيوت الدهنية إلى تعيين التركيب الكيمائي للزيت من الأحماض الدهنية التي تعطينا صورة أوضح عن تركيب الزيوت. و قد استعملت طرائق تقليدية لتحليل الأحماض الدهنية مثل فصل بلورات أملاح الرصاص و أملاح الليثيوم أو فصل الأحماض أو أسترتها عند درجات حرارة منخفضة يعقبها التقطير التجزيئي، و تستخدم هذه الطرائق لإعطاء مخاليط بسيطة نسبياً، يمكن معرفة تركيبها بتقدير الرقم اليودي و رقم التصبن، و دراسة سلوكها عند معالجتها بواسطة قلوي و تسخينها عند درجة حرارة 170-180 درجة مئوية، تتميز كل هذه الطرائق بأنها شاقة و تبلغ بها نسبة الإرتياب أزيد من 5%.

و استخدمت طرائق التحليل الكروماتوغرافي بأنواعها المختلفة لمعرفة مكونات الزيوت و لكن طريقة كروماتوغرافيا الطور الغازي C.P.G هي بدون شك أكثرها إستعمالاً، حيث أمكن بواسطتها الكشف عن وجود عديد من المكونات الضئيلة من الأحماض لم تكن معروفة من قبل، و يعود الفضل في ذلك إلى كل من James و Martin [24] سنة 1952 حيث أدخلوا هذه الطريقة الجديدة لتحليل الزيوت و التي تعتبر من الطرائق المعتمدة حالياً، حيث يتم التحليل بها كيميا و كيميا. و تعتمد هذه الطريقة التحليلية على تحويل الأحماض الدهنية للزيت إلى إحدى مشتقاتها كأسترات المثيل و ذلك لخمولها و تطايرها السهل و كذا قطبيتها المتوسطة. و يمكن معرفة أسترات الأحماض من معرفة زمن الإحتباس (سرعة فصلها بالنسبة لمركبات معروفة تحت شروط التجربة) [24].

II-ب-1 تصبين الزيت [25] :

نقوم بإجراء عملية التصبن لعينة من الزيت (حوالي 5غ) بإضافة 50 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي (I نظامي)، نسخن الدورق بعد تركيب مكثف مائي و يغلى محتوياته حتى تمام عملية التصبن لمدة ساعة (إختفاء قطرات الزيت).
نضيف عن طريق المكثف أثناء التسخين 150 مل ماء مقطر، ثم نستخلص المحلول 5 مرات بواسطة 50مل من الإيثر فنحصل على طبقتين، الأولى هيدروكحولية و تحوي الأحماض الدهنية على شكل ملح البوتاسيوم، بينما الثانية عضوية و تحوي النسبة غير المتصبنة.

II-ب-2 الحصول على المواد اللامتصبة :

نغسل الطبقة الإيثيرية (العضوية) بواسطة الماء المقطر حتى pH المتعادل، ثم نجفف بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية، نرشح ثم نبخر المذيب، فنحصل على النسبة غير المتصبة. نجفف الباقي في المجفف الكهربائي (103°م) حتى نحصل على وزن المادة اللامتصبة خالية من المذيب، و منه نستطيع حساب المواد غير المتصبة لكل عينة.

$$\text{نسبة المواد اللامتصبة} = \frac{\text{وزن المادة غير المتصبة}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

II-ب-3 الحصول على الأحماض الدهنية :

الطبقة الهيدروكحولية القاعدية تحول إلى حمض (pH=1) عن طريق إضافة محلول مائي لحمض الهيدروكلوريك (30%).
نقون باستخلاص الأحماض الدهنية مرتين بواسطة 100 مل هكسان، نقوم بغسل طبقة الهكسان بواسطة الماء المقطر حتى التعادل، نجفف بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية ثم نرشح، بعدها نقوم بتقطير المذيب فنحصل على الأحماض الدهنية.

II-ب-4 تحضير أسترات الميثيل للأحماض الدهنية و استخلاصها :

تحضير الأسترات بطرائق متعددة، طبقنا منها في دراستنا الطريقتين التاليتين:

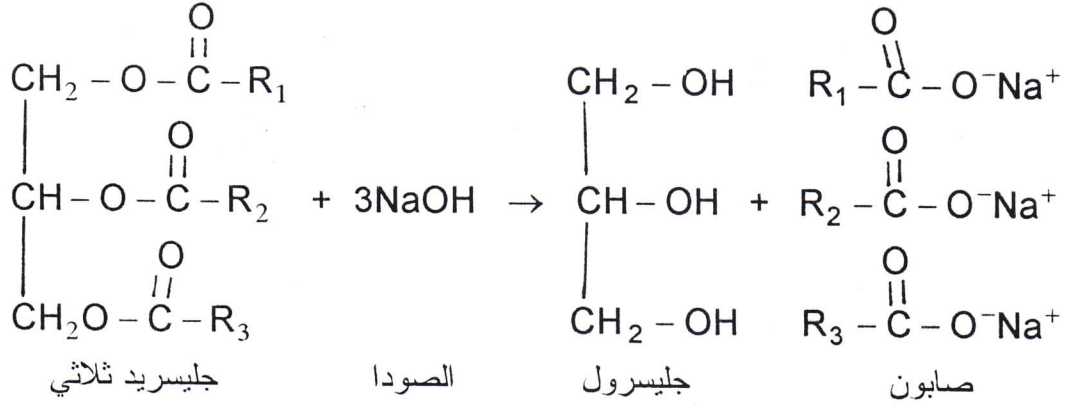
طريقة (2301 UICPA) [25] :

نذيب في دورق 200 مغ من حمض دهني في 2 مل من محلول ميثانولي لثلاثي فليورير البور (CH₃OH, BF₃) (20%)، نسخن الدورق مع تركيب مكثف لمدة دقيقتين.
نستخلص المحلول عن طريق ثلاث مرات 10 مل هكسان، نغسل الطبقة العضوية بواسطة الماء المقطر حتى pH متعادل لكي نتخلص من ثلاثي فليورير البور الزائد.
نجفف بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية، و بعد الترشيح و تقطير المذيب نتحصل على أسترات الميثيل للأحماض الدهنية.

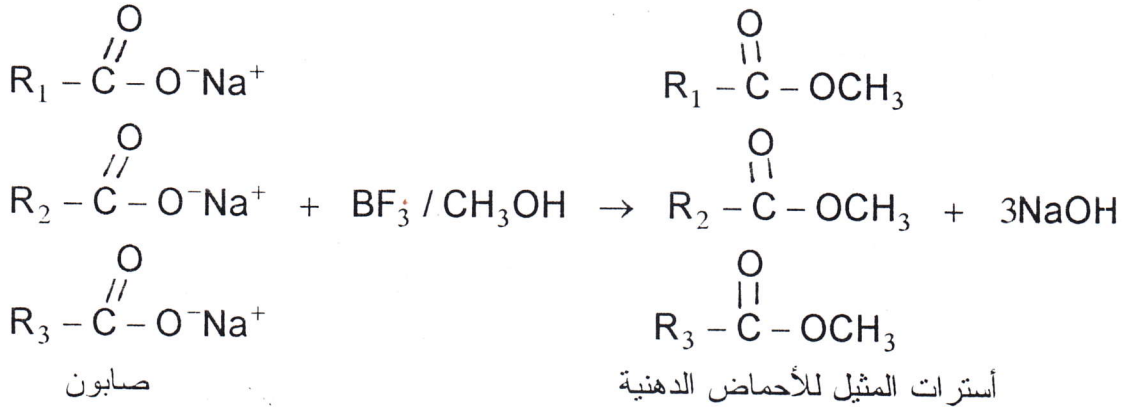
بواسطة ميثانوليز قلوي [25] :

نضيف إلى 0.5 غ من زيت 10 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الكحولي عياريته (NaOH/CH₃OH) N=0.5eq.g/l ثم نسخن الدورق مع تركيب المكثف لمدة 25 دقيقة (إخفاء قطرات الزيت).

نضيف 10 مل من محلول ميثانولي لثلاثي فليورير البور (CH₃OH/BF₃) 20 % كتلي، تتم عملية الغليان لمدة 10 دقائق و هي مدة كافية لإنهاء عملية الأسترة بعدها نوقف التسخين و نترك القارورة تبرد. و يمكن توضيح التفاعلين الحاصلين في المعادلتين الكيميائيتين التاليتين:



تفاعل تصبن الجليسيريدات الثلاثية



تفاعل تشكل أسترات الأحماض الدهنية

تستخلص أسترات الميثيل بنقل محتوى القارورة إلى قمع سعته 10 مل، ثم تغسل القارورة بـ 20 مل من الهكسان و تضاف إليه 40 مل من الماء المقطر، يرج المزيج جيدا ثم يترك يهدأ. تتجمع أسترات الميثيل في طبقة الهكسان العلوية، تفصل هذه الطبقة العضوية مع الإحتفاظ بالطبقة المائية السفلية التي تستخلص منها أسترات الميثيل مرة ثانية بـ 20 مل من الهكسان، بعد الرج جيدا و الفصل، تجمع طبقتا الهكسان و تغسل مرتين بـ 20 مل بالماء المقطر و تجفف بحوالي 40 غرام من كبريتات الصوديوم اللامائية Na₂SO₄ تصفى طبقة الهكسان و يبخر المذيب إلى نصف كميته تحت التفريغ [80]، يحتفظ بالطبقة العضوية

الباب الثاني

الفصل -ب- دراسة التركيب الحمضي الدهني

(الهكسان) في ثلاجة عند درجة حرارة 6 درجات مئوية في انتظار حقنها في جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي (CPG).

II-ب-5 تحليل أسترات الميثيل (التحليل و القياسات) :

إجريت عملية التحليل الكيفي و الكمي باستعمال تقنية كروماتوغرافيا الطور الغازي CPG للعينات الستة من أسترات الميثيل للزيوت المدروسة.

نوع العمود : كلاسيكي

- الكروماتوغراف من النوع Fisons instruments .
- نوع الكاشف : F.I.D كاشف اللهب المؤين .
- درجة حرارة الكاشف : 220 درجة مئوية .
- درجة حرارة الحاقن : 220 درجة مئوية .
- درجة حرارة العمود (الفرن) : 180 درجة مئوية .
- طول العمود : 30 متر / القطر الداخلي للعمود 0.25 مللمتر .
- الطور المستقر : DB23 (50 % سيانوبروبيل) .
- تدفق الغاز الحامل (الأزوت) : 2 مل/دقيقة .
- سرعة دوران الورق : 0.5 سم/دقيقة .
- الكمية المحقونة : 0.1 ميكرو لتر .

الفصل ج : تعيين التركيب الجليسيريدي

II-ج- تعيين التركيب الجليسيريدي (تحليل الجليسيريدات الثلاثية) : [19]

يهتم التحليل الجليسيريدي للزيوت الدسمة بالكشف عن بنية الجليسيريدات الثلاثية، و تركيبها من الأحماض الدهنية و ذلك بعد التعيين الكمي و الكيفي لأنواع الجليسيريدات المختلفة كتعيين الجليسيريدات المشبعة و ثنائية التشبع و أحادية اللاتشبع و ثلاثية التشبع، و كذا الأنواع المختلفة من ناحية التوزيع المكاني للأحماض الدهنية.

يعتبر Cheuvreuil من أوائل من أجرى التحليل الجليسيريدي و ذلك في بداية القرن التاسع عشر، وقد اعتمد على طريقة وزنية بعد تجزئة الجليسيريدات بطريقة التبلر و طورت الطريقة من طرف عدة باحثين منهم Hilditch و Karta وغيرهما. ثم أدخلت تقنيات جديدة لتحليل الجليسيريدات مع بداية الخمسينات من القرن الحالي إعتمدت على الفصل المباشر للمادة الدهنية بالطرائق الكروماتوغرافية المختلفة أو على الفصل الكروماتوغرافي بعد إجراء عملية التحلل المائي الإنزيمي.

II-ج-1 طريقة التبلر المجزئ :

وهي أول طريقة لتحليل الجليسيريدات، وهي طريقة وزنية تعتمد على التجزئة بعد عدة عمليات التبلر باستعمال مذيبات مختلفة كالايثانول الغالي أو الأسيتون.

طور Hilditch ومعاونوه هذه الطريقة في بداية القرن الحالي بمعالجة الجليسيريدات الثلاثية بالاسيتون الغالي مما يؤدي إلى أكسدة الروابط الثنائية لبقايا الأحماض غير المشبعة في الجليسيريد الثلاثي وانفصامها. ينتج من أكسدة الجليسيريد غير المشبع حامض ثنائي القاعدة (حامض أزلنيكي) تتأستر إحدى نهايته مع الجليسرول وتبقى الأخرى حرة، وحامض أحادي القاعدة ذو كتلة جزيئية منخفضة.

فمثلا : الأكسدة بالطريقة السابقة للجليسيريدات التالية U_3, SU_2, S_2U, S_3 ينتج عنه الجليسيريدات التالية A_3, SA_2, S_2A, S_3 (حيث A يدل على بقية حامض الازلائيك) و التي فصلها بالتبلر التجزيئي باستعمال مذيبات مختلفة مع تحديد نسبة كل منها.

من عيوب هذه الطريقة طول مدة التحليل و وجود كمية معتبرة من العينة المحللة تصل إلى حوالي 300غرام وكذا سوء التجزئة.

II-ج-2 الطرائق الكروماتوغرافية :

بالرغم من تطبيق الطرائق الكروماتوغرافية المختلفة في تحليل المواد الدسمة و مشتقاتها فإن تحليل الجليسيريدات يتم غالبا بطريقة الطبقة الرقيقة (C.C.M) و الطريقة الغازية (C.P.G) و الطريقة السائلة ذات التقنيات العالية (H.P.L.C).

طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة C.C.M :

تكون إلكترونات الرابطة π (المتعددة) في الأحماض غير المشبعة معقدات مع أيونات الفضة و لذلك تستعمل هذه الخاصية في فصل الجليسيريدات التي تختلف في درجة عدم تشبع الأحماض و هي طريقة حساسة لفصل الجليسيريدات.

تحضر في إحدى الطرائق التحليلية طبقة رقيقة في محلول مائي للسليكا جل تحتوي على نترات الفضة بنسبة وزنية 12.5 %، و يوضع مخلوط الجليسيريدات (20-40) مغ على هيئة شريط على الطبقة الرقيقة و تفصل مخاليط الجليسيريدات باستعمال محلول 0.5 % من حمض الأستيك في الكلوروفورم. في هذه الظروف ترحل الجليسيريدات المشبعة إلى أقصى مسافة على اللوح تتبعها الجليسيريدات الأخرى حسب تزايد درجة اللاتشبع. كما يمكن فصل الجليسيريدات المتماثلة في عدم تشبع و المختلفة في طبيعة سلاسل أمماضها غير المشبعة.

فمثلا : إذا احتوى جليسيريد ثلاثي على أحماض البالمتيك P و الأوليك O و اللينوليك L فإن موقعها على اللوح يكون من الأسفل إلى الأعلى بعد الفصل حسب الترتيب التالي :

PPP, OOO, LLP, OOL, LLO, LLL

طريقة الكروماتوغرافيا الغازية C.P.G :

تمكن Hubner و Kuksis و M.C Karty سنة 1962 من فصل الجليسيريدات الثلاثية حسب كتلتها الجزيئية بهذه الطريقة أول مرة. إستعمل الباحثون لهذا الغرض أعمدة يتراوح طولها بين 0.5 و 0.7 متر مملوءة بأطوار مستقرة (ثابتة) من عائلة مثيل بوليسيلاين (SE30,OV1) مبللة قليلا 1 %.

إستعمل Litchfield أعمدة أطوالها حوالي 1.8 متر مملوءة بأطوار ذات قطبية متوسطة مثل OV17 فتمكن من فصل الجليسيريدات الثلاثية المتجانسة التي لها نفس عدد ذرات الكربون ومختلفة من ناحية درجة الإشباع، مثل ثلاثي ستيارين StStSt و ثلاثي أوليين OOO وغيرها.

تطورت هذه الطريقة مؤخرا بعد إستعمال الأعمدة الشعرية وتحويل السليسيوم، فاستعملت منه أطوار مستقرة ثابتة حرارية عند درجة حرارة 300 إلى 350 درجة مئوية وأعمدة طويلة يصل طولها من 15

إلى 20 متر مع الإشارة أنه لا يمكن التمييز بين أماكن بقايا الأحماض الدهنية في الجليسيريدات الثلاثية بهذه الطريقة.

طريقة الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي : [95-88] H.P.L.C

عرف منذ مدة أنه يمكن فصل الجليسيريدات الثلاثية بتطبيق الكروماتوغرافيا السائلة التجزيئية (de partage) ذات أطوار متضادة (أي طور ثابت غير قطبي و طور متحرك قطبي) (de polarité à phase inversée). تفصل الجليسيريدات الثلاثية في هذه الطريقة تبعا لعددها التجزيئي (nombre de NP (partition) والذي يعرف كذلك برقم الكربون المكافئ والمساوي لـ : $NP = NC - 2n$ حيث :

NC : عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية الجليسيريدات الثلاثية.

n : عدد الروابط الثنائية.

تطورت الكروماتوغرافيا السائلة فظهرت منذ حوالي 20 سنة طريقة الكروماتوغرافيا ذات الضغط العالي، والمسماة ذات السرعة العالية. مكنت هذه الطريقة من تحليل الجليسيريدات تبعا لعددها التجزيئي وذلك بإستعمال أعمدة مملوءة بدقائق كروية الشكل قطرها حوالي 3 إلى 5 ميكرومتر وهي من السليكا الموصولة بسلاسل كربونية من 8 إلى 18 ذرة كربون، أما الطور المتحرك فيتكون من مزائج ثنائية أو ثلاثية لمذيبات عضوية مختلفة كالاسيتونيتريل، أستون، بربيونتريل، هكسان وغيرها.

يتم القياس الكمي والكيفي في هذه الطريقة بإستعمال عدة أنواع من الكواشف (Detecteur) في جهاز الكروماتوغرافيا مثل كاشف قياس الطيف فوق البنفسجي وكاشف قياس الإنكسار، وكاشف القياس تحت الأحمر أو كاشف قياس الكتلة أو كاشف إشعاع الليزر، ويتميزها الأخير بكفاءة عالية في تحليل الجليسيريدات بالمقارنة مع الكواشف الأخرى حسب ماتوصل إليه عدة باحثون. لا يعطي الكروماتوغرام نتائج مباشرة عن التحليل بل نحتاج غالبا إلى عدة عمليات ومعالجات كالإستعانة بحقن جليسيريدات ثلاثية قياسية مع عينة الزيت الدهني للمقارنة في الكروماتوغرام كما نلجأ إلى طرائق كتحليل الأحماض الدهنية بعد التحلل المائي لأجزاء الجليسيريدات الثنائية المفصولة أو على الحصول على مشتقات الجليسيريدات، كما يمكن إيجاد علاقة بين عدد ذرات الكربون في الجليسيريد ولو غار يتم زمن المكوث وتتوفر بهذه الطريقة عدة معطيات عن التركيب الجليسردي لمختلف المواد الدسمة.

II-ج-3- الطريقة الأنزيمية (طريقة التحلل المائي الأنزيمي) :

تحفز أنزيمات الأستراز تفاعل التحلل المائي المتعكس للأسترات لتكوين الكحول والحمض

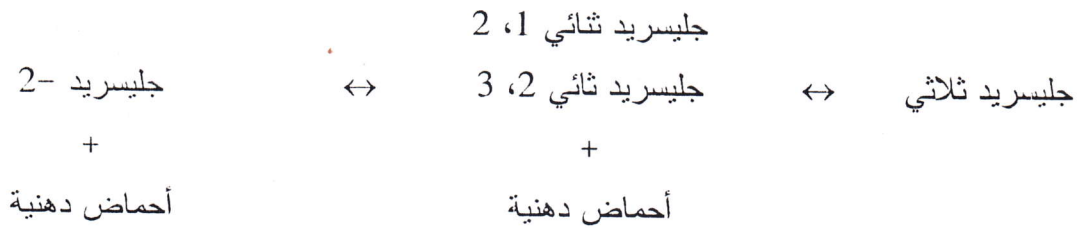


الباب الثاني
الفصل -ج- تعيين التركيب الجليسردي

تتنمي هذه الأنزيمات إلى فصيلة الهيدرولاز حسب تصنيف الأنزيمات وهي توجد في عدة كائنات حية ومنها الأستراز المستخلص من بنكرياس الخنزير أو من دقائق حية والمسمى الليياز . يحفز الليياز بصفة إنتقائية تفاعل التحلل المائي للجليسردي الثلاثي في المكانين 1 و3 وبذلك يمكن الحصول على جليسردي أحادي في المكان -2.

يؤثر أنزيم الليياز في السطح الفاصل بين الماء والمادة الدسمة نظرا لأنهما لايمتزجان، ولذلك فإن فعالية الأنزيم تزداد بعد إضافة مادة فعالة سطحيا مثل ملح الصفراء وإضافة أيونات الكالسيوم التي لا تكون لها القدرة على الإرتباط مع الأحماض الدهنية الناتجة من التحلل وترسيبها أو تشكيل معقدات لأن الأحماض الدهنية متكونة تثبط عملية التحلل المائي.

يكون التحلل المائي الأنزيمي عادة غير تام ولذا فإن الناتج يكون مكونا من خليط من ثلاثي وثنائي وأحادي الجليسردي والأحماض الدهنية الحرة. درست إنتقائية الليياز البنكرياسي في عدة أعمال خلال الخمسينات من القرن الحالي من طرف عدة باحثين منهم FRAZER و SOMMOS و VOLQ و VARTZ و BORGSTROM و BECK et MASTON و DESNUELLE SAVARY و TATTRIE . ويمكن توضيح حدوث عملية التحلل المائي للجليسريدات الثلاثية وفق المعادلة التالية :



ميكانيكية التحلل المائي الأنزيمي

II-ج-4- طريقة GUNSTONE :

إذا افترضنا أن دهن معين يحتوي على حمض دهني مشبع S وحمض دهني غير مشبع U، وإذا كانت نسبة تواجد S في كامل الدهن هي s، فإن نظرية GUNSTONE تنص على أنه عندما يكون التشبع (s) أقل من 66,7% فإن الدهن يحتوي على UUU، SUU، و SUS فقط.

بينما إذا كان التشبع (s) أكبر من 66,7% فإن الدهن يحتوي فقط على SUS و SSS أنظر الشكل

- 7 -

معادلات GUNSTON للأقسام الجليسرديية الأساسية هي :

$$GS3 : \quad S'S'S'''' \% = 6S'S'S'''' (3S - 200)/S^3$$

$$S'S'S'' \% = 3S'S''^2(3S-200)/S^3$$

$$S'S'S' \% = S'^3(3S-200)/S^3$$

$$GS_2U : S'U'S'' \% = 2S'S''U' x/S^2U$$

$$S'U'S' \% = S'^2U' x/S^2U$$

$$GSU_2 : S'U'U'' \% = 6S'U'U''(3U-100)/200U^2$$

$$S'U'U' \% = 3S'U'^2(3U-100)/200U^2$$

$$GU_3 : U'U''U''' \% = 6U'U''U'''(3U-100)^2/400U^3$$

$$U'U''U'' \% = 3U'U''^2(3U-100)^2/400U^3$$

$$U'U'U' \% = U'^3(3U-100)^2/400U^3$$

حيث أن :

GS3 : جليسردي ثلاثي ثلاثي التشبع.

GSU2 : جليسردي ثلاثي أحادي التشبع.

GS2U : جليسردي ثلاثي ثنائي التشبع.

GU3 : جليسردي ثلاثي ثلاثي اللاتشبع.

S : مجموع النسب المئوية المولية للأحماض الدهنية المشبعة.

U : مجموع النسب المئوية المولية للأحماض الدهنية غير المشبعة.

S', S'', S''' : النسب المئوية المولية للأحماض الدهنية المشبعة بمفردها.

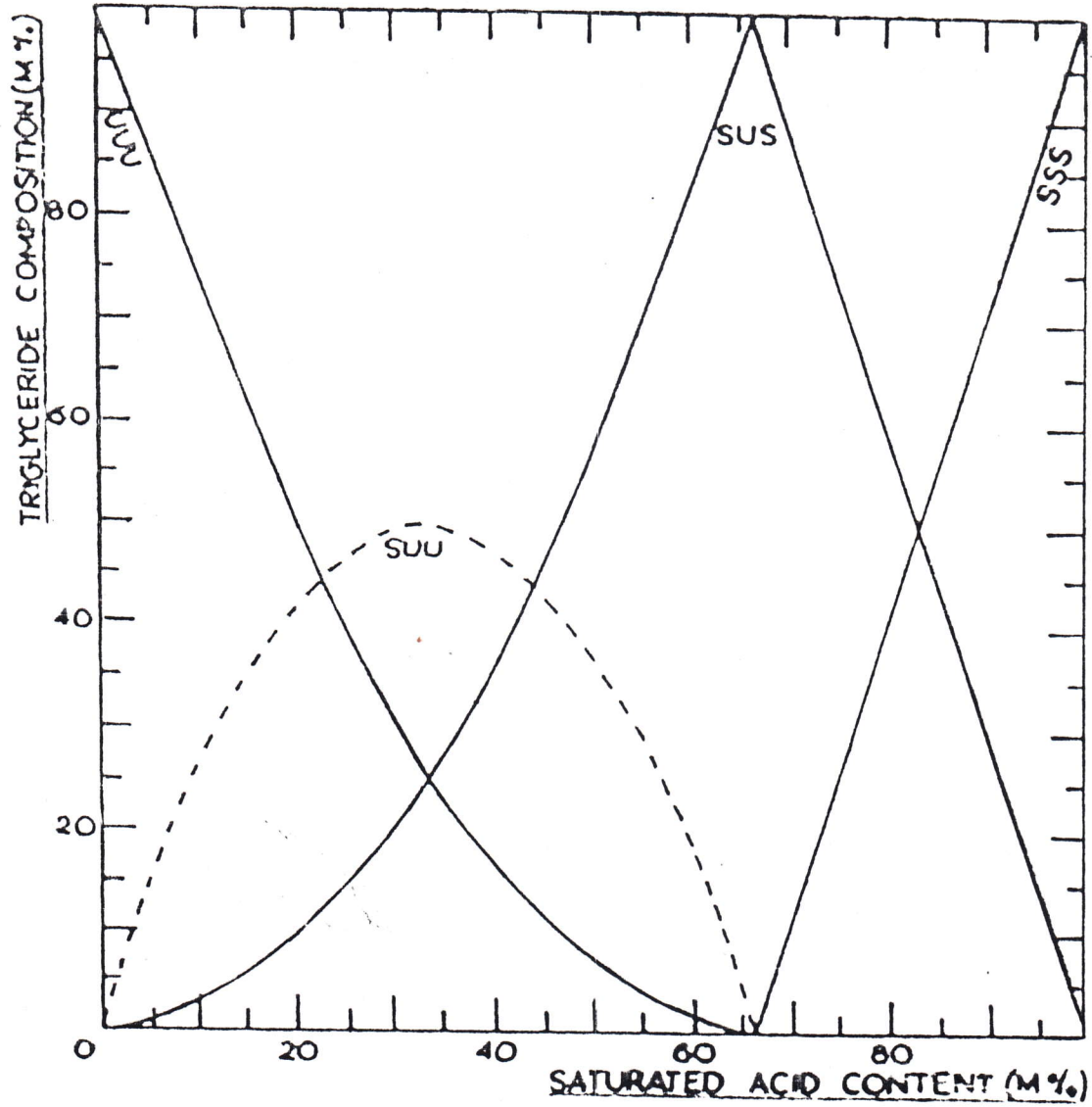
U', U'', U''' : النسب المئوية المولية للأحماض الدهنية غير المشبعة بمفردها.

X : القيمة المحسوبة بواسطة العلاقة التالية.

$$\% 66,66 > S \quad \text{إذا كان} \quad x = \left(\frac{3S}{20}\right)^2 *$$

$$\% 66,66 < S \quad \text{إذا كان} \quad x = 3U *$$

الباب الثاني
 الفصل ج - تعيين التركيب الجليسيريدى



الشكل [7] التركيب الجليسيريدى للتوزع الموضعي (GOUSTONE) [19]

الفصل د : تحليل الفوسفاتيدات

II-د-1 تحليل الفوسفاتيدات :

في هذه الدراسة نقوم باستخلاص الزيت مرة ثانية من العينات الثلاثة، ثم نعين نسبة الفوسفور و الفوسفوليبيدات.

إستخلاص الزيوت :

الزيوت المستخلصة سابقا بواسطة الهكسان لا تحتوي على الفوسفاتيدات بكميات كافية للتحليل، لهذا سنقوم بعملية إستخلاص الزيت ثانية على البارد إنطلاقا من بذور مطحونة ومجففة بواسطة مذيب فعال يسمح باستخلاص أكبر كمية من الجليسيريدات و الفوسفاتيدات لهذا كان المذيب المختار هو مزيج من الكلوروفورم ($CHCl_3$) و الميثانول ($CH_3 OH$) بنسبة حجمية (2 : 1).

طريقة العمل :

في ورق (250 مل) نزن حوالي 20 غ من كل عينة (بذور مطحونة) ثم نضيف 90 مل من المذيب ترح على البارد لمدة 30 دقيقة يرشح المذيب ثم نجفف بكبريتات الصوديوم اللامائية وبعدها نبخر المذيب تحت التفريغ عند درجة حرارة 45 درجة مئوية للحصول على الزيوت الخام الغنية بالفوسفوليبيدات.

تقدير نسبة الفوسفور و الفوسفوليبيدات :

إن تعيين نسبة الفوسفور في الأجسام الدهنية يعتمد على المعايرة اللونية بالنسبة للزيوت الخام و نصف المكررة، نستعمل طريقة فانادو موليبديك.

المبدأ :

بعدد ترميد العينة، حمض النتريك يهاجم جزيئات الرماد في وجود محلول موليبدات الأمونيوم وفانادات الأمونيوم أين يشكل معقد فوسفوفانادوميلبديك (أصفر اللون) بين أيونات الفوسفور و أيونات الفاناديوم و الموليبيدات شدة اللون الناتج يقاس بواسطة جهاز (Spectrophotométre) قياس الطيف الضوئي على خط موجي ($\lambda = 460$).

تحضير العينات والشاهد :

طريقة العمل : نزن بـجفنة 0,1 غرام من أكسيد المغنزيوم (Mgo) و 0,5 غرام من الزيت ثم نحرق الخليط على مسخن كهربائي.

بعد التبريد نرمد الخليط على درجة (800 - 900 ° م) لمدة 30 دقيقة حتى نتحصل على رماد أبيض، ثم نذيب جزيئات الرماد المغنزيوية في 5 مل من مزيج متساوي الحجم من موليبيدات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_6 \text{MO}_7 \text{O}_{24} 4\text{H}_2\text{O}$ تركيزه 5 % (وزنية / حجمية) وفانادات الأمونيوم $(\text{NH}_4 \text{VO}_3)$ (حضر بإذابة 2,5 غرام من $\text{NH}_4 \text{VO}_3$ في 500 مليلتر ماء مقطر ساخن، و 20 مليلتر من حمض النتريك HNO_3 كثافته 1,33 غ/سم³، ثم إكمال الحجم غلى 1 لتر بالماء المقطر)، نمزج ونرج حتى التجانس فنحصل على لون أصفر.

فيما يخص الدليل نجري نفس الخطوات لكن بدون وجود الزيت في نفس الشروط.

تحضير المحاليل القياسية والشاهد :

للحصول على المنحنى القياسي يجب أن نحضر محاليل قياسية ذات تراكيز ضعيفة (μg) (ميكروغرام) إنطلاقاً من محلول قياسي فوسفوري $\text{NaH}_2 \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ذي التركيز 1 مغ/مل من الفوسفور.

تذيب 0,5 غرام من $\text{NaH}_2 \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في 100 مليلتر من الماء المقطر لأجل الحصول على محلول تركيزه 10 مغ/مل وانطلاقاً من هذا المحلول نحضر محاليل مختلفة التركيز كما يلي :

نضع في بوتقة (100 مل) المقادير التالية 0,1، 0,2، 0,3، 0,4، 0,5 مليلتر من المحلول السابق بالترتيب ونضيف لكل بوتقة : 5 مل من HNO_3 (6 نضامي)، 10 مليلتر من موليبيدات الأمونيوم، 10 مليلتر من فانادات الأمونيوم ثم نمدد بالماء المقطر حتى 100 مليلتر.

وبالموازاة نجري تجربة بلانك (الشاهد) في نفس الشروط التي تتمثل في :

تحضير 5 مليلتر من محلول حمض النتريك (HNO_3)، 10 مليلتر من موليبيدات الأمونيوم، 10 مليلتر من فانادات الأمونيوم ثم نمدد المحلول بالماء المقطر إلى غاية 100 مليلتر.

طريقة الحساب :

بعد أن تحصلنا على خمس محاليل قياسية مع الشاهد ذوات التراكيز 1، 2، 3، 4، 5 ميكروغرام/مل (من الفوسفور).

الباب الثاني
الفصل -د- تحليل الفوسفاتيدات

بواسطة جهاز (Spectromètre) قياس الطيف الضوئي نقرأ إمتصاصية كل محلول، ثم نرسم منحنى الإمتصاصية بدلالة تركيز الفوسفور، ومنه نستنتج قيمة التركيز المجهول (C) لكل عينة وذلك انطلاقاً من قيمة إمتصاصية المحلول المقاسة بمقياس الطيف الضوئي، ثم نقرأ مايقابلها من التركيز على منحنى المعايرة.

والعلاقة التي تعطي نسبة الفوسفور في العينة هي :

$$P\% = 0,025C \cdot \frac{100}{m}$$

حيث :

C : نسبة الفوسفور المقروءة على منحنى المعايرة بـ (مغ/مل).

m : كتلة عينة الزيت بالغرام

P% : نسبة الفوسفور في الزيت (كتلية)

أما نسبة الفوسفولبيدات فنحصل عليها إصطلاحاً بضرب نسبة الفوسفور المحسوبة في المعامل 26

$$\text{نسبة الفوسفولبيدات} = \text{نسبة الفوسفور} \times 26$$



الباب الثالث : النتائج والمناقشة

الفصل - أ - الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيوت

III-أ-1- تقدير نسبة الزيت :

الجدول-8- نسبة الزيت في الثمار الثلاثة المدروسة لشجرة البطم

وزن 100 ثمرة بالغرام	اللورن بالغرام للمادة المطحونة	نسبة الزيت (%)	
5.33	8.7	20	الثمرة الحمراء
10.60	11.10	44	الثمرة الخضراء
9.37	10.05	42	الثمرة السوداء

يتضح من الجدول-8- أن كمية الزيت متقاربة من الثمرتين الخضراء و السوداء (44% و 42% على التوالي) بينما هي منخفضة في الثمرة الحمراء (20%) و نظرا لأن المواد الدسمة تصنف حسب إحتوائها من الزيت إلى ثلاثة أصناف هي :

* مواد ذات نسبة مرتفعة (بين 56 و 75 %)

* مواد ذات نسبة متوسطة (بين 36 و 55 %)

* مواد ذات نسبة منخفضة (بين 15 و 35 %)

فإنه يمكن تصنيف الثمار الخضراء و السوداء ضمن المواد ذات النسبة المتوسطة من الزيت، بينما تصنف الثمار الحمراء ضمن المواد ذات النسبة المنخفضة من الزيت .

وعند مقارنة نسبة الزيت في الثمرتين الخضراء و السوداء مع نظيراتها في بذور غذائية أخرى كما في

الجدول-9- يمكن أن نقول أن الثمرتين الخضراء و السوداء غنيتين بالمادة الدسمة .

الجدول-9- نسبة الزيت في البذور الزيتية

مصدر المادة الذسمة	نسبة الزيت %	
	البذرة	النواة
عباد الشمس	54-52	66-64
القطن	24-22	38-33
الكتان	48-46	-
الصويا	21.1-19.2	-
الفول السوداني	60.7-40.2	-
النخيل	53.8-54.4	-
العنب	15-10	-
القمح	-	12-5
الذرة	-	26-12
الأرز	-	12-8
المشمش	-	45-35
البرقوق	-	60-30
اللوز	-	53-42
الزيتون	-	49-23

عند مقارنة نسبة الزيت في الثمار الثلاثة المدروسة فيما بينها نستطيع القول أن أكبر نسبة من الزيت تكون في الثمار الناضجة (الخضراء والسوداء).
فيما يخص رائحة الزيوت الثلاثة فهي مقبولة ومميزة أما اللون فإنه أصفر بالنسبة لزيوت الثمار الخضراء والسوداء وأصفر برتقالي بالنسبة لزيوت الثمار الحمراء.

III-أ-2 الثوابت الفيزيائية و الكيميائية :

يوضح الجدول -10- بعض الثوابت الفيزيائية و الكيميائية للزيوت المدروسة.

الجدول -10- الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيوت المدروسة

معامل الإنكسار	الكثافة	نسبة المواد اللامتصينة	الرقم اليودي (II)	رقم التصبن (IS)	نسبية الأحماض الحسرة (أوليك)	رقم الحامض (IA)	زيت النمرة
1.4740	0.9268	5.128	90.73	194.22	10.41	20.71	الحمراء
1.4696	0.9073	1.764	100.5	198.61	4.55	9.06	الخضراء
1.4690	0.9170	1.593	100.00	200.54	3.26	6.48	السوداء

يلاحظ أن النتائج المحصل عليها تتفق في كثير من الأحيان مع نتائج أحد الباحثين فعند مقارنتها مع نتائج الجدول -6- والتي تعطي القيم العظمى والصغرى والمتوسطة لبعض من هذه العوامل نجد أنها قريبة منها، أما الفروق الملاحظة بينها فتعزى إلى عدة عوامل منها :

* الأصل الجغرافي

* النوع النباتي

* البيئة و التربة و غيرها

إن قيم رقم التصبن للزيوت الثلاثة المستخلصة تتراوح (بين 194 - 200) يمكن التنبؤ من خلالها بقيمة الكتلة الجزيئية المتوسطة للجليسيريدات الثلاثية $M_{moy}^{T.G}$ ، وكذا بقيمة الكتلة الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية $M_{moy}^{A.G}$ للجليسيريدات الثلاثية، وهي قيم تحسب من العلاقتين التجريبتين التاليتين [11] :

$$M_{moy}^{T.G} = \frac{3 \times 56110}{I.S}$$

$$M_{moy}^{A.G} = \frac{M_{moy}^{T.G} - 38}{3}$$

بحيث أن I.S رقم التصبن

تجمع قيم هذه الكتل المتوسطة بالنسبة للزيوت الثلاثة المدروسة في الجدول -11-.

الجدول-11- الكتل الجزيئية للأحماض الدهنية والجليسيريدات الثلاثية
للزيوت الثلاثة المدروسة (ثمرة البطم)

السوداء	الخضراء	الحمراء	زيت الثمار
839.38	847.54	866.69	الوزن المتوسط للجليسيريدات الثلاثية غ/مول
267.12	269.84	276.23	الوزن المتوسط للأحماض الدهنية غ/مول

تدل القيم المتوسطة للكتل الجزيئية للأحماض الدهنية المكونة للمواد الدسمة المدروسة والمحسوبة من العلاقة النظرية $M_{moy}^{A.G}$ أن كل الزيوت تتكون من أحماض دهنية ذات سلسلة كربونية تتراوح (بين 16 و18) ذرة كربون، وذلك لأن القيم المحسوبة للكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية للزيوت المدروسة تتراوح قيمها من (267 إلى 276) وهي قيم أكبر من 254 (الكتلة الجزيئية لحمض البالميتوليك C16:1) وأقل من 284 (الكتلة الجزيئية لحمض الستياريك C18:0).

وتكون الأحماض الدهنية التي تحتوي على 18 ذرة كربون هي السائدة نظرا لأن قيم الكتل الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية المكونة للزيوت قريبة من الكتل الجزيئية للأحماض الدهنية التي تحتوي على 18 ذرة كربون منها للأحماض التي تحتوي على 16 كربون.

وتدل القيم المتوسطة للكتل الجزيئية للجليسيريدات الثلاثية والمحسوبة من العلاقة $M_{moy}^{T.G}$ أن الجليسيريدات الثلاثية للزيوت يمكن أن تتكون في الغالب من أحماض البالميتيك، والأوليك، واللينولييك، ذلك لأن قيم الكتل الجزيئية المتوسطة تتراوح من (839 إلى 866) وهي قيم تنتمي للمجال: (من 806 لـ: PPP إلى 884 لـ: 000)

بما أن القيم المنخفضة نسبيا للكتل الجزيئية المتوسطة للجليسيريدات الثلاثية تدل على ارتفاع نسبة النوع GU3 في الزيت، فإنه يمكن التنبؤ بوجود نسبة معتبرة من GU3 في زيتي الثمرتين الخضراء والسوداء، بينما يكون أقل في زيت ثمرة الحمراء.

أما بالنسبة للرقم اليودي فإن النتائج المتحصل عليها تنتمي للمجال (90.73-100.5)، فإذا أخذنا بعين الاعتبار تقسيم الزيوت إلى (جافة، نصف جافة، غير جافة) فإننا نستطيع القول بأن الزيوت الثلاثة المدروسة تنتمي إلى الزيوت النصف جافة (90-130)[1].

وبما أن الرقم اليودي يعتبر كمقياس لمقدار عدم التشبع فإن الزيوت الثلاثة تصنف ضمن الزيوت المتوسطة في درجة عدم التشبع، فرقمها اليودي أقل من زيوت الثمار العالية في عدم التشبع كالكتان

(170-204) و التانج (160-175) و أكبر من الرقم اليودي للزيوت المنخفضة في درجة عدم التشبع كزيت النخيل (44-54) و زيت جوز الهند (7.5-10.5) والجدير بالذكر أن الدهون التي تحتوي على كمية قليلة من أحماض دهنية غير مشبعة ولها أرقام يودية منخفضة تكون صلبة على درجة الغرفة، وهذا ما يفسر تجمد زيت الثمرة الحمراء عند درجة حرارة الغرفة في حين أن زيوت الثمرتين الخضراء والسوداء سائلة عند نفس درجة الحرارة، وهذا ما ينبئ بإحتوائها على كمية كبيرة من أحماض دهنية غير مشبعة. أما إذا ما قرنا الأرقام اليودية للزيوت الثلاثة المدروسة فيما بينها فإن النتائج توحي بأن زيت الثمرة الخضراء يكون الأكثر في عدم التشبع و يليه زيت الثمرة السوداء ثم زيت الثمرة الحمراء. يدل رقم الحامض على نسبة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في الزيت حيث أن قيمة رقم الحامض تراوحت من 6 في زيت الثمار السوداء إلى 20 في زيت الثمار الحمراء . و يمكن أن نرجع إرتفاع رقم الحامض في زيت الثمار الحمراء إلى عدم تمام نضجها . كما حددت بعض العوامل الأخرى الفيزيائية كعامل الإنكسار و الكثافة حيث تراوحت كثافة الزيوت بين 0.9073 في زيت الثمرة الخضراء إلى 0.9268 في زيت الثمرة السوداء و هي قيم قريبة جدا من قيم زيوت نباتية أخرى كما في الجدول :-12-

الجدول-12- أهم العوامل والخصائص الفيزيائية والكيميائية لبعض الزيوت النباتية الغذائية [12]

نسبة المواد اللامتصينة	الرقم اليودي	رقم للتصين	معامل الإنكسار 20م	الكثافة عند 15م	المادة الدهنية
0.9-0.3	136-119	194-186	1.478-1.474	0.927-0.920	عباد الشمس
2-0.6	117-90	199-189	1.476-1.472	0.932-0.918	القطن
2-0.2	141-120	195-170	1.478-1.474	0.934-0.922	الصويا
2.5-0.2	133-111	190-187	1.474-1.471	0.926-0.924	الذرة
3-0.5	89.9-72	200-185	1.471-1.466	0.918-0.914	الزيتون
1-0.2	106-95	180-171	1.476-1.472	0.918-0.911	السلجم (كولزا)

تراوحت قيم معامل الإنكسار بين (1.4740-1.4690) و هو ضمن مجال الزيوت النباتية المعتدلة من ناحية محتواها من الأحماض الدهنية غير المشبعة إذا ما قورنت بالزيوت عالية التشبع كزيت النخيل

الباب الثالث

الفصل -أ- الثوابت الفيزيائية والكيميائية للزيوت

والكاكاو والتي يكون معامل إنكسارها في المجال (1.453-1.456) أو الزيوت عالية اللاتشبع كزيت بذرة الكتان التي يكون معامل إنكسارها في المجال (1.477-1.482)[14]
أما نسبة المواد اللامتصبة فإنها تجاوزت النسبة (1%) مما يدل على أن الزيوت المدروسة تصنف ضمن الزيوت الغنية بالمواد اللامتصبة خاصة إذا ما قورنت بزيوت أخرى كزيوت : القطن و الصويا و الذرة والزيتون التي تبلغ فيها (3%) كما في الجدول -12-.

الفصل -ب- تركيب الزيوت من الأحماض الدهنية .

إن التركيب الكيميائي للزيوت الثلاثة بالأحماض الدهنية و المحددة بتقنية التحليل الكروماتغرافي - الطور الغازي : CPG- الممجة في الجدول-13- .
والمبينة في الأشكال.

الجدول-13- النسبة المئوية بالوزن للأحماض الدهنية
في الزيوت الثلاثة المدروسة (ثمرة البطم)

النسبة المئوية الكتلية %			الحمض الدهني
زيت الثمرة السوداء	زيت الثمرة الخضراء	زيت الثمرة الحمراء	
0.029	-	0.74	C 12 : 0
0.07	0.076	0.1	C 14 : 0
19.999	17.205	20.665	C 16 : 0
2.311	2.123	1.663	C 16 : 1
0.195	-	-	C 17 : 0
0.057	-	-	C 17 : 1
0.688	1.146	1.462	C 18 : 0
50.827	52.418	51.341	C 18 : 1
24.288	26.554	22.88	C 18 : 2
0.579	0.477	-	C 18:3
0.039	-	0.435	C20:0
-	-	0.714	C22:0
2.092	1.974	2.243	O/L
21.020	18.427	24.116	أحماض دهنية مشبعة
78.062	81.572	75.884	أحماض دهنية غير مشبعة
3.713	4.426	3.146	أحماض دهنية غير مشبعة
			أحماض دهنية مشبعة

تبين هذه النتائج أن الأحماض الدهنية غير المشبعة هي المكون الغالب في تركيب كل الزيوت. وصل مجموع نسب الأحماض الدهنية غير المشبعة إلى (81.572%) في زيت الثمرة الخضراء، أهمها حمض الأولييك بنسبة (52.418%) يليه حمض اللينولييك بنسبة (26.554%) بينما يتواجد حمض البالميتولييك واللينولنيك بنسب ضئيلة هي على التوالي (2.123% و 0.477%) في حين تقدر نسبة الأحماض الدهنية المشبعة في الثمرة الخضراء بحوالي (18.42%) أغلبها حمض البالميتيك بنسبة (17.2%) والستياريك بنسبة (1.146%) أما حمض الميريستيك فيوجد على شكل آثار. بالنسبة لزيت الثمرة السوداء فإن نسبة الأحماض غير المشبعة قد بلغت (78.062%) أهمها حمض الأولييك به (50.82%) ويليه حمض اللينولييك بنسبة (24.288%) بينما يتواجد حمض البالميتولييك واللينولنيك بـ: (2.31%) و (0.57%) على التوالي.

أما الأحماض الدهنية المشبعة بهذه العينة من الزيت فتتكون أساسا من حمض البالميتيك بنسبة (20%) والبقية على شكل آثار إلى جانب وجود نسب ضعيفة من الحمضين (C17 : 0 و C17 : 1). فيما يخص زيت الثمرة الحمراء فإن نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة أقل نسبا من سابقتها حيث بلغت (75.88%) أهمها حمض الأولييك (51.34%) وحمض اللينولييك بنسبة (22.88%) وأقلها حمض البالميتولييك بنسبة (1.66%) أما الأحماض الدهنية المشبعة فقد بلغت نسبة (24.11%) أغلبها حمض البالميتيك (20.66%) ويليه حمض الستياريك بنسبة (1.46%) أما باقي الأحماض الدهنية المشبعة فهي على شكل آثار.

إلى جانب هذا كله نلاحظ تواجد حمضي أرشديك بنسبة (0.435%) وحمض بهنيك بنسبة (0.714%) ذو سلسلة كربونية طويلة نوعا ما وربما هذا ما يفسر تجمد زيت الثمرة الحمراء في درجة حرارة الغرفة. من نتائج التحليل الكمي والكيفي للأحماض الدهنية للزيوت المدروسة لثمرة البطم بطريقة كروماتوغرافيا الطور الغازي ، يلاحظ أن جل التنبؤات والإقتراحات الخاصة بالتركيب الحمضي الدهني للزيوت والمستنتجة من خلال دراسة العوامل والخصائص الفيزيائية والكيميائية قد تحققت وهذا ما يبين أهمية تعيين هذه العوامل في تحليل الزيوت ومراقبة جودتها.

عند مقارنة نتائج التحليل الكمي والكيفي للأحماض الدهنية للزيوت المدروسة فيما بينها مع زيوت مواد نباتية أخرى كما في الجدول-14- فإننا نلاحظ ما يلي :

* إن التركيب الحمضي الدهني لزيوت ثمار البطم قريبة الشبه من تركيب زيوت نباتية غذائية وهي زيوت: بذرة القطن ، الفول السوداني ، الزيتون ، النخيل ، عباد الشمس ، السمسم والذرة.

* إن الأحماض الدهنية الموجودة بكثرة في الزيوت المدروسة والتي تفوق نسبتها (20%) هي حامضا الأولييك (O) واللينولييك (L) في الزيوت الثلاثة بالإضافة إلى حامض البالميتيك (P) في زيت الثمرة الحمراء.

الباب الثالث

الفصل -ب- تركيب الزيوت من الأحماض الدهنية

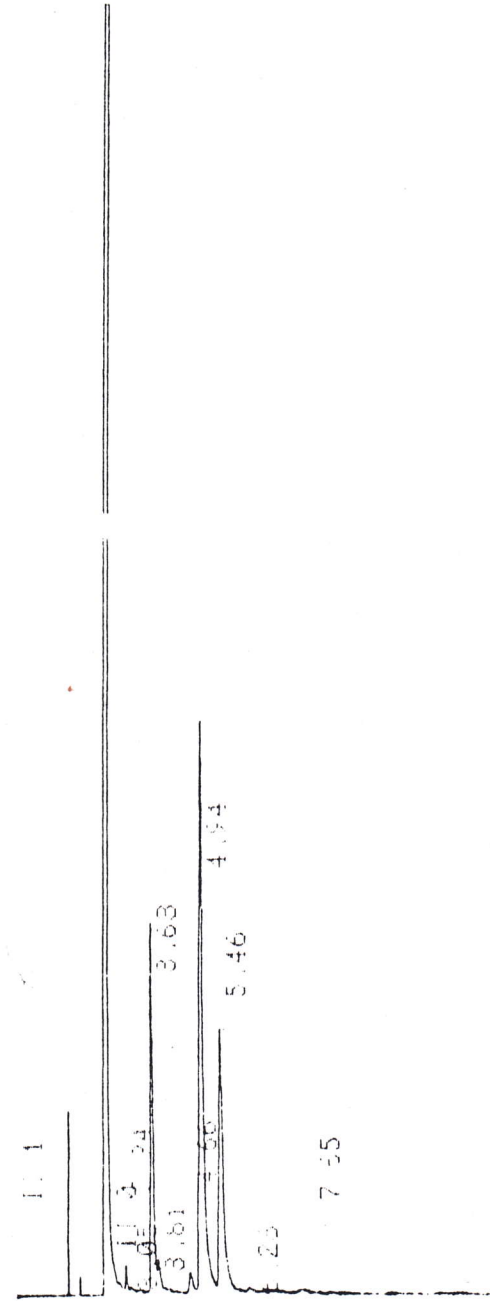
* إن التركيب الحمضي الدهني من حمض البالمتيك لزيت الثمرتين الحمراء والسوداء يشبه لحد كبير زيت القطن.

الجدول -14- النسب المئوية بالوزن للأحماض الدهنية في بعض الزيوت الغذائية [12]

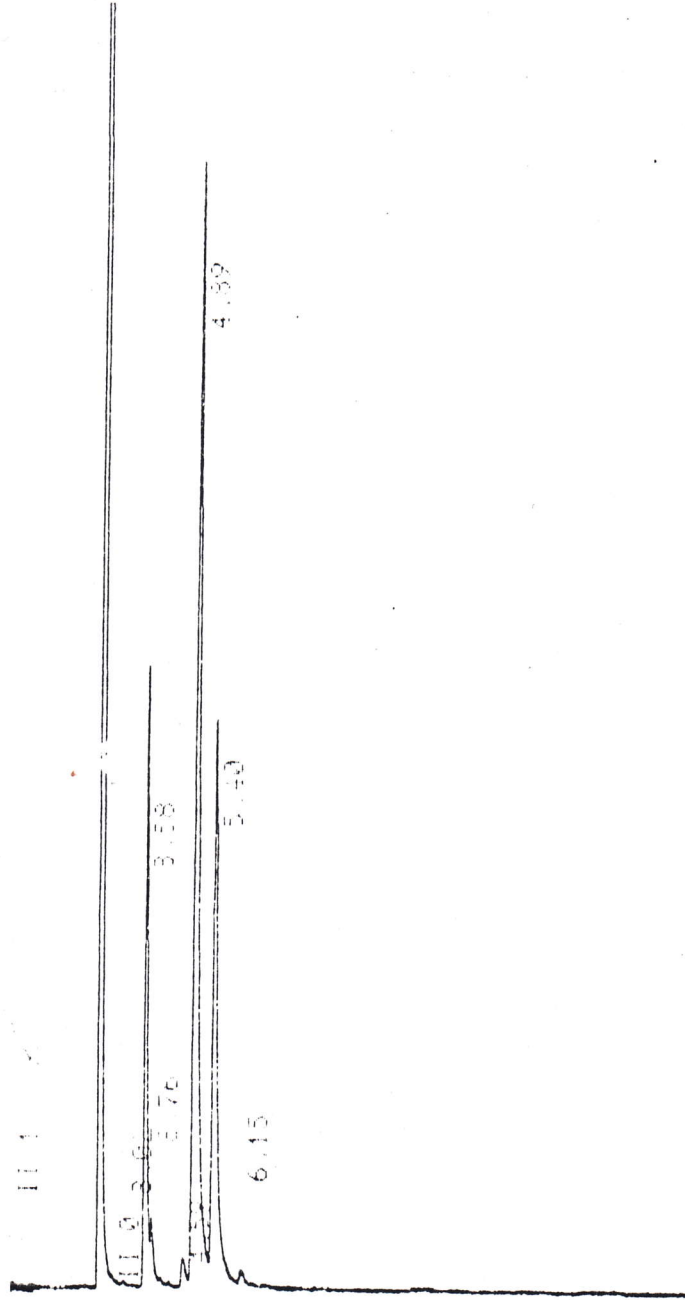
النسبة المئوية بالوزن للحمض الدهني							للزيت
C18:3	C18:2	C18:1	C16:1	C20:0	C18:0	C16:0	
0.2>	70-62	25-15	0.4>	1>	6-4	7-5	عباد الشمس
55.2-51	56-49	27-26	44-16.7	-	7-2.4	9-3.7	كولزا
10-4	62-50	26-17	0.2>	1.2>	5-2	13-8	صويا
2>	62-55	32-24	1>	1>	4-1	13-8	الذرة
1>	60-34	21-13	1>	-	-	31-17	القطن
0.2>	20-12	80-73	0.2>	0.3>	2>	7-6	الكارطام
0.4>	12-9	41-37	0.3>	0.4>	-	46-43	النخيل
1>	14-3	80-61	1>	0.5>	6-3	14-8	الزيتون

الباب الثالث

الفصل -ب- تركيب الزيوت من الأحماض الدهنية



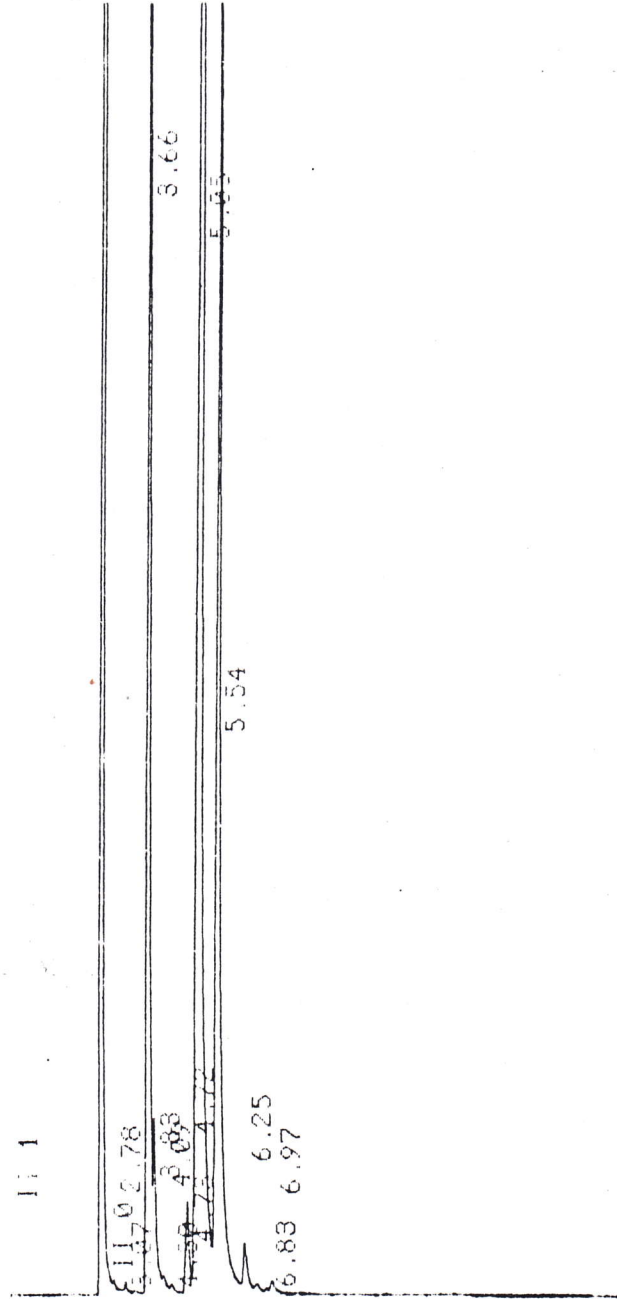
الشكل [8] : التحليل الكروماتوغرافي للأحماض الدهنية لزيت الثمرة الحمراء



الشكل [9] : التحليل الكروماتوغرافي للأحماض الدهنية لزيت الثمرة الخضراء

الباب الثالث

الفصل -ب- تركيب الزيوت من الأحماض الدهنية



الشكل [10] : التحليل الكروماتوغرافي للأحماض الدهنية لزيت الثمرة السوداء

الفصل -ج- التركيب الجليسردي :

من أجل تعيين التركيب الجليسردي مع الأخذ بعين الاعتبار لتركيب الأحماض الدهنية الناتج بواسطة CPG ، وذلك بتطبيق معادلات من GUNSTONE قمنا بتحويل النسب الكتلية للأحماض الدهنية ذات النسب أكثر من 1 إلى نسب مولية كما في الجدول -15-

الجدول -15- النسب المئوية لأهم الأحماض الدهنية المكونة للزيوت الثلاثة لثمرة البطم

النسب المئوية (%)			الحمض الدهني
زيت الثمرة السوداء	زيت للثمرة الخضراء	زيت الثمرة الحمراء	
21.905	18.652	22.662	C 16 : 0
0.679	1.119	1.445	C 18 : 0
2.5551	2.319	1.838	C 16 : 1
50.539	51.587	51.112	C 18 : 1
24.323	26.320	22.941	C 18 : 2
22.584	19.771	24.107	S
77.413	80.226	75.891	U
11.475	8.795	13.075	X

بحيث :

$$S = (C16:0)\% + (C18:0)\%$$

$$U = (C16:1)\% + (C18:1)\% + (C18:2)\%$$

$$X = \left(\frac{3S}{20}\right)^2 \text{ si } S \leq 66.66\%$$

يبين الجدول -16- النسب المولية لكل جلسريد ثلاثي من النوع GS₂U ثنائي التشبع ومن هذا الجدول يتضح أن ثنائي بالميتو أوليين يكون الجليسردي الثلاثي الأساسي في الزيوت الثلاثة ويعزي هذا إلى أن الحمضين البالمتيك والأولييك هما الحمضان السائدان في كل الزيوت كما يظهر في الجدول -13- إذ أن نسبة حمض البالمتيك تتراوح بين (17.205 %) في زيت الثمار الخضراء و 20.665 % في زيت الثمار الحمراء.

الباب الثالث

الفصل -ج- التركيب التركيب الجليسردي

و أما نسبة حمض الأوليك فهي تتراوح بين 50.827 % الثمار السوداء و 52.418 % في زيت الثمار الخضراء.

وهناك نقطة تسترعي الإنتباه وهي أن الزيوت الثلاثة التي إحتوت نسبة عالية من PPO ثنائي بالميتو أوليين قد إحتوت أيضا على نسب عالية نسبياً من الجليسردي الثلاثي PPL ثنائي بالميتولينولين حيث تراوحت نسبة هذا الأخير من 2.568 % في زيت الثمار الخضراء و 3.492 % في زيت الثمار الحمراء. أما الجليسيريدات الأخرى من نوع GS₂U فقد وجدت بكميات ضئيلة وأحيانا على شكل آثار فقط.

الجدول -16- النسب المولية للجليسيريدات الثلاثية من النوع GS₂U للزيوت الثلاثة المدروسة لثمرة البطم (%)

زيت الثمرة السوداء	زيت الثمرة الخضراء	زيت الثمرة الحمراء	GS ₂ U
0.355	0.226	0.279	PPP _o
7.047	5.033	7.781	PPO
3.391	2.568	3.492	PPL
0.00034	0.0008	0.001	StStPo
0.006	0.018	0.031	StStO
0.003	0.0092	0.014	StStL
0.022	0.027	0.035	PStPo
0.436	0.603	0.992	PStO
0.210	0.308	0.445	PStL
11.470	8.793	13.07	المجموع

يبين الجدول-17- النسب المولية لأنواع الجليسيريدات الثلاثية من الصنف GS₂U (الجليسيريدات أحادية التشعب) إن أحماض البالميتيك والأوليك واللينوليك هي السائدة في تركيب الزيوت الثلاثة وهذا أدى إلى ارتفاع كمية الجليسيريدات الثلاثية ثنائي أوليو بالميتين POO وبالميتو أوليولينولين (POL) بالنسبة لباقي الأنواع الأخرى كما ظهرت نسبة معتبرة من ثنائي لينوليوبالميتين (LLP)

الجدول-17- النسب المئوية للجليسريدات الثلاثة من النوع GSU2

للزيوت الثلاثة المدروسة لثمرة البطم (%)

زيت الثمرة السوداء	زيت الثمرة الخضراء	زيت الثمرة الحمراء	GSU2
0.0471	0.032	0.025	PPoPo
18.519	16.273	19.685	POO
4.289	4.236	3.965	PLL
0.001	0.0019	0.001	StPoPo
0.574	0.976	1.255	StOO
0.132	0.254	0.252	StLL
1.869	1.463	1.415	PPoO
0.899	0.746	0.635	PPoL
17.825	16.606	17.671	POL
0.057	0.087	0.090	StPoO
0.027	0.044	0.040	StPoL
0.552	0.996	1.126	StLO
44.79	41.71	46.16	المجموع

يبين الجدول-18- نسب الجليسرديات الثلاثية من النوع GU3 (الجليسرديات ثلاثية اللاتشبع) نستخلص من هذا الجدول أن النوع ثنائي أوليولينولين (OOL) يمثل أعلى نسبة من الجليسرديات في الزيوت الثلاثة المدروسة ويلاحظ أن هذه النسبة تزيد بزيادة نسبة حمض الأوليك في الزيت ، فعندما كانت نسبة حمض الأوليك في زيت الثمار الخضراء مساوية إلى (52.14%) بلغت نسبة OOL حوالي 20.134 % ، وعندما كانت نسبة حمض الأوليك في زيت الثمار السوداء 50.827% بلغت نسبة OOL حوالي 17.563% ومع هذا واضح أن الجليسرديات الثلاثية الأخرى من نوع GU3 مثل ، OOO ، LLL ، LLO ، PoLO, PoOO هي متواجدة أيضا بنسب معتبرة نسبيا أما باقي الجليسرديات ثلاثية اللاتشبع فهي متواجدة بكميات ضئيلة أو على شكل آثار .

الجدول -18- النسب المئوية للجليسريدات الثلاثية من النوع GU3

للزيوت الثلاثة المدروسة لثمرة البطم (%)

زيت الثمرة السوداء	زيت الثمرة الخضراء	زيت الثمرة الحمراء	GU3
0.0015	0.001	0.0005	PoPoPo
12.164	13.154	12.449	LOO
1.356	1.747	1.125	OOO
0.092	0.079	0.048	LLL
0.044	0.040	0.021	LPoO
1.842	1.773	1.343	PoPoL
0.426	0.461	0.270	PoOO
8.452	10.272	7.520	PoLL
17.563	20.134	16.762	OLL
1.773	1.810	1.205	LOO
			PoLO
43.713	49.471	40.476	المجموع

إن النتائج الخاصة بالتركيب الخاصة بالتركيب الجليصريدي للزيوت الثلاثة قد أكدت جل التنبؤات والإقتراحات المذكورة سابقا والمستنتجة من تعيين رقم التصبن للزيوت مما يبين أهمية تعيين هذه العوامل الكيميائية في تحليل الزيوت.

تصنف الجليسريدات الثلاثية للزيوت النباتية بعدة طرق منها (26) الطريقة التي تعتمد على وجود وفرة من أحد أنواع الجليسريدات البسيطة مثل OOO, LLL, LnLnLn, فمثلا تحتوي عدة زيوت نباتية على نسبة معتبرة من LLL كما في حالة عباد الشمس (34%) والذرة (22%) والصويا (20%) وغيرها ولا يوجد هذا النوع في الزيوت الأخرى كما في حالة زيوت الزيتون والكافور والنخيل أو يتواجد ولكن بنسبة ضئيلة جدا. أما الجليسيد الثلاثي OOO فيوجد بنسب معتبرة في زيوت الزيتون والسلجم (الفقير بحامض أورسيك) والبقول السوداني وزيت الجوز وهو مكون ضئيل في زيوت الذرة وعباد الشمس والقطن وبذرة الكتان والصويا والخرطام والكافور، أما الجليسيد الثلاثي LnLnLn فهو المكون الأساسي لزيوت بذرة الكتان ويغيب تقريبا في جميع الزيوت النباتية الأخرى.

الباب الثالث

الفصل -ج- التركيب التركيب الجليسردي

وتعتمد الطريقة الثانية للتصنيف على أنواع الجليسيريدات الثلاثية المختلطة مثل PLO و LLP و LLO و OLO و POO و PLL و PPO و PPL وهي الأنواع الرئيسية في الزيوت النباتية الطبيعية وهي موجودة في زيوت الصويا ، والذرة عباد الشمس ، الخرطوم ، القطن الفول السوداني. كما يمكن تصنيف الجليسيريدات الثلاثية على أساس إحتوائها على نوع محدد من الأحماض الدهنية.

فمثلا : الجليسيريدات الثلاثية التي تحتوي نسبة عالية من بقايا حامض الأوليك هي السائدة في زيوت الزيتون والسجلم (عديم حامض أورسيك) والجوز ، أما الجليسيريدات الثلاثية التي تحتوي نسبة عالية من بقايا حامض بالمتيك فهي لزيوت النخيل والكاكو ، أما التي تحوي نسبة عالية من حامض اللينولييك فهي لزيوت الذرة وعباد الشمس والقطن والصويا.

تساعد التصنيفات السابقة في الكشف عن القيمة الغذائية والحيوية للزيوت النباتية الطبيعية وخاصة غير المألوفة وذلك بعد ضمها إلى مجموعة محددة من الزيوت الغذائية المعروفة. وتجمع للأغراض السابقة في الجدولين -19-، -20- أنواع الجليسيريدات الثلاثية الغالبة والتي تفوق أو تساوي نسبتها 3 % وكذا الضئيلة والتي تقل نسبتها عن 3% وهي نتائج لزيوت نباتية مألوفة ومدروسة عينت بطرائق مختلفة من عدة باحثين والتي جمعت في المصدر [26].

الجدول -19- التركيب الجليسردي لبعض الزيوت النباتية الغذائية تحوي على جليسيريدات ثلاثية غالبية نسبتها أكبر أو تساوي 3% [26]

الجليسيريدات الثلاثية الغالبة	عدد الجليسيريدات الثلاثية المكتشفة %	المادة الدهنية
StO O, POP, POL, POO, OLO, OOO	20-10	الزيتون
POL, OLO, LLP, LLO, LLL	16-8	الذرة
LLSt, POL, OLO, PLL, LLO, LLL	14-8	عباد الشمس
POL, LLO, LLP, LLL	22-16	القطن
POO, PLL, LLO, OOO, OLO	11	السجلم (قليل حمض الأورسيك)
StLL, OLO, POL, PLL, LLO, LLL	23-16	الصويا

الجدول-20- التركيب الجليسردي لبعض الزيوت النباتية الغذائية، تحوي على جليسريدات ثلاثية ضئيلة، نسبتها أقل من 3% [26]

أنواع الجليسريدات الثلاثية التي تحوي Ln و St	المادة الدهنية
PoOSt, PSt St, St OSt, PPOSt, POSt, PPSt, LnOSt	الزيتون
POSt, LnOSt, OOST, PLnSt	الذرة
LnLnSt, StLnSt, PLnSt, OLnSt	عباد الشمس
POSt, OOST, PLnSt, LnOSt, LnLnSt	القطن
OOST, LnOSt	السلجم (قليل حمض الأورسيك)
StOO, PLnSt, St LnSt, POSt, LnOSt, LnLnSt	الصويا

عند مقارنة قيم الجدولين السابقين بنتائج الجدولين-20- و -21- اللذين يضمن نفس المعلومات الخاصة بالزيوت الثلاثة المدروسة يكن أن نصف جميع الزيوت الثلاثة المدروسة ضمن مجموعة زيت الزيتون وذلك لأهميتها الغذائية المرتفعة.

الجدول -20- تركيب الزيوت المدروسة من الجليسريدات الثلاثية التي تفوق نسبتها 3%

أنواع الجليسريدات الثلاثية	زيت التمار
PPL, PPO, PLO, PLL, OLL, OOO, LOO, POO	الحمراء
POO, PPO, PLL, PLO, OLL, OOO, LOO	الخضراء
POO, PPO, PLL, PLO, OLL, OOO, LOO, PPL	السوداء

الجدول-21- تركيب الزيوت المدروسة من الجليسريدات الثلاثية التي تقل نسبتها عن 3%

أنواع الجليسريدات الثلاثية	زيت التمار
PStO, StOO, StLO, PPPo, PPOp, PPP, PoLO, LLL, PoOO	الحمراء
LLL, PoOO, PoLO, PPOo, StLO, StOO, PPL, PPP	الخضراء
LLL, PoOO, PoLO, PPOo, PPOl, PPP, PPPo, StLO, StOO	السوداء

الباب الثالث

الفصل -ج- التركيب التركيبي الجليسيدي

من خلال الجدول -22- نلاحظ تقارب كبير بين مختلف نسب أقسام الجليسيريدات GS3 ، GS2U ، GSU2 ، GU3 في عينات الزيوت الثلاثة لثمرة البطم المدروسة والمحسوبة بالطرق التالية :

- طريقة GUSTONE

- الطريقة الإحصائية.

- طريقة البيان شكل - 7 -

الجدول -22- نسب أقسام الجليسيريدات في عينات الزيوت الثلاثة لثمرة البطم

الثمار السوداء			الثمار الخضراء			الثمار الحمراء			أقسام الجليسيريدات %
3	2	1	3	2	1	3	2	1	
-	1.151	-	-	0.771	-	-	1.3993	-	GS3
12.2	11.84	11.470	9.2	9.404	8.793	13.6	13.228	13.07	GS2U
43.8	40.59	44.791	40.7	38.170	41.7149	45.3	41.611	46.16	GSU2
45	40.368	43.713	50.1	51.630	49.471	41.1	43.70	40.746	SU3
100	99.975	99.974	100	99.975	99.978	100	99.938	99.976	المجموع

حيث :

1 = محسوبة بطريقة GUSTONE

2 = محسوبة بالطريقة الإحصائية RONDON

3 = محسوبة بطريقة البيان شكل - 7 -

ملاحظة : لحساب نسب أقسام الجليسيريدات بالطريقة الإحصائية نتبع ما يلي :

1. نسبة الجليسيريدات المحتوية على دهني واحد هي : % A A A
2. نسبة الجليسيريدات المحتوية على نوعين من الأحماض الدهنية % A A B
3. نسبة الجليسيريدات المحتوية على ثلاثة أنواع من الأحماض الدهنية % (A B C)

حيث

$$AAA\% = a^3/10000$$

$$AAB\% = 3a^2b/10000$$

$$ABC\% = 6abc/10000$$

a , b , c : هي النسب المئوية للأحماض الدهنية

تحليل الفوسفاتيدات

III-د-1 تعيين الفوسفور والفوسفاتيدات في الزيوت :

إعتمدنا على طريقة فانا دوموليبيديك (VANADOMOLYBDIQUE) وهذا من أجل تعيين نسبة الفوسفور
ثم الفوسفوليبيدات

التحليل السبكتروفوتومتري ثم بواسطة جهاز PERKIN) SPECTROPHOTOMETRE
ELMERICOLEMAN 295) والنتائج المتحصل عليها هي كالتالي :

الجدول-23- إمتصاصية المحاليل الفوسفورية للزيوت الثلاثة لثمرة البطم

المحلل	زيت الثمرة الحمراء	زيت الثمرة الخضراء	زيت الثمرة السوداء	الشاهد
Tmoy (%)	62.5	88.65	79.5	0
Amoy (%)	0.2041	0.052	0.099	100

الجدول-24- إمتصاصية المحاليل القياسية والشاهد

C : ميكروغرام/مل	1	2	3	4	5
Tmoy (%)	95	90	88	80.9	7.6
A moy (%)	0.0232	0.046	0.055	0.092	0.119

حيث : C تركيز الفوسفور في التحاليل ب (ميكروغرام /مل)

A Moy : متوسطة الإمتصاصية

T Moy : النفاذية المتوسطة بحيث : $T Moy = \text{Log}_{10} (100 / Amoy)$

باستعمالنا لجدول المحاليل القياسية رقم -24- تمكنا من رسم المنحنى القياسي A Moy بدلالة C أما في

الشكل - 11 -

وإنطلاقاً منه تمكنا من حساب التراكيز المجهولة لعينات الزيت الثلاثة والتي هي على التوالي

$$C_1 = 8.8 \text{ ug/ml} : \text{ العينة الحمراء}$$

$$C_2 = 2.2 \text{ ug/ml} : \text{ العينة الخضراء}$$

$$C_3 = 4.19 \text{ ug/ml} : \text{ العينة السوداء}$$

وبالإعتماد على هذه القيم (تركيز الفوسفور في عينات الزيت الثلاثة) إستطعنا حساب نسبة الفوسفور و الفوسفوليبيدات في العينات.

النتائج المتحصل عليها من المنحنى القياسي شكل - 11 - والعلاقتين السابقتين تجمع في الجدول -25-

الجدول -25- نسب الفوسفور و الفوسفوليبيدات في عينات الزيوت الثلاثة لثمرة البطم

المحاليل	تركيز الفوسفور (ميكروغرام/مل)	الفوسفور أ (%)	على صورة فوسفور جزء المليون (PPM)	نسبة الفوسفاتيدات (%)
المحلول 1	8.85	0.04174	417.4	1.085
المحلول 2	2.28	0.01	100	0.26
المحلول 3	4.3	0.01853	185.3	0.481

بحيث :

المحلول (1) = زيت الثمرة الحمراء

المحلول (2) = زيت الثمرة الخضراء

المحلول (3) = زيت الثمرة السوداء

عند مقارنة نسبة الفوسفاتيدات في الزيوت الثلاثة المدروسة مع باقي الزيوت النباتية كما في

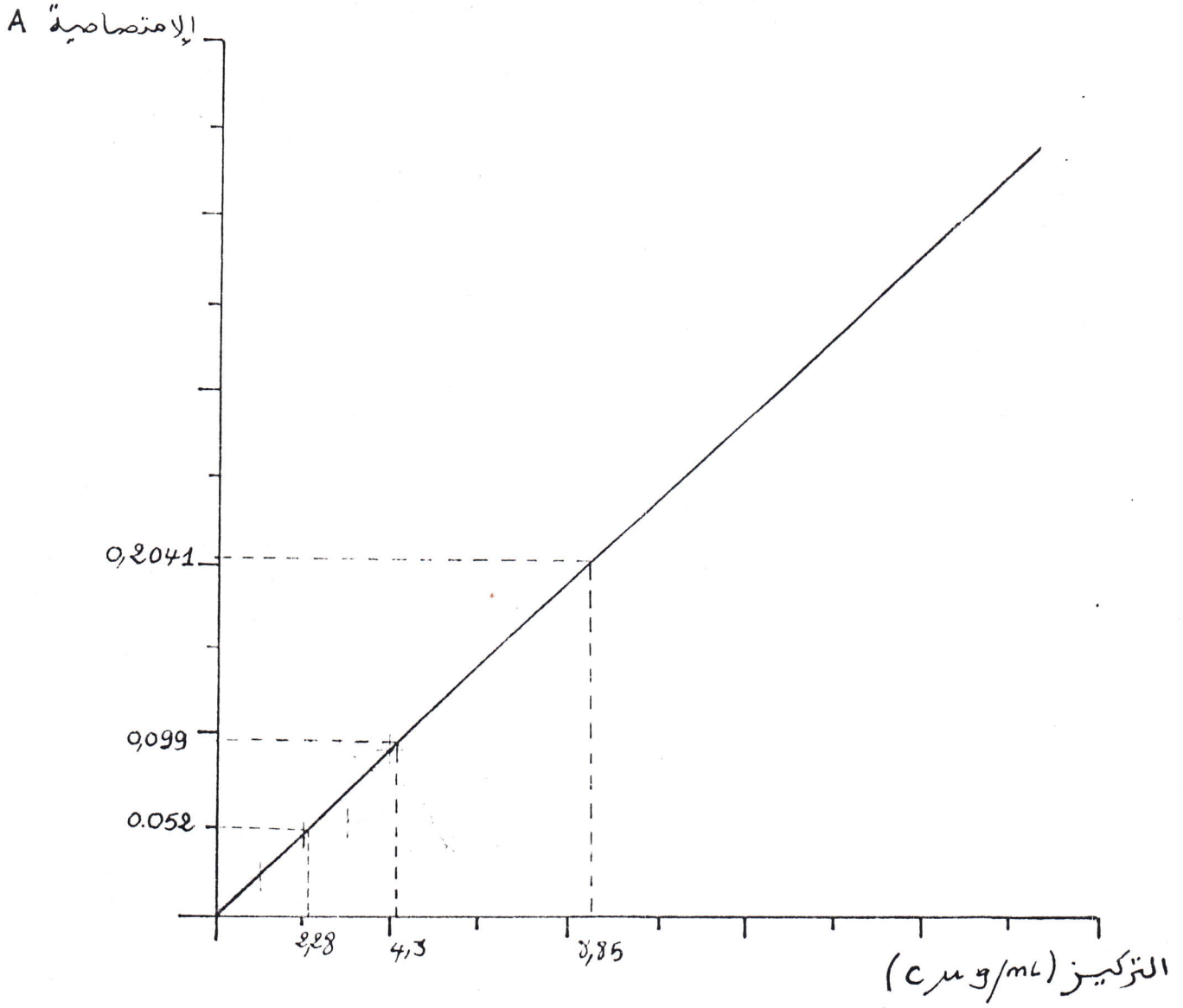
الجدول -4- فإننا نلاحظ أن :

* نسبة الفوسفوليبيدات في زيت الثمرة الحمراء (1.085 %) مرتفعة نوعاً ما

* نسبة الفوسفور لبيدات في زيتي الثمرتين الخضراء والسوداء وهي على التوالي (0.26% 0.481%)

متوسطة على العموم حيث أنها أقل من الصويا والقطن وعباد الشمس (0.5% - 3.2%) وأكثر من الكتان والسمسم والقمح (0.08% - 0.3%).

الباب الثالث
الفصل د- تحليل الفوسفاتيدات



الشكل -11- المنحنى القياسي

خاتمة عامة

إن مساهمتنا في الدراسة الكيميائية لزيوت ثلاث مواد دسمة نباتية محلية تنتمي إلى عائلة نباتية واحدة مكنتنا من التعرف على أهم العوامل و الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للزيوت و كذا لتحديد تركيبها الجليسردي، ثم تحديد نسبة الفوسفور و الفوسفاتيدات للزيوت الثلاثة.

بينت نتائج التحليل الكروماتوغرافي للطور الغازي أن الزيوت الثلاثة تحتوي على كميات عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة أهمها حمض الأوليك ثم اللينوليك.

و بناء على النتائج المحصل عليها، يمكن استخلاص ما يلي :

- إن نتائج التحليل الكمي و الكيفي للأحماض الدهنية للزيوت المدروسة بطريقة كروماتوغرافيا الطور الغازي موافقة لجل التنبؤات إنطلاقا من قيم العوامل الفيزيائية و الكيميائية. كما أن التركيب الجليسردي للزيوت و المحسوب بطريقة Gunstone و الطريقة الإحصائية كان موافقا للتنبؤات المستنتجة من تعيين رقم التصبن و هذا ما يؤكد أهمية هذا العامل في تحليل الزيوت.

- يمكن استعمال الزيوت المدروسة في الأغراض الغذائية لاحتوائها على نسب هامة من الأحماض الدهنية غير المشبعة و هي أحماض يطلق عليها اسم الأحماض الدهنية الأساسية كونها مطلوبة للجسم و لا يمكن اصطناعها حيويا، بل يجب أن يزود بها الجسم عن طريق الوجبات الغذائية، حيث أن لحمض اللينوليك أهمية كبرى فهو السبب في الإصطناع الحيوي لأحماض دهنية أخرى غير المشبعة هامة كحمض الاراشيدونيك C20:1 [27، 28].

- إرتفاع قيمة النسبة (O/L) تعني ثباتها و امكانية تخزينها لفترة طويلة [29].

- أظهرت النتائج المتحصل عليها لقيم أنواع الجليسرديات الثلاثية المكونة للزيوت الثلاثة عن عدم وجود فروق كبيرة عند تعيين التركيب الجليسردي بالطريقتين الحسابيتين Gunstone و الطريقة الإحصائية.

- و بينت أن الزيوت الثلاثة مكونة أساسا من جليسرديات ثلاثية مختلطة أهمها: POO, LLO, POL, OOL. و احتوت كذلك على نسب معتبرة من الجليسردي الثلاثي البسيط: OOO.

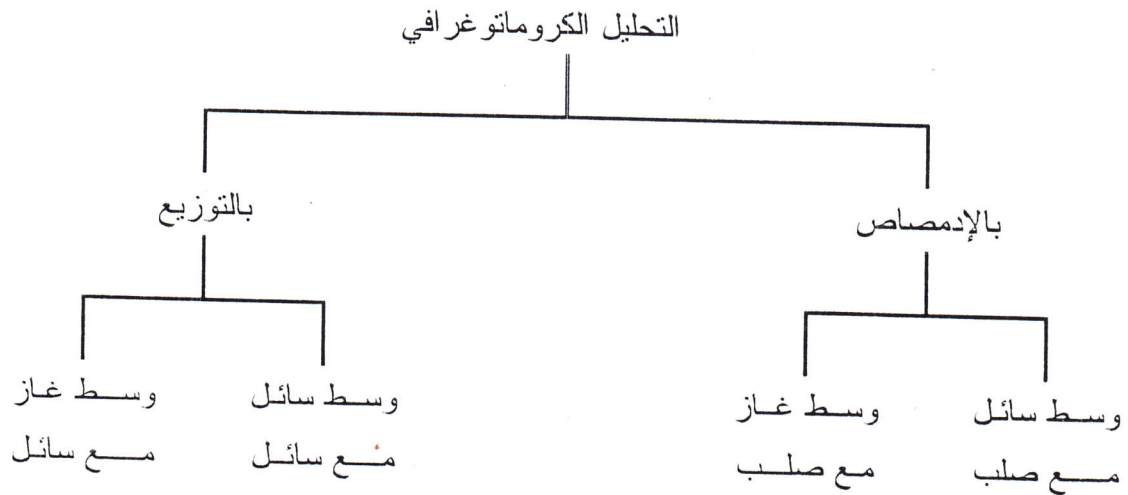
- إن مقارنة التركيب الجليسردي للزيوت المدروسة بزيوت غذائية أخرى معروفة، قد بين أن هذه الزيوت تشبه إلى حد كبير زيت الزيتون و زيت السلجم (الفقير بحمض الاوريسيك).

- تحتوي الزيوت المدروسة على كمية معتبرة من الفوسفوليبيدات كسائر الزيوت النباتية الغذائية.

الملحــــــــــــــــق -1-

التحليل الكروماتوغرافي الغازي

يطلق الإصطلاح "التحليل الكروماتوغرافي على مجموعة متشابهة من الطرق تستخدم في فصل مكونات المادة عن بعضها وتتشابه جميع هذه الطرق في صفة معينة وهي إستعمال وسطين أحدهما ثابت والآخر متحرك، ويتوقف الفصل على مدى التفاوت في تحرك الوسيطين. تقسم جميع طرق تحليل الكروماتوغرافي إلى أربعة أقسام رئيسية هي :



يعتبر CPG أحد أنواع التوزيع الكروماتوغرافي ولكن يختلف عن الأنواع الأخرى في أن الطور المتحرك هو غاز والطور الساكن يلتصق على مادة دعامية خاملة كيميائية غالبا ماتكون من الـ Celite أو الطوب الحراري.

يعتمد الفصل في CPG على الإختلافات في معامل التوزيع للمركبات الموجودة في المخلوط وهي تتأثر أيضا بمدى تطاير المكونات ومدى ذوبانها في الطور الثابت وأيضا الوقت الذي يأخذه كل مكون أثناء مروره في العمود وكذا نوعية الأطوار القطبية والغير القطبية.

يحقق مخلوط المواد المراد فصلها في صورة نقية في أول العمود حيث ترتفع درجة حرارته بسرعة، ويأخذ درجة حرارة العمود، فيتبخر ويتحول إلى الصورة الغازية، ثم يقابل تيار الغاز الحامل فيتحرك داخل العمود ويوزع نفسه ما بين الوسط السائل والغازي ويخرج في النهاية من العمود إلى الكاشف الذي يستجيب لوجود بخار المواد في تيار الغاز الحامل وعلى ذلك يتناسب الخارج من الكاشف تناسباً طردياً مع تركيز المادة. والشكل - 12 - يبين تركيب جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي.

الغازات المستعملة في هذه الأجهزة قد تكون نيتروجين، هليوم، أرجون أو ثاني أكسيد الكربون أو مزيجاً من غازين كالنيتروجين والهيدروجين.

وتضبط سرعة مرور الغاز في الجهاز أوتوماتيكياً بإستعمال أجهزة مختلفة، وتقاس السرعة بإستعمال جهاز خاص وتتراوح السرعة عادة بين 10 - 100 ملليتر غاز في الدقيقة.

تختلف طريقة وضع عينة في الجهاز تبعاً لطبيعة العينة التي قد تكون غازية أو سائلة أو صلبة.

وكمية العينة المضافة في العمود تتفاوت بين نصف و 10 ميكرولترات، وتدفع العينة الغازية في الجهاز بإستعمال أجهزة خاصة.

أما المواد الصلبة فتوزن في أنابيب زجاجية رقيقة وتوضع في تيار الغاز وتهشم، وقد تذاب المادة الصلبة في مذيب متطاير ويصب المحلول في العمود.

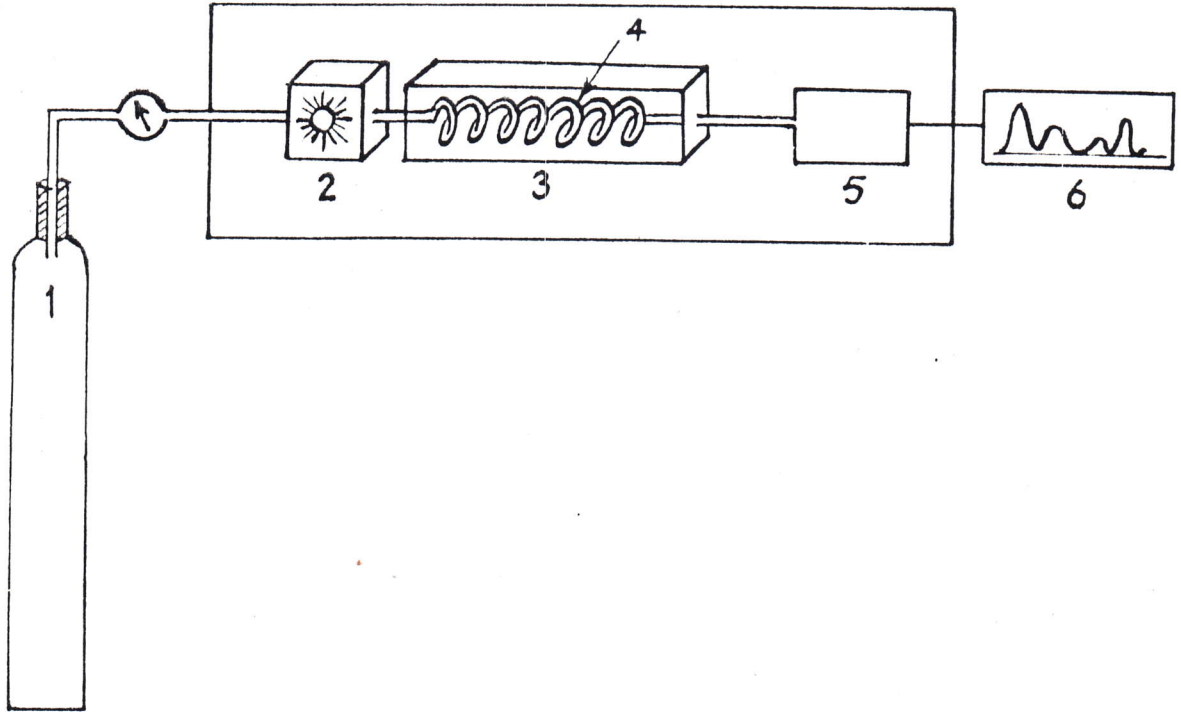
وأهم ما يراعى في وضع العينة هو أن تكون مركزة للغاية عند بلوغها العمود في صورة بخار، ولذلك تبخر العينات الصلبة والسائلة بأقصى سرعة ممكنة، ولتحقيق ذلك تسخن المادة إلى درجة حرارة تفوق أعلى درجة غليان للمكونات بحوالي 50 دم.

والعمود المستخدم في التحليل الكروماتوغرافي الغازي قد يكون من الزجاج أو من المعدن قطره الداخلي حوالي 2-6 ملم وطوله يتفاوت حسب الغرض من إستعمال الجهاز وأكثر المعادن إستعمالاً في صناعة الأعمدة هو النحاس.

وتضبط درجة حرارة العمود بحيث لا تتغير بأكثر من درجتين أثناء إجراء التجربة وعادة تتراوح درجة الحرارة بين الصفر و 400 دم تبعاً لطبيعة العينة المراد تحليلها وطبيعة الوسط الثابت السائل.

تستعمل أجهزة التنبيه Detector في تحسس التغيرات التي تطرأ على تركيب المستخلص المنطلق خارج عمود التحليل الكروماتوغرافي الغازي، وهذه الأجهزة لا تبين نوع المكونات المنفصلة إطلاقاً، فهي تعطي إشارة الصفر عندما يكون السائل المار مذيباً نقياً خالياً من المواد المستخلصة بينما في حالة وجود مواد مذابة تتناسب الإشارة طردياً مع كمية المادة المذابة، وتعرف هذه الأجهزة بأسم أجهزة التنبيه التفاضلية (Detectors différentiel) وتوجد أنواع متعددة من هذه الأجهزة التي تعتمد في تشغيلها على إحدى الخواص الطبيعية للغاز : مثل التوصيل الحراري أو كثافة الغاز أو درجة حرارة اللهب أو غيرها، وأهم الشروط الواجب توافرها في مثل هذه الأجهزة هو الحساسية للتركيزات البالغة الصالة في وجود الغاز الحامل، وسرعة التأثير ووضوح الإشارة التي يعطيها الجهاز. تميز المكونات المنفصلة بالتحليل الكروماتوغرافي بعد خروجها من العمود بإستعمال الأشعة فوق الحمراء أو الاسبكتروسكوب الكتلة أو تقارن منحنيات المواد المستخلصة بمنحنيات مواد معلومة أو تحضر مخاليط معلومة، ويقارن سلوكها بسلوك المخلوط المجهول، أو يضاف للمخلوط المجهول جزء من مادة نقية يعتقد أنها تدخل ضمن تكوين المخلوط وتعاد التجربة ويلاحظ تأثيرها على المنحنى الناتج فارتفاع قمة المنحنى يعني احتمال تماثل المادة المجهولة مع المادة المضافة.

تقدر المكونات المنفصلة كميًا بتقدير أحجامها عقب إستخلاصها من العمود، أو تقدر الكميات بقياس مساحات أو إرتفاعات قمم المنحنيات الناتجة من إستخدام أجهزة التتبيه التفاضلي، وتقاس المساحة بواسطة بلانيمتر، وقد تفصل القمة بواسطة مقص وتوزن.



- 1- مصدر الغاز
- 2- الحاقن
- 3- الفرن
- 4- العمود
- 5- الكاشف
- 6- المسجل

الشكل [12] جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي

الملاحق -2-

المركبات الكيميائية المستعملة

1- C_6H_{14} , Hexane (E. MERCK, DARMSTADT), (Art : 822280)

Pureté \approx 96 % M = 86,18 g/mol
1 L = 0,66 Kg
 D_4^{20} : (0,660 - 0,662)

Très inflammable, Nocif par inhalation et par contact avec la peau possibilité d'effets irréversible : (R : 11-20/21-40) (S : 9-16-23)

2- CH_4O , Méthanol (Riedel - de Haën) Riedel de Haën AG.D-3016 Seelze 1 (24229)

pureté = 99,7 % M = 32,04 g/mol
1 L \approx 0,79 Kg
 D_4^{20} : (0,7910 - 0,7930)
 n_4^{20} : (1,3280 - 1,3300)
 T_{eb}° : 64 - 65 °C

Très inflammable, toxique par inhalation et ingestion (R 11-23/25) (S 2-7-16-24)

3- C_2H_6O , Ethanol absolue, (Riedel - de Haën) Riedel de Haën AG.D-3016 Seelz1 (24103)

pureté = 99,8 % M = 46,07 g/mol
1 L \approx 0,79 Kg
 D_{20}^{20} : (0,790 - 0,791)

Très inflammable : (R11, S7-16)

4- HCL, Acide chlorhydrique 37 % (Riedel de Haën) Riedel de Haën AG.D-3016 Seelze 1 (07102)

1 L \approx 1,19 Kg M = 36,46 g/mol

provoque des brûlures, irritant pour les voix respiratoires (R34-37, S2-26)

5- $CHCl_3$, Chloroforme (Riedel de Haën) Riedel de Haën AG.D-3016 Seelze 1 (24216)

Pureté : 99,0 - 99,4 % M = 119,38 g/mol

1 L \approx 1,47 Kg
 D_{20}^{20} : (1,476 - 1,481)
 η_D^{20} : (1,4440 - 1,4460)
 T_{eb}° : 60 - 62 °C

Nocif par inhalation (R20, S2-24/25)

6- HNO₃, Acide nitrique (Riedel de Haën) Riedel de Haën AG.D-3016 Seelze 1 (07006)

Pureté : 65 % M = 63,01 g/mol
 1L \approx 1,40 Kg

Provoque de graves brûlures (R35, S2-23-26-27)

7- C₄H₁₀O, Diethyl ether (FLUKA CHEMIKA) FLUKA CHEMIKA AG, CH-9470 Bochs
 (31700)

Pureté > 99 % M = 74,12 g/mol
 1 L \approx 0,71 Kg
 D_4^{20} = 0,174
 η_D^{20} = 1,353
 T_{eb}° : 34 - 36 °C

Extrêmement inflammable, peut former des peroxyde explosifs.

8- Na₂SO₄, Sodium sulfate anhydre (Riedel de Haën) 13464 Riedel de Haën AG.D
 3016 Seelze 1.

Pureté = 99,5 % M = 142,04 g/mol

9- KOH, Hydroxy de Potassium (E. MERCK, Darmstadt) 5032
 en pastilles très pur

Pureté > 85 % M = 56,11 g/mol

Provoque de graves brûlures (R : 35, S : 2-26-37/39)

10- Amidon soluble BP 73 Numéro de lot 8334/21

(Mais) date de fabrication 6/83

Gerhard buchmann Gm bh Tuttlingen/Allemagne

11- C_3H_6O , Acetone (JANSSEN CHIMICA)

Pureté > 99,5 % M = 58,08 g/mol
d = 0,786
 $\eta_D^{20} = 1,3584$
 $T_{eb} : 55,6 - 56,6 \text{ } ^\circ\text{C}$

Extrêmement inflammable

12- KI, Potassium Iodure (Riedel de Haën) Riedel de Haën AG. D 3016 Seelze 1
(03124)

Pureté = 99,5 % M = 166,00 g/mol

13- I_2 , Iode (E. MERCK, DARMSTADT)

Pureté > 99,5 % M = 253,81 g/mol

Nocif par inhalation et par contact avec la peau (R:20/21, S:23-25)

14- $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, BORAX

M = 381,202 g/mol

15- NaH_2PO_4 , Dihydrogenophosphate de Sodium (Merck)

Pureté \approx 98 % M = 156,01 g/mol

16- $H_24Mo_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$, Ammonium molybdate (FLUKK)

Pureté > 99 % M = 1235,86 g/mol

17- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, Thiosulphate de Sodium (Panreac)

M = 248,18 g/mol

الملح ق -3-

تركيب ثمرة البطم من الجليسيريات الثلاثية

زيت الثمرة السوداء		زيت الثمرة الخضراء		زيت الثمرة الحمراء		الجليسيريات الثلاثية
2	1	2	1	2	1	
18,637	17,563	21,012	20,134	17,979	16,762	LLO
12,908	12,164	13,728	13,154	13,352	12,449	OOO
8,969	8,452	10,720	10,272	8,069	7,523	OLL
1,438	1,356	1,823	1,747	1,207	1,125	LLL
1,954	1,842	1,851	1,773	1,44	1,343	P _o OO
1,881	1,773	1,889	1,810	1,293	1,205	P _o LO
16,784	18,519	14,891	16,273	17,76	19,685	POO
16,156	17,825	15,195	16,606	15,943	17,671	PLO
3,887	4,289	3,876	4,236	3,578	3,965	PLL
1,694	1,869	1,338	1,463	1,277	1,415	PP _o O
0,500	0,552	0,911	0,996	1,016	1,126	S _t LO
0,520	0,574	0,893	0,976	1,132	1,255	S _t OO
0,120	0,132	0,232	0,254	0,228	0,252	S _t LL
0,815	0,899	0,683	0,746	0,573	0,635	PP _o L
7,275	7,047	5,384	5,033	7,874	7,781	PPO
3,501	3,391	2,746	2,568	3,534	3,492	PPL
0,451	0,436	0,646	0,603	1,004	0,992	PS _t O
0,217	0,210	0,329	0,308	0,45	0,445	PS _t L
0,367	0,355	0,242	0,226	0,283	0,279	PPP _o
1,051	--	0,648	--	1,163	--	PPP
1,097	--	0,116	--	0,222	--	PPS _t

2 = حسب الطريقة الإحصائية

1 = حسب طريقة GUNSTONE

Valorisation de trois variétés d'huile de pistache de l'atlas

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques et à la composition en acides gras et glycéridiques de quelques espèces oléagineuses locales, et la mise en évidence d'intérêt économique de ces matières grasses tant sur le plan médical que sur le plan industriel et alimentaires.

L'ensemble des informations bibliographiques nous a conduit à fixer le choix sur trois espèces oléagineuses appartenant à la même famille botanique (anacardeacea) à savoir: fruit de l'arbre de pistache de l'atlas disponible dans la plupart des régions du sud du pays, possédant une quantité élevée en huile, mais jusqu'à l'heure actuelle son utilisation reste purement traditionnelle.

Après avoir procédé à l'extraction des huiles à partir de trois échantillons, soigneusement préparés. Nous avons réalisé une large gamme d'analyse de mesure (la teneur en huile, indice de saponification, indice d'iode, indice d'acide, indice de réfraction, masse volumique, composition en acide gras, composition en triglycéride et la teneur en phospholipides).

Les résultats obtenus relèvent que:

- La teneur en huile est de 44% pour les fruits verts, 42% pour les fruits noirs et 20% pour les fruits rouges.
- L'indice de saponification se trouve limité entre 194,22 pour les fruits rouges, et 200,54 pour les fruits noirs.
- L'indice d'iode varie entre 90,73 pour les fruits rouges et 100,50 pour les fruits verts.
- L'indice de réfraction varie de 1,4690 pour les fruits noirs) 1,4740 pour les fruits rouges.
- La densité varie dans le domaine 0,9073 pour les fruits verts et de 0,9268 pour les fruits rouges.

Il faut également remarquer que toutes ces valeurs trouvées appartiennent au domaine des constantes physico-chimiques des matières grasses végétales déjà connues par la littérature.

Afin d'analyser quantitativement et qualitativement la composition en acides gras des huiles étudiées, on a fait appel à la chromatographie en phase gazeuse, l'interprétation des chromatogrammes obtenus donne le résultat suivant:

- Une teneur en acides gras disaturés: de 75,884% pour les fruits rouges et de 81,572% pour les fruits verts.

Il est également bon de noter que les valeurs des rapports acide oléique acide linoléique (O/L) pour les trois différents échantillons varient entre 1,974 pour l'huile des fruits verts et de 2,243 pour l'huile des fruits rouges, ce qui explique leur bonne stabilité et longue durée de stockage.

La détermination de la composition des huiles en triglycérides, par la méthode de Gunstone et la méthode statistique nous a mené aux résultats suivants:

- La plus grande teneur en GU_3 (triglycéride tri-insaturé) revient à l'huile des fruits verts 49,471%.
- La plus teneur en GSU_3 (triglycéride mono-saturé) revient à l'huile des fruits rouges.
- La teneur en phospholipides est 1,085% dans l'huile des fruits rouges, et de 0,26% dans l'huile des fruits verts.

المراجع باللغة الأجنبية

- 2- Alain Karleskind, Manuel des corps gras, Tome 1, Tec et Doc, Lavoisier 1992
- 4- Annuaire statistique de l'Algérie (1994)
- 5- E.W.Eckey, Vegetable fats and oils, Renhold, New York 1954.
- 6- W.E White house Econ, Botny 11,281(1957).
- 9- D.E Metzeler, Bio chimistry, The chemical reaction of living cells Academic press (1977)
- 15- C A Marco, Poulos, J.A.O.C.S 42-12 1-2 (1964).
- 16- A.Daneshrad, Y.Aynehchi J.A.O.C.S 8, 248-249 (1980)
- 17- J.R Vickeri, J.A.O.C.S (1980)
- 18- F.L Vodret, Annal. chem. appl, 19, 76 (1929)
- 19- Advances in lipid reasearch, Volume (1) 1963
- 22- J.I.P.A.C, Méthodes d'analyses des matières grasses et dérivées, Paris (1979)
- 24- AT; James, AJP, Martin, Biochem J.679, 5-9 (1952)
- 25- Thèse "Compsition chimique de quelques huiles de graines de cucurbitaceae (cetrouille, courge, mellon)", Diplôme d'études approfondies par Mme ML Ghaleb, Pelissier, 1990
- 26- B.G Lyapkov, D.B Melamed, Applied biochemistry and micro biology, 126, 157-167 (1990)
- 27- Bland and all, CR, Acad. Sci., Paris 293, 911-914 (1981)
- 28- El Boustani and all, Prog. Lipid Res, 25, 67, 71 (1986)
- 29- Bergen and all, Am, J. Clin, Nutr 48, 279, 285, (1988)

المراجع باللغة العربية

- 1- محمد البسيوني زويل، الزيوت و الدهون (1964)
- 3- د. حامد التكروني، دخضر المصري، علم التغذية العامة الأساسية في التغذية المقارنة، الطبعة الأولى (1989)
- 7- د. رضوان صدقي فرج محمد، كيمياء الليبيدات، مركز النشر لجامعة القاهرة (1991)
- 8- د. سعد أحمد حلابو، تكنولوجيا الزيوت الغذائية و العطرية، الطبعة الثالثة (1992)
- 10- فؤاد عبدالعزيز أحمد الشيخ، صناعة الزيوت و الدهون، الطبعة الأولى (1993)
- 11- توتونيكوف، كيمياء الدهان، دار النشر للصناعات الغذائية، موسكو (1966) باللغة الروسية
- 12- باروينا، تكنولوجيا المواد الدسمة و مشتقاتها، دار النشر للصناعات الخفيفة و الغذائية، موسكو (1982) باللغة الروسية
- 13- ترجمة د. عادل جورج ساجدي، د. علاء يحيى محمد علي، كيمياء الأغذية (1983)
- 14- د. رضوان صدقي فرج محمد، التحاليل الطبيعية و الكيميائية للزيوت و الدهون، الطبعة الأولى (1995)
- 20- الصناعات الغذائية
- 21- د. مصطفى علي مرسي، د. حسين علي توفيف، أساسيات البحوث الزراعية (1968)
- 23- د. ف بوسيبايكو، ن. فاسينا، التحليل الكيميائي في الصناعة (1979)، ترجمة د. عيسى مسوح