الفصـل الثـاني

الـدهـون

Lipids

تمثل الدهون اسم لعدد كبير من الجزيئات الحيوية غير المتجانسة صنفت تحت هذا الاسم اعتمادا على ذائبيتها في المذيبات غير القطبية ، وتتميز هذه المركبات بكونها مركبات غير بوليمرية وعالية الوزن الجزيئي ، اذ تتكون هذه المركبات من ارتباط عدد من الجزيئات الصغيرة نسبيا مع بعضها .

تؤلف الدهون مع الكربوهيدرات والبروتينات اهم مكونات الغذاء اليومي للانسان ، وتعتبر مركبات الدهون ذات اهمية خاصة من الناحية البايوكيميائية وذلك لسببين التاليين :

١- الطاقة العالية التي يتضمنها المخزون الدهني داخل الجسم والتي تفوق الطاقة المخزونة على شكل كربوهيدرات .
٢- الدور الذي تلعبه هذه المركبات في التراكيب الخلوية ، اذ تتميز مركبات الدهون باحتوائها مجاميع قطبية (محبة للماء Hydrophilic مثل مجاميع OH , PO_4, NH_2 , COOH) ومجاميع غير قطبية (كارهة للماء Hydrophobic مثل المجاميع الالكيلية) لذا تدخل في تركيب الاغشية الخلوية والتي تفصل بين المواقع المائية عن غيرها في الخلايا .

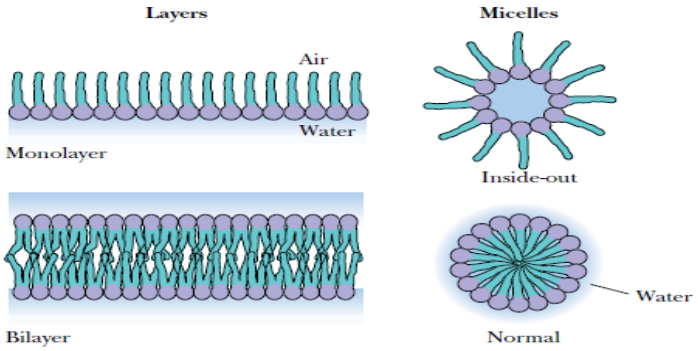


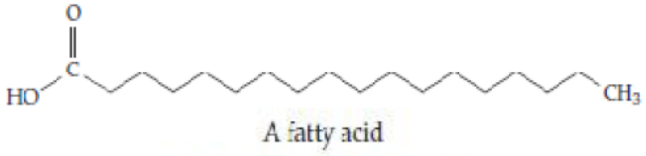
FIGURE 9.2 • Several spontaneously formed lipid structures.

تتميز الدهون بذائبيتها في المذيبات العضوية مثل الايثر والكلوروفورم والبنزين ورباعي كلوريد الكاربون ، ويمكن ان تستخدم هذه المذيبات في عملية استخلاص الدهون وتقدير كميتها في النماذج البايلوجية .

تصنيف الدهون Classification of Lipids

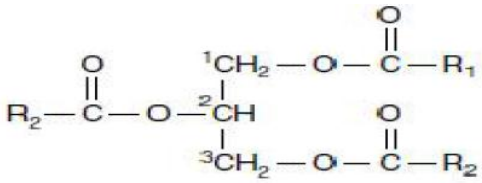
التصنيف الرئيسي لمركبات الدهون يصنفها الى الاصناف التالية :

١- الحوامض الدهنية Fatty acids : وهي عبارة عن حوامض كاربوكسيلية طويلة السلسلة غير متفرعة ، غالبا تملك عدد زوجي لذرات الكاربون يمكن ان تكون مشبعة او غير مشبعة ، ويمكن ان توجد بصورة حرة وفي الاكثر توجد مرتبطة مع الكليسرول برابطة استرية .



A fatty acid

٢- الدهون البسيطة Simple Lipids (Fats) : وهي استرات الحوامض الدهنية مع الكليسرول وتنتشر في الطبيعة بصورة واسعة على هيئة كليسيريدات ثلاثية Triglyceride غالبا ، وكذلك توجد على شكل كليسريدات ثنائية Diglyceride واحادية Monoglyceride ، ويمكن ان يطلق عليها اسم الكليسريدات او الدهون المتعادلة .

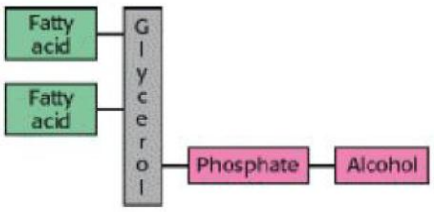


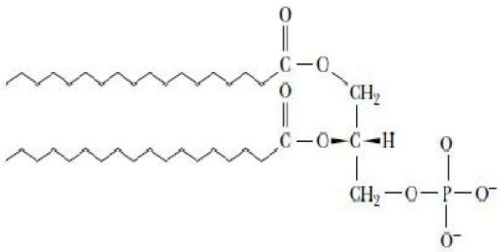
5. Triacylglycerol.

٣- الشموع Waxes : وهي استرات الحوامض الدهنية طويلة السلسة مع كحولات غير الكليسرول .

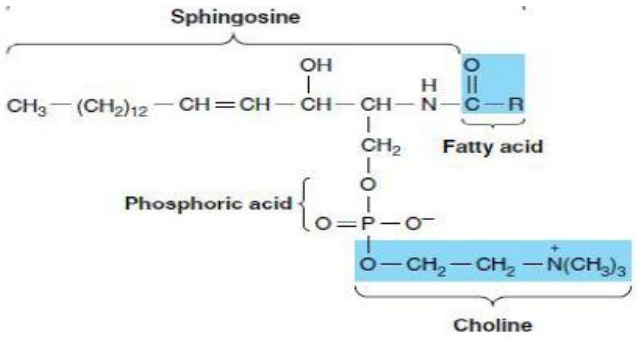
٤- الدهون المتحدة (المركبة) Complex Lipid : وتسمى كذلك بالدهون الفوسفاتية
(الليبيدات الفوسفاتية) Phospholipids ، وتقسم الى صنفين رئيسيين اعتمادا على الجزء الكحولي لها :

A: مشتقات الفوسفوكليسريدات Phosphoglyceride derivative : وهي المركبات الاسترية للكليسرول مع حامضين دهنيين في المواقع (١،٢) ، ثم ارتباطها بحامض الفسفوريك في الموقع (٣) والذي يرتبط مع واحدة من القواعد النايتروجينية (الكولين ، الايثانول امين ، وبنسبة اقل مع السيرين والثريونين) عن طريق مجموعة الهيدروكسيل .



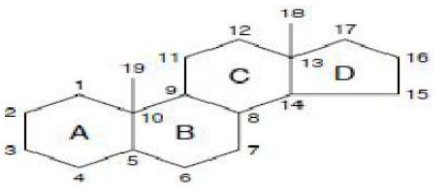


B: مشتقات الفوسفوسفنكوسيدات Phosphosphingosides derivative : تتألف هذه المركبات من الجزء الكحولي متمثل بالسفنكوسين مرتبط مع حامض دهني وحامض الفسفوريك الذي بدورة سوف يرتبط مع بالقاعدة النايتروجينية الكولين او الايثانول امين ولكن بنسبة اقل .



٥- الليبيدات غير المفسفرة Non-Phosphorylated Lipid : ويشمل هذا الصنف عدد من الاصناف الفرعية من الليبيدات المعقدة ، من هذه الاصناف مايأتي :

I : الكلايكوسفنكوسيدات (الدهون السكرية) Glycospingoside
II : الليبيدات الكبريتية Sulfur lipid
III: الليبيدات البروتينية Lipoprotein
IIII: الدهون المشتقة (الستيرويدات) steroid Derived lipid

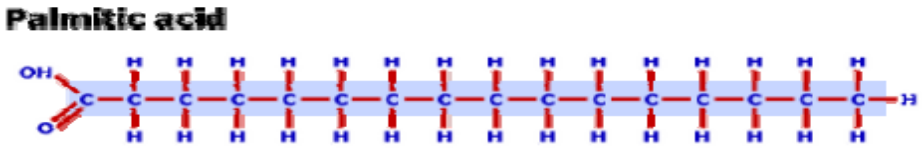


The steroid nucleus.

الحوامض الدهنية Fatty acids

الحوامض الدهنية عبارة عن حوامض كاربوكسيلية ذات سلسلة كاربونية طويلة غير متفرعة ، يمكن ان تكون مشبعة او غير مشبعة .

١- الحوامض الدهنية المشبعة Saturated fatty acids :ويرمز لها بالرمز R-COOH وتكون لها الصيغة الجزيئية التالية $[C_nH_{2n+1}](COOH)$ وهذه الحوامض تكون مشبعة غير حاوية على اصرة مزدوجة ضمن السلسلة R ، ويمكن ان تكون ذات عدد فردي او زوجي لذرات الكاربون . الحوامض الدهنية ذات العدد الزوجي لذرات الكاربون تكون اكثر شيوعا من الفردية ، وتوجد من (٢-٢٦) ذرة كاربون متواجدة في الزيوت والشحوم النباتية والحيوانية ، اما التي يصل عدد ذرات الكاربون الى (٣٤) ذرة كاربون فتوجد في الشموع ، اما الحوامض الدهنية ذات العدد الفردي من (٣-٢٥) ذرة توجد في الشحوم النباتية والحيوانية . كذلك يوجد عدد من الحوامض الدهنية التي يكون فيها السلاسل الكاربونية متفرعة ويتراوح عدد ذرات الكاربون فيها من (١٣-١٨) ذرة كاربون ، والتي يندر وجودها في الدهون وتتواجد في الشمع ، وتأخذ الصيغ (iso , antieiso) ، وكما مبين بالتراكيب ادناه :



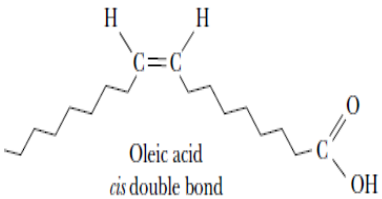
من اهم الحوامض الدهنية المشبعة والاكثر شيوعا :

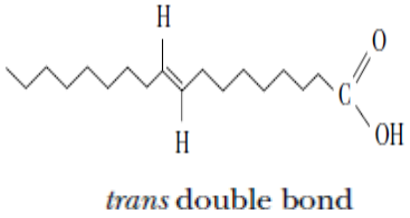
Common Biological Fatty Acids

Number of Carbons	Common Name	Systematic Name	Symbol	Structure
Saturated fatty acids				
12	Lauric acid	Dodecanoic acid	12:0	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
14	Myristic acid	Tetradecanoic acid	14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
16	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
18	Stearic acid	Octadecanoic acid	18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
20	Arachidic acid	Eicosanoic acid	20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
22	Behenic acid	Docosanoic acid	22:0	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
24	Lignoceric acid	Tetracosanoic acid	24:0	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$

٢- الحوامض الدهنية غير المشبعة Unsaturated fatty acids

يتميز هذا النوع من الاحماض الدهنية باحتوائها على الاواصر المزدوجة ضمن السلاسل الكاربونية واحدة اواكثر ، ويمكن ان تاخذ هذه الحوامض الصيغ الهندسية (cis , trans) وذلك اعتمادا على الترتيب الهندسي للمجاميع المعوضة حول الاصرة المزدوجة ، وكماهو مبين بالحامض الدهني الاوليك Oleic acid :





الحوامض الدهنية الحاوية على اصرة مزدوجة واحدة تسمى Monounsaturated fatty acid ولها الصيغة الجزيئية التالية $[C_nH_{2n-1}](COOH)$ ، اما اذا كان الحامض حاوي على اكثر من اصرة مزدوجة فيسمى Multiunsaturated fatty acid والصيغة الجزيئية تعتمد على عدد الاواصر المزدوجة في ذلك الحامض الدهني .

اسم الحامض الدهني	عدد الاواصر المزدوجة	الصيغة الجزيئية
Oleic acid	١	$[C_nH_{2n-1}](COOH)$
Linoleic acid	٢	$[C_nH_{2n-3}](COOH)$
Linolenic acid	٣	$[C_nH_{2n-5}](COOH)$
Archidonic acid	٤	$[C_nH_{2n-7}](COOH)$

Unsaturated fatty acids (all double bonds are *cis*)

16	Palmitoleic acid	9-Hexadecenoic acid	16:1	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
18	Oleic acid	9-Octadecenoic acid	18:1	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
18	Linoleic acid	9,12-Octadecadienoic acid	18:2	$CH_3(CH_2)_4(CH{=}CHCH_2)_2(CH_2)_6COOH$
18	α-Linolenic acid	9,12,15-Octadecatrienoic acid	18:3	$CH_3CH_2(CH{=}CHCH_2)_3(CH_2)_6COOH$
18	γ-Linolenic acid	6,9,12-Octadecatrienoic acid	18:3	$CH_3(CH_2)_4(CH{=}CHCH_2)_3(CH_2)_3COOH$
20	Arachidonic acid	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid	20:4	$CH_3(CH_2)_4(CH{=}CHCH_2)_4(CH_2)_2COOH$
24	Nervonic acid	15-Tetracosenoic acid	24:1	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{13}COOH$

ان الحوامض الدهنية الثلاثة الاخيرة تسمى بالحوامض الدهنية الاساسية Essentiel fatty acids وذلك لصعوبة تصنيعها داخل الجسم ، لذا يجب توفرها في الوجبة الغذائية .

تسمى الحوامض الدهنية حسب النظام المعتمد دوليا لتسمية المركبات العضوية ويشتق اسم الحامض اعتمادا على اسم مصدرها الهيدروكاربوني والذي يضاف له المقطع (ويك) ويسبق بكلمة حامض ، فالحامض المتكون من (١٨) ذرة كاربون اسم الهيدوكاربون له (اوكتاديكان) لذا اسم الحامض يصبح (حامض الاوكتاديكانويك) ، الا انه هذا النظام نادر الاستخدام في تسمية الحوامض الدهنية ، اذ تستخدم اسماء شائعة للحوامض الدهنية والتي غالبا يوضع قبلها رقمين الاول يدل على عدد ذرات الكاربون والثاني يدل على عدد الاواصر المزدوجة ، وغالبا يوضع الرمز Δ وفوقه رقم يدل على رقم ذرة الكاربون الحاملة للاصرة المزدوجة وكما موضح في التركيب السابق لحامض Oleic acid كذلك يمكن ان يذكر نوع الايزومر الهندسي cis , trans .

ان الحوامض الدهنية غالبا ماتكون متأينة عند الرقم الهيدروجيني الفسيولوجي ، لذا تكتب عادتا بصيغتها المتأينة وتسمى بهذه الصيغة برفع المقطع ic من اسم الحامض ويضاف المقطع ate ، مثال على ذلك حامض البالميتك يصبح البماتيت (palmitic acid = plamitate) حامض الخليك = خلات (acetic acid = acetate) .

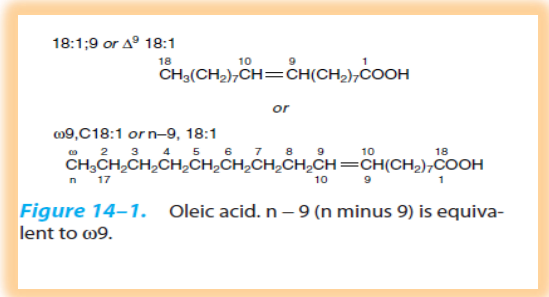
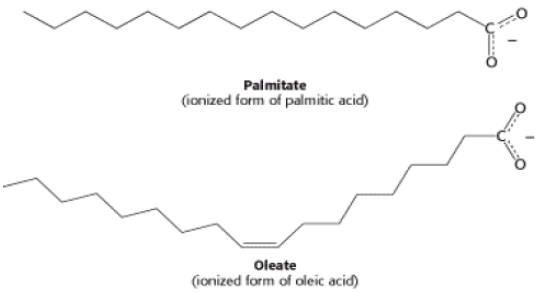


Figure 14–1. Oleic acid. n – 9 (n minus 9) is equivalent to ω9.



الصفات الفيزيائية للحوامض الدهنية Physical properties of fatty acids

* الحوامض الدهنية ذات العدد الزوجي لذرات الكاربون تزداد درجات انصهارها بازدياد عدد ذرات الكاربون وبنتظام ، ولكن هذا لايظهر في حالة الحوامض الدهنية ذات العدد الفردي لذرات الكاربون .

** الحوامض الدهنية المتساوية في عدد ذرات الكاربون المشبعة تكون درجة انصهارها اعلى من تلك غير المشبعة (اذ ان الاصرة المزدوجة تقلل من درجة الانصهار)

Stearic acid	C18	96.6 C°

Oleic acid	C18 (C=C)	13.4 C°

كذلك الحوامض الدهنية ذات الترتيب الهندسي cis لها درجة انصهار اقل من الترتيب trans .

*** الحوامض الدهنية ذات السلاسل الكاربونية الطويلة والمشبعة تكون صلبة ، اما الحوامض الدهنية ذات السلاسل الكاربونية القصيرة والحاوية على الاواصر المزدوجة تكون سائلة .

**** الحوامض الدهنية قصيرة السلسلة الكاربونية تكون ذائبة في الماء ، الا انه بازدياد عدد ذرات الكاربون تقل ذائبيتها في الماء مثل Acetic acid , Butyric acid ، وتعتبر المذيبات العضوية مذيبات جيدة للحوامض الدهنية .

الخصائص الكيميائية للحوامض الدهنية Chemical properties of fatty acids

ان السلوك الكيميائي للحوامض الدهنية يعتمد على ثلاث نقاط اساسية :

١- المجموعة الالكيلية R ٢- مجموعة الحامض الكاربوكسيلي COOH ٣- الاواصر المزدوجة (C=C)

وان من اهم الخصائص الكيميائية البايلوجية والتجارية للحوامض الدهنية ما يأتي :

A : تكوين الاملاح Salt formation

تتحول الحوامض الدهنية الى ملحها المقابل عند معاملتها بالمحاليل القاعدية ، وتتميز املاح الصوديوم والبوتاسيوم للحوامض الدهنية بذائبيتها العالية في الماء ، وان قابلية الذوبان لهذه الاملاح تقل بازدياد الوزن الجزيئي للحوامض الدهنية (طول السلاسل R) ، اذ تستخدم املاح Na, K للحوامض الدهنية الطويلة السلسلة في صناعة الصابون ، وان املاح الكالسيوم والمغنيسيوم تكون غير ذائبة في الماء ، وان هذه الاملاح تتحلل وتعود لتكون الحامض عند معاملتها مع محلول حامضي قوي : وكما تبين المعادلة التالية :

Fatty acid Base Soap Water

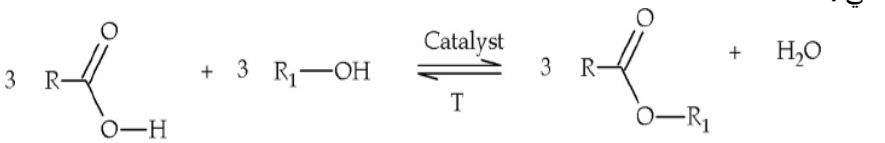
B : تحضير المنظفات :

يستخدم عدد من مشتقات الحوامض الدهنية في تحضير المنظفات التي تتميز بثباتيتها اتجاه المحاليل الحامضية ، ولاتكون املاح غير ذائبة مع الكالسيوم والمغنيسيوم . تحضر هذه المنظفات من اختزال مجاميع الكاربوكسيل الى الكحول المقابل ومن ثم معاملة هذا الكحول مع المجاميع السلفونية او الكبريتية (Sulfate , Sulfonate) كما هو مبين بالمعادلة التالية :

تمتاز المنظفات بكونها عوامل نشطة السطح تعمل على تقليل الشد السطحي للماء ، اذ ان الماء يعتبر عامل تنظيف ضعيف لعدم قدرته على التغلغل داخل المناطق غير المستقطبة (كالبقع الدهنية والزيتية) ، الا انه المنظفات تتمكن من التغلغل الى هذه المناطق وذلك لكونها تحتوي على نهايات هيدروفيلية (محبة للماء) تبقى في حالة تماس مع الطور المائي ونهايات هيدروفوبية (كارهة للماء) تعمل على التغلغل الى المناطق غير المستقطبة (البقع الدهنية والزيتية) .

C : تكوين الاسترات Ester formation

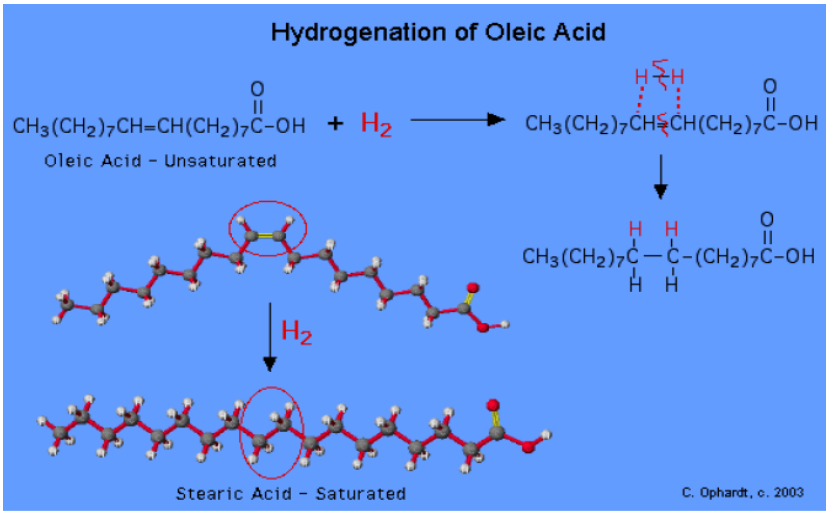
تتفاعل الحوامض الدهنية مع الكحولات بوجود حامض الكبريتيك او الهيدروكلوريك اللامائي فتكون استرات الحوامض الدهنية ، كما مبين بالتفاعل التالي :



Fatty acid Alcohol Alkyl esters Water

D : هدرجة الحوامض الدهنية غير المشبعة Hydrogenation of unsaturated fattyacid

تحصل عملية هدرجة الاواصر المزدوجة للحوامض الدهنية غير المشبعة بسهولة بواسطة غاز الهيدروجين وبوجود pt او pd اوNi كعوامل مختزلة ، وكمايظهربالمعادلة التالية :

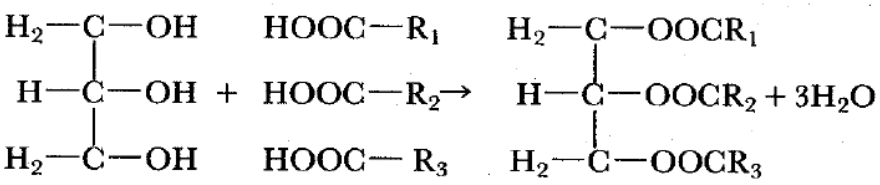


E : هلجنة الحوامض الدهنية غير المشبعة Halogenations of unsaturated fatty acid

تحصل عملية اضافة الهالوجينات بمختلف انواعها الى الاواصر المزدوجة للحوامض الدهنية غير المشبعة ، وتكون قوة اضافة هذه الهالوجينات حسب التسلسل التالي : I< Br < CL< F وكما في المثال التالي :

الدهون Fats

تعرف الدهون كيميائيا على انها استرات الحوامض الدهنية مع الكليسرول ، اذ ترتبط ثلاث جزيئات من الحوامض الدهنية مع جزيئة واحدة من الكليسرول من خلال مجاميعها الهيدروكسيلية لانتاج الدهن المتعادل او مايسمى بالكليسريد الثلاثي (Triglyceride (triacylglycerol . وكما موضح بالمعادلة التالية :



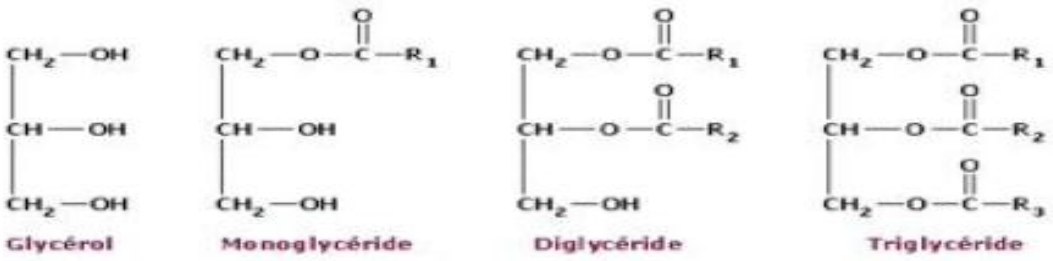
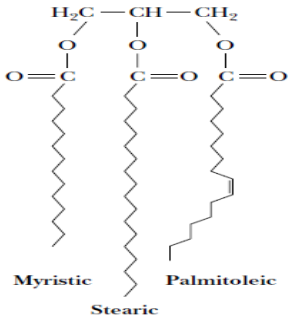
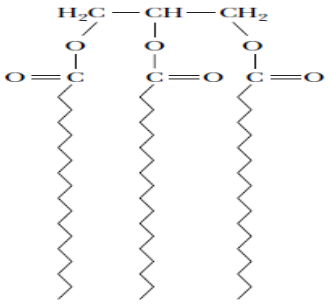


Figure 4 : Glycérides

تسمى الجزيئات الدهنية التي تحوي على ثلاث جزيئات من الحوامض الدهنية المتشابهة (نفس الحامض الدهني) بالكليسيريدات البسيطة Simple triglyceride ،اما المركبات التي تحوي على جزيئات مختلفة من الحوامض الدهنية فتسمى بالكليسريدات المختلطة Mixed triglyceride ، وكما موضح بالمركبات التالية :



A mixed triacylglycerol



Tristearin
(a simple triacylglycerol)

تختلف الدهون المتعادلة والزيوت في فعاليتها وتوزيعها في انحاء الجسم عن باقي انواع اللبيدات ، اذ تمثل الكليسيريدات احد المصادر الاحتياطية للطاقة ، حيث تكون الدهون المتعادلة (٨٠%) من محتويات النسيج الدهني ، كذلك توجد هذه المركبات في الحبوب وبكميات عالية نسبيا قد تصل الى (٤٠ %) من مكوناتها . توجد الدهون المتعادلة في كل انسجة الجسم الحي وبنسب مختلفة ولكنها تختلف عن الدهون التي تخزن في الانسجة الدهنية من الناحية التركيبية .

توجد الدهون الصلبة في الانسجة الحيوانية وتكون ذات تركيب يتميز بوجود الحوامض الدهنية المشبعة بنسبة اكثر من الحوامض غير المشبعة ، اما الدهون السائلة (الزيوت) فتكون نسبة الحوامض الدهنية غير المشبعة اكثر من المشبعة وتكون الحوامض غير المشبعة حاوية على اكثر من اصرة مزدوجة واحدة .

الخصائص الفيزيائية للدهون Physical properties of fats

* تذوب الكليسيريدات الثلاثية ذات الحوامض الدهنية الواطئة الوزن الجزيئي في الماء ، بينما الكليسيريدات الحاوية على الحوامض الدهنية العالية الوزن الجزيئي لاتذوب في الماء وانما تذوب في المذيبات العضوية مثل الايثر او الكلورفورم او البنزين .

** درجة انصهار الكليسريدات الحاوية على حوامض دهنية غير مشبعة اقل من الكليسريدات الحاوية على الحوامض الدهنية المشبعة .

*** الكليسيريدات الثلاثية ذات الحوامض الدهنية غير المشبعة الواطئة الوزن الجزيئي (ذات سلاسل كاربونية قصيرة) والحاوية على اكثر من اصرة مزدوجة تكون سائلة ، اما الكليسيريدات الثلاثية ذات الحوامض الدهنية العالية الوزن الجزيئي المشبعة تكون صلبة .

**** الكليسريدات النقية تكون عديمة اللون والرائحة ، الا انه في حالة وجود مركبات غريبة او استخدام المضافات الذائبة في الدهون تظهر الكليسريات ملونة ، كما في حالة وجود الكاروتين carotene والذي يعطي يعطي اللون الاصفر للزبد وكذلك وجوده يؤدي الى اصفرار مح البيض .

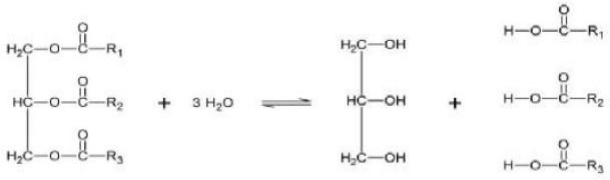
***** الكليسريدات الثلاثية المختلطة تملك خاصية الفعالية البصرية (تدوير الضوء المستقطب) وذلك لاحتوائها على ذرة كاربون غير متناسقة ، اما الكليسريدات البسيطة الحاوية على حوامض دهنية متشابهة فلا تملك هذه الخاصية .

الخصائص الكيميائية للدهون Chemical properties of fats

الخصائص الكيميائية للكليسريدات الثلاثية تعتمد اعتماد مباشر على ماتحويه من حوامض دهنية مشبعة او غير مشبعة ، وكما موضح بالتفاعلات التالية :

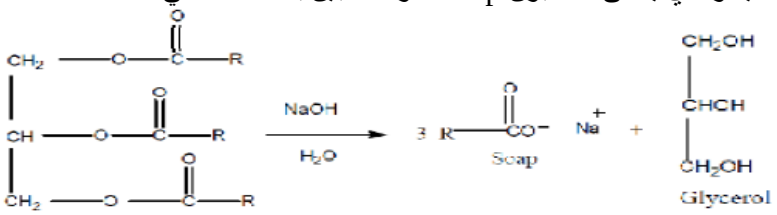
١ـ التحلل المائي للدهون

تتحلل الكليسريدات الثلاثية الى مكوناتها من الحوامض الدهنية والكليسرول وذلك عند تسخينها في وسط مائي وبوجود الحامض كعامل مساعد ، وكما مبين بالتفاعل التالي :



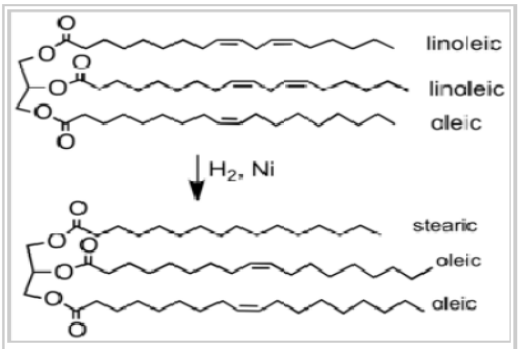
٢ـ التصوين Saponifacation

تتجزء الكليسريدات الثلاثية عند معاملتها مع المحلول المائي للقواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم فتعطي الكليسرول وملح الحوامض الدهنية والذي يسمى الصابون Soap ، وكما مبين بالتفاعل التالي .



يمكن ان يعرف رقم التصوين لجزيئة مركب دهني ما على انه عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم الازمة لصوبنة غرام واحد من الدهن . كذلك يمكن تقدير رقم التصوين من خلال اجراء عملية تحلل للدهن باستخدام كمية اضافية من القاعدة المعلومة التركيز والمذابة في الكحول ، ومن ثم تسحح مع حامض قياسي لتقدير كمية القاعدة الاضافية .

٣ـ هدرجة الاواصر المزدوجة :



يضاف الهيدروجين الى الاواصر المزدوجة في الحوامض الدهنية غير المشبعة للكليسيريدات الثلاثية وبوجود النيكل كعامل مساعد ، وكما مبين بالتفاعل التالي :

ان اجراء عمليات الهدرجة للاواصر المزدوجة سوف تحول الزيوت النباتية الى كليسيريدات تشبه الدهون الحيوانية الصلبة ، لذا يعمل مصنعو الدهون النباتية الى اجراء عمليات هدرجة جزئية للزيوت عالية النقاوة الحاوية على الحوامض الدهنية غير المشبعة (متعددة الاواصر المزدوجة) للحصول على منتجات مرغوبة من قبل المستهلك ، اما اذا هدرجت بصورة كاملة سوف تنتج دهون صلبة ذات طعم غير مرغوب فيه .

٤ـ اضافة الهالوجينات للحوامض الدهنية

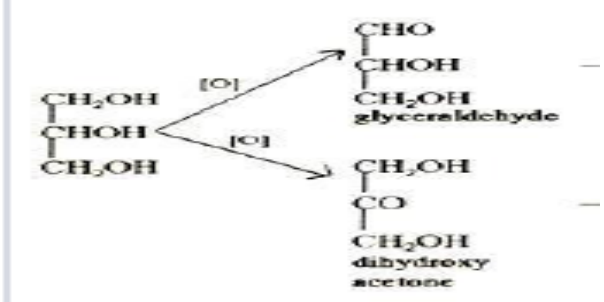
تضاف الهالوجينات للاواصر المزدوجة في الحوامض الدهنية غير المشبعة للكليسيريدات الثلاثية ، وان كمية الهالوجين المضاف تعتمد على عدد الاواصر المزدوجة الموجودة في جزيئة الكليسيريد الثلاثي واستخدمت هذه الطريقة لمعرفة درجة التشبع للبيدات من خلال قياس كمية الهالوجين المضاف بصورة مضبوطة والتي تسمى بالرقم اليودي

الرقم اليودي : يعرف على انه كمية اليود (او عدد غرامات اليود) المضاف الى الاواصر المزدوجة في (١٠٠ غرام) من الليبد ، ان الرقم اليودي للدهون المشبعة = صفر ، oleic acid = 90 , lionleic acid= 181

٥ـ تفاعلات الكليسرول Glycerol Reaction

بالنظر لتحرر الكليسرول في عملية التحلل المائي في الوسط الحامضي او عملية الصوبنة للكليسيريدات ، لذا سوف نتطرق الى بعض تفاعلاته :

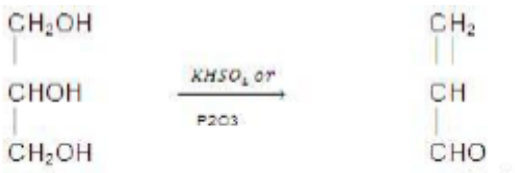
A: اكسدة الكليسرول Oxidation of glycerol



عند اكسدة الكليسرول بواسطة بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في وسط قاعدي ضعيف وبوجود املاح الحديد فانه يتحول الى الكليسرالديهايد او الاسيتون ثنائي الهيدروكسيل وكما مبين بالمعادلة الكيميائية :

B: سحب جزيئات الماء من الكليسرول Dehydration of glycerol

ان تسخين الكليسرول او اضافة مواد تعمل على سحب جزيئات الماء من الكليسرول سوف يؤدي الى تكوين مركب الديهايدي غير مشبع يسمى الاكرولين acrolein الذي يتميز برائحته النفاذة والتي يمكن التعرف عليها عند تسخين الدهون ، وكما تبين المعادلة ادناه :



٦- التزنخ Rancidity

عند تعرض الدهون او الزيوت الى الهواء الحار والرطب ولمدة طويلة فانها تتزنخ اي انها تتحول الى مواد غير مقبولة الطعم والرائحة وذلك لتزنخها ، ان السبب الرئيسي لحصول التزنخ هو احد التفاعلات التالية :

I : التحلل المائي للرابطة الاسترية للكليسريدات
II : اكسدة الاواصر المزدوجة للحوامض الدهنية غير المشبعة بواسطة اوكسجين الهواء الجوي

ان التحلل المائي لزبد الحليب ينتج انواعا مختلفة من الحوامض الدهنية المتطايرة ذات الرائحة الكريهة ، اما اذا كان السبب للتزنخ هو الاكسدة فان اكسدة الاواصر المزدوجة بواسطة اوكسجين الهواء الجوي ينتج حوامض دهنية والديهايدات قصيرة السلسلة متطايرة ذات طعم ورائحة غير مقبولة . يمكن معرفة نسبة التزنخ للدهن من خلال معرفة

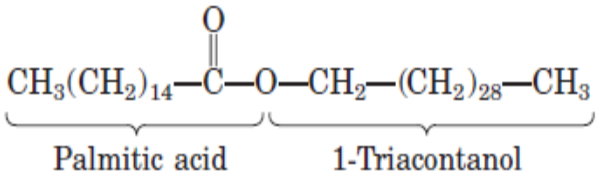
الرقم الحامضي Acid number : الذي يمثل عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم الازمة لمعادلة الحوامض الدهنية الموجودة في غرام واحد من الدهن

اذ يمكن معرفة الرقم الحامضي للدهن بعد حدوث التزنخ اذ يتحلل الدهن فيحرر الحوامض الدهنية التي يمكن معرفة كميتها من خلال معادلتها بالمحلول القاعدي من هيدروكيد البوتاسيوم KOH .

٣- الشمع Waxes

توجد الشموع في الطبيعة كطبقة واقية في الريش والفرو والجلد واوراق النباتات ، وتعرف كيميائيا :**على انها استرات الكحولات الاحادية المجموعة الهيدروكسيلية مع الحوامض الدهنية طويلة السلسلة الكاربونية .**

ان الطبقة البراقة في اوراق الاشجار هي نوع من الشمع والذي يحوي على استرات لحوامض دهنية يترواح فيها طول السلسلة الكاربونية بين (٢٦-٣٤) ذرة كاربون مما يجعل من هذه الاسترات مركبات مشابهة للهيدروكاربونات ، وان شمع العسل مشابه لهذه المركبات وان حامض البالميتك هو الحامض الموجود في شمع العسل ، وكما مبين في تركيب شمع العسل التالي :



Triacontanoylpalmitate,

٤- الدهون المتحدة (المركبة) Complex Lipid

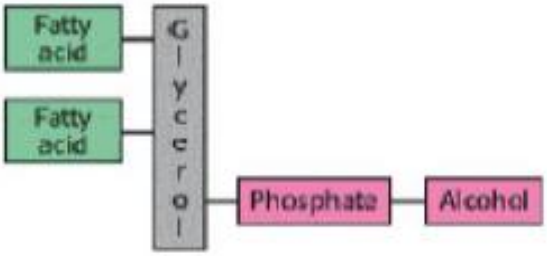
وتسمى كذلك بالدهون الفوسفاتية (اللبيدات الفوسفاتية) Phospholipids ، يضم هذا الصنف لمجموعة غير متجانسة من المركبات صنفت تحت هذا الاسم اعتمادا على ذائبيتها واحتوائها على رابطة الاستر الفوسفاتي ، وتقسم الى صنفين رئيسيين اعتمادا على الجزء الكحولي لهذه المركبات :

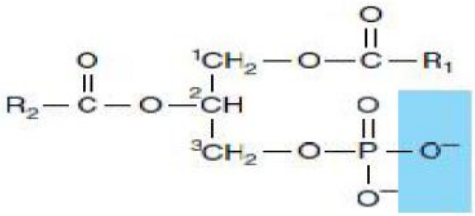
A: الفوسفوكليسيريدات (الكليسيريدات الفوسفاتية) Phosphoglyceride

B: الفوسفوسفنكوسيدات Phosphosiphingoside

A: الفوسفوكليسيريدات (الكليسيريدات الفوسفاتية) Phosphoglyceride

يعتبر هذا النوع من مركبات الدهون الفوسفاتية الاكثر شيوعا، ويشتق تركيب هذا النوع من حامض الفوسفوتيدك phosphotidic acid والذي ينتج من ارتباط احدى مجاميع الهيدروكسيل للكليسرول بحامض الفسفوريك، اما المجموعتين المتبقيتين فانها ترتبط مع حامضين دهنيين برابطة الاستر ، وفي بعض الاحيان ترتبط مجموعة الهيدروكسيل لذرة الكاربون الاولى برابطة ايثرية مع سلسلة الفاتية طويلة غير مشبعة (الديهايد غير مشبع) .





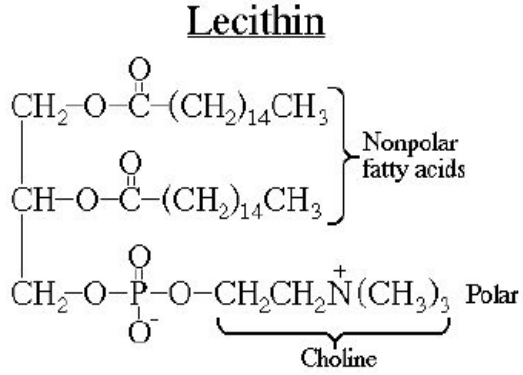
حامض الفوسفوتيدك phosphotidic acid يعتبر المكون الاساسي لمركبات الفوسفوكليسيريد ، ولغرض اشتقاق التركيب الكيميائي لهذه المركبات تعوض احدى مجاميع الهيدروكسيل لحامض الفسفوريك بمركب نايتروجيني قد يكون الكولين choline او الايثانول امين ethanol amine وبنسبة اقل مع الحامض الاميني السيرين serine او الثريونين therionine لتعطي اصناف مختلفة من الفوسفوكليسيريدات .

مركبات الفوسفوكليسريد تعتبر نشطة ضوئيا (لها القابلية على تدوير الضوء المستقطب) وذلك لامتلاكها لذرة كاربون غير متناسقة (C2) والتي ترتبط باربع مجاميع مختلفة والتي تعطي الايزومرات L,D الا انه الصيغة L هي الصيغة الاكثر انتشارا في الطبيعة .

I: الفوسفاتيديل كولين Phosphatidyl choline

يعتبر هذا النوع من اكثر انواع الفوسفوكليسيريدات انتشارا في الطبيعة ، اذ يوجد في كافة النباتات والحيوانات وبعض انواع البكتريا ، ويتاخذ هذا المركب التركيب التالي :

وتسمى هذه المركبات باليسيثينات Lecithin، وهي توجد بصيغة الزويتر ايون Zwitter ion (الايون ثنائي القطب)، وهذا الصنف يضم مجموعة كبيرة من المركبات اعتمادا على الحوامض الدهنية الداخلة في تركيبها ، والتي قد تكون مشبعة او غير مشبعة ، فاليسيثين المشتق من الحامضين (stearic , oleic) يختلف عن اليسيثين المشتق من الحامضين (plamitic , oleic)



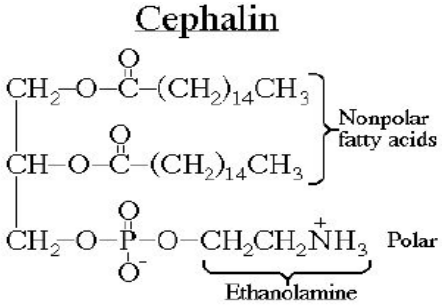
تتميز اليسيثينات النقية بلونها الابيض الذي سرعان مايتحول الى البني عند تعرضها الى الضوء والهواء بسبب تجزئها ، تذوب هذه المركبات في المذيبات العضوية باستثناء الاسيتون ، وممكن ان تمتزج مع الماء مكونة محلول غروي .

تتحلل الليسيثنات الى مكوناتها من حامض الفوسفوتيدك والكولين عند معاملتها بالمحلول المائي بوجود حامض الكبريتيك . وكما مبين بالمعادلة التالية :

الا انه عند تسخين اليسيثين مع القواعد او الحوامض المعدنية فانها تعطي الكولين و الكليسيروفسفورك اسد مع جزيئتين من الحامض الدهني ، الا انه باستمرار التسخين فيتجزء الكولين الى الاثيلين كلايكول والامين الثلاثي المثيل ، وكما مبين بالتفاعل التالي :

من التفاعلات المهمة للكولين هو ارتباطه مع مجموعة الاستيل وتكوين الاستيل كولين Acetyl cholin ذو الاهمية الفسيولوجية ، والذي يلعب دور مهم في نقل الاشارات العصبية من نهاية الاعصاب الى العضلات .

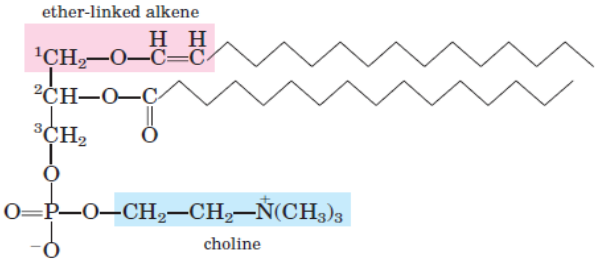
II: الفوسفوتيديل ايثانول امين
Phosphatidyl ethanol amine



في هذا النوع من مركبات الفوسفوكليسريد يرتبط حامض الفوسفوتيديك مع المركب التايتروجيني (الايثانول امين) مكون مركبات الفوسفوتيديل ايثانول امين والتي تسمى بالسيفالينات (Cephalins) ، والتي تتشابه مع مع مركبات الليسثينات (من حيث الخواص الفيزيائية والكيميائية) ، والاختلاف فقط باستبدال الكولين بمركب الايثانول امين ، وكما يظهر بالتركيب ادناه : تتحلل هذه المركبات بطريقة مشابهة لتحلل الليسيثينات عند معاملتها مع الحوامض او القواعد المعدنية المخففة .

بالاضافة الى الليسيثينات والسيفالينات ، توجد فوسفوكليسيريدات اخرى وبنسب اقل هي : الفوسفوتيديل سيرين و الفوسفوتيديل ثريونين ، وكما مبين بالتراكيب الكيميائية .

III : البلازموجينات Plasmalogens
البلازموجينات هي النوع الاخر من مركبات الفوسفولبيد التي يدخل الكليسرول في تركيبها ، اذ ان تحلل هذه المركبات يعطي جزيئة واحدة من الحامض الدهني وجزيئة اخرى من الالديهايد غير المشبع ،بالاضافة الى فوسفات الكليسرول ومركب نايتروجيني ، وكما مبين بالتركيب التالي : تنتشر هذه المركبات بكثرة في جدران الخلايا العصبية والخلايا النسيجية ولها دور مهم في عملية تخثر الدم من خلال ارتباطها بعوامل التخثر clotting factor وتكوين الخثرة .

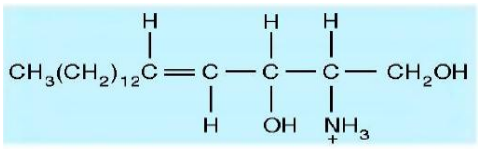


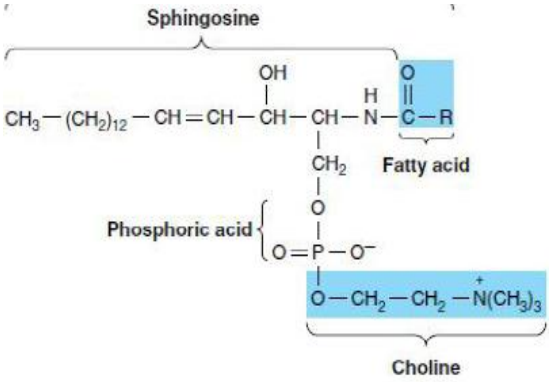
Plasmalogen

B : الفوسفوسفنكوسيدات Phosphosphingoside

تتكون هذه المركبات من ارتباط اربعة انواع من المركبات
١- السفنكوسين ٢- حامض الفسفوريك ٣- حامض دهني ٤- قاعدة نايتروجينية

وان المركب القاعدي بالاساس هو الكولين ، الا انه هذا لايمنع من مشاركة الايثانول امين ، وتوجد هذه المركبات بصورة كبيرة في المخ والانسجة العصبية ، وتوجد بنسبة اقل في الكبد والانسجة الاخرى ، من هذه المركبات السفنكومايلين sphingomyelin ، ذو التركيب التالي :



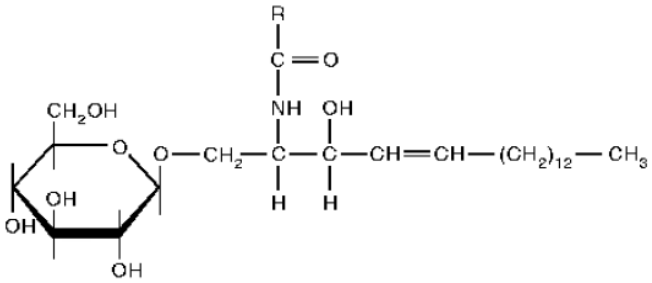


٥- اللبيدات غير المفسفرة Non-phosphorylated lipid

هناك عدد من اللبيدات المعقدة التركيب غير المفسفرة ومن اهم هذه المركبات

A : الكلايكوسفنكوسيدات Glycosphingoside (Glycolipid) : وتسمى كذلك السيربروسيدات cerebroside (ان هذا الاسم مشتق من مكان تواجد هذه المركبات في الدماغ cerebone) وهي لبيدات تتضمن في تركيبها على وحدات من السكر اما الكالكتوز او الكلوكوز اومشتقاتها من السكريات الامينية مرتبطة بالسفنكوسين برابطة ايثرية الذي بدوره مرتبط مع جزيئة من الحامض الدهني ، وكما في التركيب التالي :

توجد هذه المركبات بكميات كبيرة في المادة البيضاء الموجودة في المخ ، كما توجد بكميات قليلة نسبيا في الانسجة الحيوانية ، كذلك تظهر بكميات كبيرة في الكبد والطحال عند مرضى ال Gaucher



B : الستيرويدات Steroids : وتسمى كذلك بالدهون المشتقة و وهي صنف من الدهون غير قابلة للتصوبن . تتكون الستيرويدات من التركيب العام المكون من ثلاث حلقات سداسية وحلقة خماسية بالاضافة الى مجاميع المثيل المعوضة ، وهذا التركيب يعرف بنواة الستيروييد steroid nucleus ، والعديد من مركبات الستيروييد تكون حاوية على مجموعة هيدروكسيل لذا تسمى ستيرول Sterol .

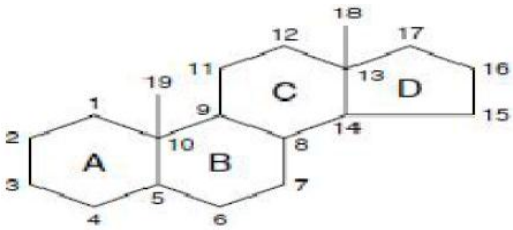
هناك عدد كبير من المركبات تقع ضمن هذا الصنف من هذه المركبات ما يأتي :

I: الكولستيرول Cholesterol

II : املاح وحوامض الصفراء Bile salt

III : الهرمونات الجنسية (الذكرية والانثوية)

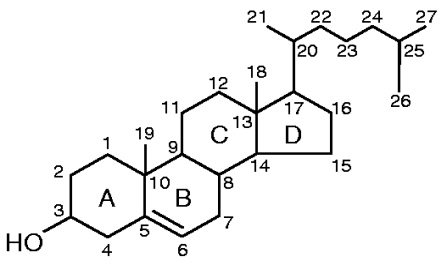
IIII : فيتامين D



The steroid nucleus.

الكوليستيرول Cholesterol

الكوليستيرول مركب كحولي مكون من (٢٧) ذرة كاربون ، يحوي على مجموعة هيدروكسيلية عند (C3) واصرة مزدوجة عند الذرتين (C5=C6) ، لايذوب الكوليستيرول في الماء وانما في المذيبات غير المستقطبة .



يوجد الكوليستيرول في كافة انسجة الجسم الحيواني ، الا انه ينعدم وجوده في النباتات ، ونسبه تواجده تختلف من نسيج الى اخر ، تصل نسبة وجودة في المخ الى (١٠ %) . وتصل كميته الكلية في الجسم الى حوالي (١٤٠ ملغرام)
الكوليستيرول يكون على شكل بلورات بيضاء عديمة اللون والرائحة ذات درجة انصهار (١٤٩-١٥٠) ويتأكسد اذا ترك معرض لضوء والهواء ويتحول الى خليط من عدد من المركبات .

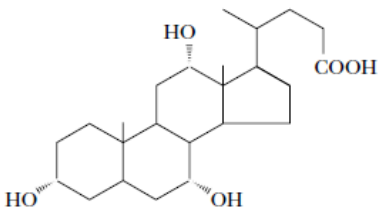
ان الخواص الكيميائية للكوليستيرول تعتمد على مجموعة الهيدروكسيل والاصرة المزدوجة .
يصنع الكوليستيرول في الكبد من خلال تحول جزيئات Acetyl CoA بعدد من الخطوات ، اما مصادر الكوليستيرول في الجسم فهي مصدرين اساسيين :

١- مصدر خارجي : من خلال الوجبات الغذائية وخصوصا من الغذاء الحيواني
٢- مصادر داخلية : من خلال مايصنع في الكبد والانسجة الاخرى من Acetyl CoA الناتج بالاساس من اكسدة الحوامض الدهنية او من اكسدة السكريات .
تعتبرزيادة الكوليستيرول السبب الاساسي في حصاة المرارة ، كذلك زيادته تؤدي الى ترسبه في الاوعية الدموية فيحدث تصلب لشرايين وكذلك يؤدي الالاصابة بامراض القلب الوعائية Cardio Vascular Disease

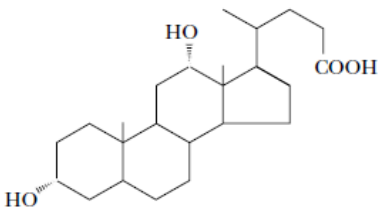
املاح الصفراء Bile salts

هي مركبات مستقطبة مشتقة من الكوليستيرول تسمى كذلك باملاح المرارة ، تتميز مركباتها بانها ذات صفات تنظيفية فعالة بسبب احتوائها على مناطق مستقطبة واخرى غير مستقطبة . تصنع املاح المرارة في الكبد وتخزن في المرارة حيث تنطلق عند الحاجة اليها الى الامعاء الدقيقة ، ومن اهم فوائدها انها تساعد على هضم الدهون من خلال تجزئتها على شكل قطيرات صغيرة في المحلول المائي للامعاء مكونة محلول مستحلب ، مما يؤدي الى زيادة المساحة السطحية للدهون المعرضة للانزيمات الهاضمة ، لذا تزداد عملية تحلل الدهون بفعل انزيمات Lipase وكذلك تؤدي الى زيادة سرعة تفاعلات امتصاص الدهون.

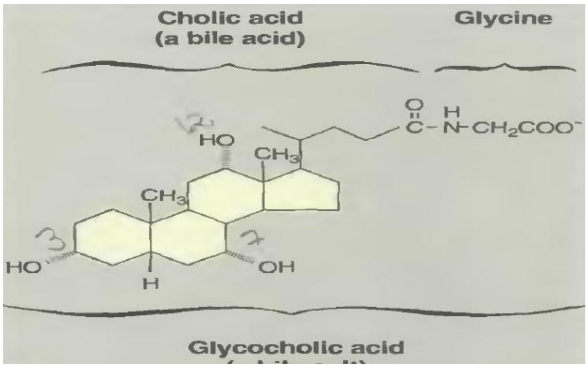
تنتج املاح المرارة من عمليات ايض الكوليستيرول ، اذ ان الفائض من الكوليستيرول يتحول الى حوامض المرارة
(cholic acid,deoxycholic acid) في الكبد وترتبط هذه الحوامض مع مركب نايتروجيني (Glycine, taurine) من خلال اصرة الامايد مكون املاح المرارة والتي تخزن في المرارة ، وكما مبين بالتراكيب التالية :

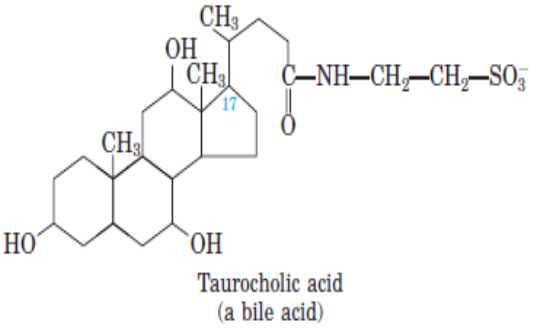


Cholic acid



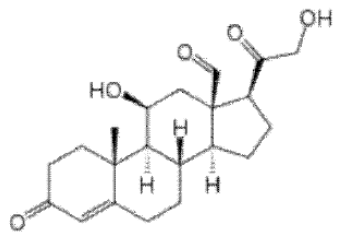
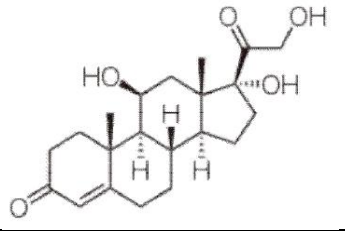
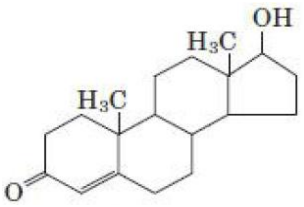
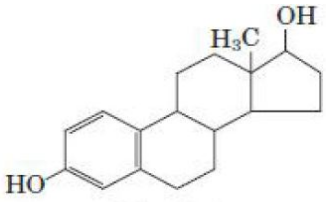
Deoxycholic acid





الهرمونات الستيرويدية Steroid hormones

هي مجموعة من المركبات الحيوية ذات التركيب الكيميائي المشتق من نواة الستيرويد ، وتضم عدد كبير من الهرمونات خصوصا التي تفرز من قشرة الغدة الكظرية Adrenal cortex ، والتي تفرز عدد كبير من هرمونات الستيرويد والتي تتميز بوظائفها الحيوية المتخصصة ، مثل الهرمونات الجنسية (الذكرية والانثوية) وهرمونات الكورتيزول والسيرويدات المعدنية و الكلوكوكورتيكويدات ، والتراكيب التالية امثلة على هذه الانواع .

التركيب	الاسم	الوظيفة
	**Aldosterone**	الستيرويدات المعدنية (تسيطر على مستوى Na, K في الخلايا) تحافظ على التوازن الايوني
	**Cortisol**	يعمل على رفع مستوى الكلوكوز من خلال تحفيز تفاعلات تصنيعه من مصادر غير سكري Gluconeogensis
	Testosterone	هرمون جنسي ذكري مسؤول عن ظهور الصفات الجنسية الذكرية وبناء البروتين في العضلات والانسجة
	Estradiol	هرمون جنسي انثوي ، مسؤول عن ظهور الصفات الانثوية ، مثل زيادة افراز الغدد اللبنية ، والسيطرة على الدورة الشهرية