

Postgraduate

الليبيدات

تعرف الليبيدات بانها مجموعة غير متجانسة من المواد الموجودة في الطبيعة والتي لا تذوب في الماء وانما تذوب في المذيبات العضوية كالاثير والكلوروفورم والبنزين والاستون وتحتوي الليبيدات على الكربون والهيدروجين والاكسجين بينما يحتوي بعضها على الفسفور والنتروجين . ومعظم الليبيدات اما ان تكون جوامد لينة او سوائل عند درجة حرارة الغرفة حيث يصعب تبلورها . الدهون الحيوانية صلبة على درجة حرارة الغرفة بينما تكون الدهون النباتية سائلة على درجة حرار الغرفة ويطلق عليها الزيوت . للدهون قيمة غذائية عالية وتنتشر انتشاراً واسعاً في الطبيعة ولايكاد يخلو منها الغذاء فالفاكهة والخضروات تحتوي ٠.١-١ % من هذه المركبات والزيوتون تحتوي على ١٩ % والجوز ٦٤ % وتعتبر المنتجات الحيوانية كاللحوم والدجاج والحليب ومنتجاته وكذلك البيض من المصادر الاساسية للدهون الى جانب الحبوب الزيتية كفول الصويا وبذور القطن والسمن والفول السوداني .

تسهم الدهون الى حد كبير في الشعور بالتخمة والشبع التام بعد الاكل كما انها المصدر الاساس للاحماض الدهنية الاساسية مثل اللينوليك linoleic و لينولينك linolenic و اراشيدونك arachidonic كذلك يعمل كناقلات للفيتامينات الذائبة بالدهن A,D,E,K والكاروتينات . توفر الدهون والزيوت نسبة عالية من الاحتياجات السعرية الحرارية للانسان في البلدان المتقدمة تصل الى ٤٠ % في الولايات المتحدة الامريكية بينما تكون اقل في البلدان النامية والفقيرة . توجد الليبيدات في جميع الخلايا وتكون الكليسيريدات الثلاثية حوالي ٩٠ % من الانسجة الدهنية للحيوانات وهي تعتبر مصدر للطاقة يمكن للحيوانات الاستفادة منها عند الحاجة حيث تسمى احياناً بالمستودعات الطبيعية للطاقة وهي تحتوي على اكثر من ضعف كمية الطاقة التي تحتويها الكربوهيدرات او البروتينات على اساس الوزن . وتعد الفوسفوليبيدات المكونة من قبل الخلايا مهمة ليس فقط لانها مصدر للطاقة وانما بسبب عملها لمكونات تركيبية . حيث تقوم بعض الليبيدات كالليسيثين والسيفالين التي تذوب في كل من الماء والدهن بدور حيوي في الخلية من خلال ربطها للمركبات الذائبة بالماء مثل البروتينات بالمواد الذائبة بالليبيدات ويعد الليسيثين مكوناً تركيبياً مهماً لغشاء الخلية لانه يحافظ على الاتصال بين الماء والليبيدات في داخل الخلية وخارجها ويتغير تركيب الليبيدات من جزيئات بسيطة شبيهة بالسلسلة الى تراكيب حلقيه او مغلقة ذات سلاسل جانبية مختلفة من حيث مكوناتها ودرجة تعقيدها . كما ان العديد من الليبيدات الموجودة في الطبيعة تكون مرتبطة بالبروتينات بصورة مركبات تدعى بالليوبروتينات



Postgraduate

Classification of lipids

1. Simple lipids : esters of fatty acids and alcohol

عبارة عن استرات للاحماض الدهنية و الكحولات

Fats and oils: esters of glycerol and carboxylic acid (glycerol + fatty acids
احادي الكربوكسيل

- monoglycerid (glycerol +one fatty acid
- diglyceride (glycerol + 2 fatty acids)
- Triglyceride (glycerol + 3 fatty acids)

والكليسيريديت الثلاثة اما ان تكون

Simple triglyceride (one molecule of glycerol + 3 molecules of same fatty acids

Mixed triglyceride (one molecule of glycerol +2 or 3 molecules of different F. A.)

B) Waxes: esters of long – chain monohydroxy alcohols and fatty acids

احماض دهنية + كحولات احادية الهيدروكسيل طويلة السلسلة

Alcohol is not glycerol + fatty acids

2. Compound lipids (simple lipids conjugated with nonlipid molecules
دهون بسيط متحدة مع مواد اخرى

A- Phospholipids(Esters containing phosphoric acid in place of one mole of one mole of fatty acid , compound with a nitrogenous base)

Simple lipids + phosphoric acid

يحل حامض الفوسفوريك محل جزيئة واحدة من الحامض الدهني ويرتبط بحامض الفوسفوريك
قاعدة نتروجينية ومن الانواع التابعة للفوسفوليبيدات حامض الفوسفوتيدل – الليستين –
السيفالينات

B- Glycolipids: compound of carbohydrate,fatty acid and sphingosinol

كاربوهايديات + احماض دهنية + سفنكوسين

C- Lipoprotein: complex of various lipids and proteins



Postgraduate

بروتينات + دهون (مركبات معقدة)

3- Lipids derivatives: products of hydrolysis of lipids

نواتج التحلل المائي للدهون ومنها :

Fatty acids

Alcohols : long chain or cyclic; insoluble in water(e. g: sterols , vitA)

سلسلة طويلة وحلقية التركيب لا تذوب بالماء مثل الستيروول

Hydrocarbons (carotenoids)

Fat soluble vit. (A, K, E , D)

تحتوي الدهون والزيوت الصالحة للاكل على

Triglycerides , diglycerides, monoglycerides, fatty acid , phosphipids , sterols , fat soluble vit., hydrocarbons, minerals, water.

كميات الكليسيرووات الاحادي والثنائي والاحماض الدهنية الحرة قليلة وان وجود نواتج الاكسدة بالدهن كالبيروكسيدات والالديهيدات والكيونونات دليلاً على تلف الدهون التاكسدي

Edible fats are complex mixtures of triglycerides and small amounts of other substances occurring naturally or are derived through processing and storage of the fats. In general , edible fats and oils contain the following :

Triglycerides	phospholipids	Hydrocarbons
Diglycerides	Sterols	oxidation products
Mono glycerides	fat – soluble vitamins	trace elements
Fatty acids	pigments	water

The natural fats are made up mostly of mixed triglycerides with only trace amount of the mono – and diglycerides and little or no free fatty acids. In contrast, processed fats may contain up to 20% of the mono-and diglycerides. The associated substances are important. As example : the fat. Soluble vit, sterol , and phospholipids are of nutritional importance; the free fatty acid are an index of the degree of hydrolysis of a triglyceride; the presence of peroxides, aldehydes and ketones are indicative of the amount of oxidative deterioration that has taken place in



Postgraduate

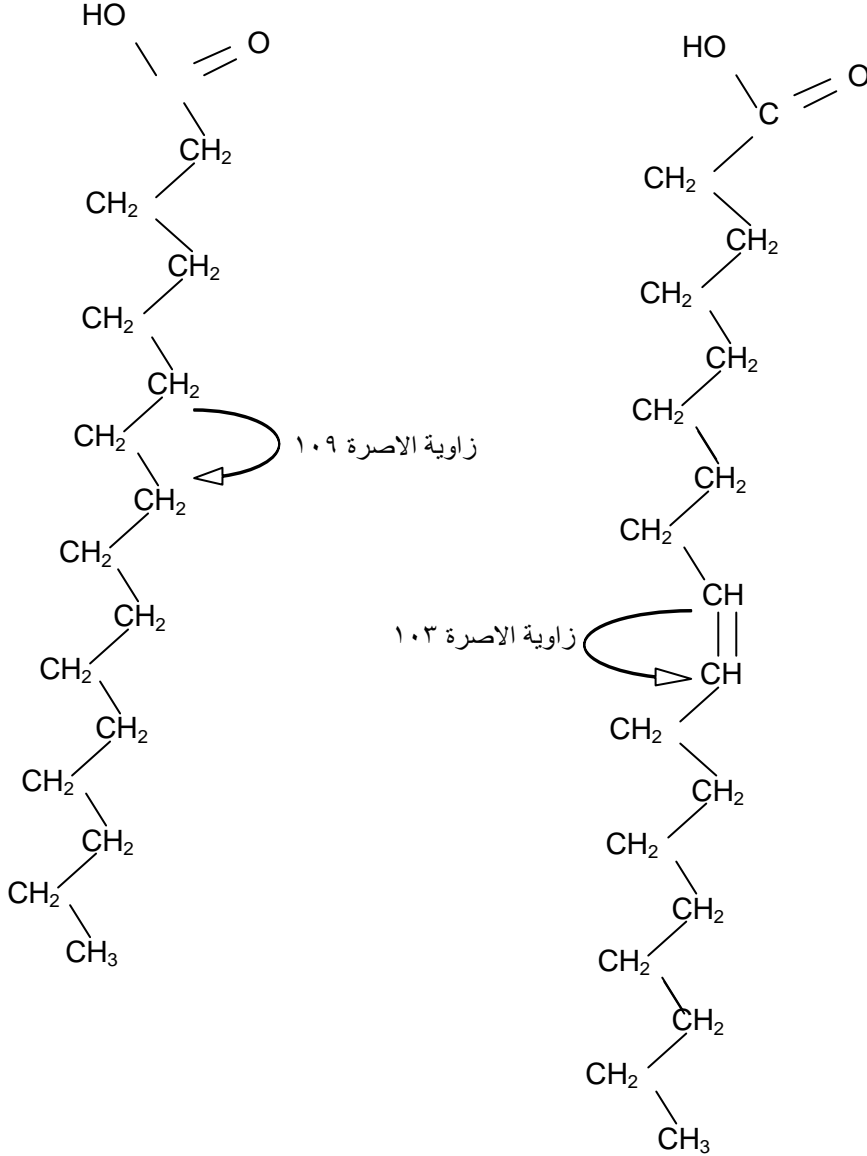
the fat. Thus it is necessary to understand the composition and structure of lipid in order to know their role in the biological chemistry of foods.

الاحماض الدهنية

معظم الاحماض الدهنية احماضاً احادية الكربوكسيل غير متفرعة وتختلف في الطول ودرجة التشبع وهناك عدد محدود من الاحماض الدهنية المحتوية على مجاميع حلقيية ومجاميع الهيدروكسيل وسلاسل متفرعة ويمكن تقسيمها تبعاً لتركيبها الى مشبعة ومحتوية على الهيدروكسيل واحماض حلقيية كما في الجدول . تمتلك الحوامض الدهنية الموجودة في الطبيعة لعدد زوجي من ذرات الكربون بسبب تخليقها من مجاميع الاستيل التي يحتوي كل منها على ذرتين من الكربون كما ان العمليات الفسيولوجية الداخلة في الايض الهديمي والايض البنائي للاحماض الدهنية في النبات والحيوان مهيئة بشكل يضمن انتاج هذا النوع فقط من الحامض بكميات كبيرة تتراوح الاحماض الدهنية المشبعة من C_4 الى C_{30} الا ان الاحماض الدهنية الاكبر من C_{20} تكون نادرة نسبياً . وتعد الحوامض الدهنية التي تحتوي على ست عشر ذرة كربون (حامض البالميتيك $C_{15}H_{31}COOH$) وثمان عشر ذرة كربون (حامض الستيريك $C_{17}H_{35}COOH$) وهي اكثر شيوعاً في الدهون الحيوانية . اما الاحماض الدهنية المشبعة توجد في الدهون النباتية . اما في الدهون الحيوانية فان الاحماض الدهنية الاقل من ١٦ ذرة كربون توجد بكميات صغيرة فقط وقد توجد الاحماض الدهنية الاكبر كحامض الراكيديك $C_{19}H_{39}COOH$ في الدهون الحيوانية بينما الاحماض الدهنية ذات السلاسل المتفرعة لا تكون مألوفة . والاحماض الدهنية المشبعة من C_4 الى C_8 تكون سائلة عند درجات الحرارة الاعتيادية (٢٠ م) بينما تكون الاحماض الدهنية الاكبر من C_{10} جوامده وعادة لا توجد الحوامض الدهنية بصورة حرة في النباتات والحيوانات والاحياء المجهرية ولكنها تكون مرتبطة بالمكونات الاخرى للبيبتيدات مما يؤدي الى تكوين الكليسات الثلاثة والاستروليات والفوسفوكليسيردات ويمكن اعتبار حامضي البالميتيك والاوليك من الاحماض الدهنية النموذجية (انظر صيغ تراكيب هذين الحامضين) . تمثل صيغة حامض البالميتيك الاكثر استقراراً لمجاميع المثل - CH_2 - التي تكون الجزء الهيدروكربوني من الجزيئة ويختلف شكل جزيئة حامض الاوليك عن البالميتيك بوجوده اصرة مزدوجة - $CH=CH$ - (حامض دهني غير مشبع).



Postgraduate



حامض البوتريك قابل للامتزاج بالماء بكافة النسب وتنخفض الذائبية بسرعة مع زيادة الوزن الجزيئي حيث تكون الاحماض كالكابزوبك والكابريليك وكابريك قليلة الذوبان بالماء بينما يكون حامض اللوريك والاحماض الاعلى منه في السلسلة غير ذائبة بالماء . اضافة للاحماض الدهنية المشبعة توجد احماض دهنية غير مشبعة في دهون الحيوانات والنباتات والحيوانات البحرية والاحماض الدهنية غير مشبعة الموجودة في الدهون الحيوانية بالدرجة الرئيسية احادية الرابطة المزدوجة MONOETHENOIC ACID (اوليك وبالمتواوليك) وذلك لعدم قدرة الخلايا الحيوانية على تخليق احماض دهنية غير مشبعة تحتوي على اكثر من رابطة مزدوجة واحد



Postgraduate

وبالمقابل توجد الاحماض الدهنية ثنائية وثلاثية الرابطة الزوجية (di and triethenorc.acid) ليتوليك و لينولينيك بالدرجة الرئيسية في الدهون والزيوت النباتية بينما توجد الاحماض المتعددة غير المشبعة polyunsaturated (اراكيدونيك) في زيوت الاسماك فقط الاحماض الدهنية غير المشبعة فعالة كيميائياً أكثر من الاحماض الدهنية المشبعة . اذ ان وجود الرابطة المزدوجة يسمح باضافة (البالاديوم والبلاطين والنيكل والنحاس) لتعطي الحامض الدهني المشبع المناظر وعليه احماض اوليك و لينولينك و لينوليتك تعطي حامض الستيارك عقد هدرجتها علاوة على عملية الهدرجة فان الاحماض الدهنية غير المشبعة تكون معرضة للاكسدة بسبب وجود الرابطة المزدوجة مما يؤدي الى تكون البيروكسيدات مع خليط من الالديهيدات والكيتونات والاحماض المتطايرة ويحفز التفاعل بواسطة المعادن النادرة او انزيم لبيوكسيديز

تجاذبية الاحماض الدهنية غير المشبعة Isomerism of unsaturated fatty acids

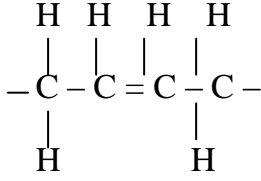
المتجاذبات او المتناظرات Isomers عبارة عن مادتين او اكثر متكونة من نفس العناصر المتحدة بنفس النسب لكنها تختلف في التركيب او البناء الجزئي والنوعان المهان في التجاذبية (التناظر) في الاحماض الدهنية هما:

التجاذبية الهندسية Geometric Isomerism:

وهذه تعود الى الدوران المحدد لذرتي كربون مرتبط برابطة مزدوجة ووجود ذرتين او مجموعتين مختلفتين على ذرتي الكربون المشتركتين في الرابطة المزدوجة ويشير المصطلح cis , trans الى هندسية المجاميع (الالكيل وغيرها) المرتبط بذرتي كربون الرابطة المزدوجة ونظراً لكون ذرتي كربون الرابطة المزدوجة غير حرتين في الدوران حول محوريهما فان المجموعة المرتبطة باحدى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة يمكن ان تكون على نفس جانب الرابطة المزدوجة كالمجموعة المرتبطة بذرة الكربون الاخرى (cis-). وعندما يقع المجاميع على جانبيين مختلفين فانها تصبح بوضع trans بعضها ومن الممكن ان توجد الاحماض الدهنية المحتوية على اكثر من رابطة مزدوجة باكثر من اثنين من الصور الايزومرية الهندسية (لاحظ الرسم التخطيطي المبسط التالي)

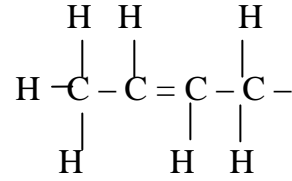


Postgraduate



متجاوز cis

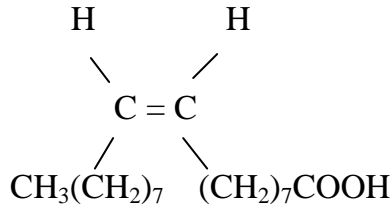
ترتيب ذرات الهيدروجين المتصلة بذرات الكربون المرتبطة باواصر مزدوجة على الجانب نفسه من السلسلة الكربونية



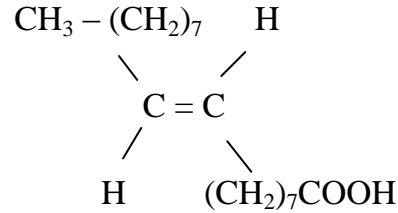
متقابل trans

الترتيب على جانبيين متعاكسين

ان معظم الاحماض الدهنية غير المشبعة الطبيعية توجد في صورة cis ومع ذلك فان صورة ترانس للاحماض الدهنية توجد بكثرة في دهون المجترات والدهون المهدرجة التجارية وتتحول صورة cis للاحماض الدهنية غير المشبعة الى خليط من الايزومرات cis, trans عند تسخينها مع السيلينيوم او حامض النتروز.



Oleic acid (mp 14c°)



Eliadic acid (mp 44c°)

وعند وجود اكثر من اصرة مزدوجة واحدة في جزيئة الحامض الدهني فان عدد التوليفات combination المحتملة يكون اكبر فعلى سبيل المثال عند وجود اصرتين مزدوجتين فان عدد المتجانزات المحتملة هي اربعة cis-cis و cis-trans و trans-cis و الترتيب الهندسي للذرات على الاصرة المزدوجة له تاثير في درجة انصهار الحامض الدهني

التجانزية الموقعية positional isomerism:

التجانزية الموقعية وتسمى احياناً الايسومرية الموضعية في عدد ضئيل من الاحماض الدهنية غير المشبعة الموجودة طبيعياً الا انها توجد في العديد من مشتقات هذه الاحماض

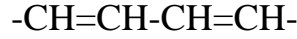


Postgraduate

بالإضافة الى الاحماض المختلفة وتعتمد التجازئية على الموضع النسبي للروابط المزدوجة في الهيكل الكربوني واكثر ترتيبان شيوعاً هما:

النظام المتبادل conjugated system والذي تكون فيه الروابط الفردية والمزدوجة بصورة متبادلة

النظام المتبادل nonconjugated system والتي تفصل فيه مجموعة مثلين او اكثر بين رابطتين مزدوجتين



وتكون الاحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة الموجودة طبيعياً من النوع غير المتبادل ولكن عند تسخين الصورة غير المتبادلة (1 system , 4) في وسط قلوي فانها تعيد ترتيب نفسها الى الصورة المتبادلة (1 system , 3) وقد يحدث تحول مماثل عند تسخين النظام غير المتبادل على درجات حرارة عالية او اثناء الاكسدة الذاتية ويكون التفاعل غير عكسي وتعد الصورة المتبادلة هي الاكثر ثباتاً. توجد الاحماض الدهنية المتعددة غير المشبعة ذات النظام المتبادل في الكليسيردات النباتية .

حامض البتروسيلينيك Petroselinic

عبارة عن متجازي موقعي لحامض الاوليك له اصرة مزدوجة في الموقع رقم ٦ وحامض 9-octadecenoic هو متجازي موقعي ثاني لحامض الاوليك . حامض الاليوستياريك Elaeostearic المتجازي موقعي لحامض اللينولينك يملك اوامر مزدوجة ثلاثة في المواقع ٩ ، ١١ ، ١٣ بدلا من ٩ ، ١٢ ، ١٥ . عمليات التصنيع كالهدرجة ممكن ان تسبب تغير في مواقع الاصرة المزدوجة ويعتبر حليب المجترات معقد التركيب جداً من ناحية الاحماض الدهنية يوجد اكثر من ٦٠ حامض دهني ثم تشخيصها بطريقة ال GC

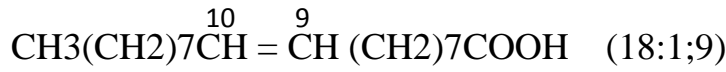
تسمية الحوامض الدهنية :

تعتمد اكثر الانظمة النظامية systematic name استخداماً في تسمية الحوامض الدهنية على تسمية الحامض الدهني الموجود بعد الهيدرو كربون الذي يحتوي على نفس العدد من ذرات الكربون حيث تحل النهاية oic (اويك) محل حرف e (أي) النهائي في اسم الهيدروكربون (نظام جنيفن) ولذلك فان تسمية الحوامض الدهنية المشبعة تنتهي ب(انويك-Anoic) مثل حامض الاوكتانويك Octanoic وتنتهي تسمية الحوامض الدهنية غير المشبعة التي تحتوي على اوامر

Postgraduate

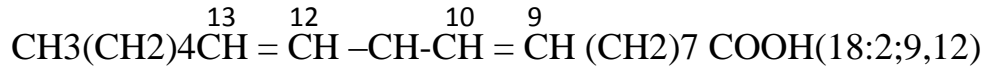
مزدوجة Enoic (اينويك) مثل ترقيم ذرات الكربون ابتداءً من كربون الكربوكسيل (كربون رقم ١) وبذلك يكون مرقم ذرة الكربون المجاورة الى كربون الكربوكسيل ٢، ويسمى هذا ايضاً بالفاكاربون α اما ذرة الكربون الثانية تسمى بيتا-كربون β ويسمى كربون المثل النهائي بالايثا-كربون وتستخدم اصطلاحات مختلفة للإشارة الى موقع الاواصر المزدوجة مثلاً يشير المصطلح (9Δ) الى وجود اصرة مزدوجة بين ذرة الكربون التاسعة وذرة الكربون العاشرة للحامض الدهني ولقد جرى الاتفاق على الإشارة الى عدد ذرات الكربون وعدد الاواصر المزدوجة ومواقع الاواصر المزدوجة كما موضح ادناه:

Oleic(cis-9-octadecanoic)



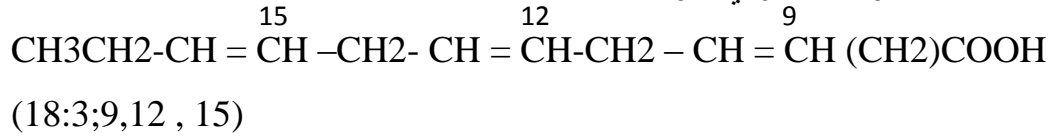
Linoleic اللينوليك (9,12 Octadecadienoic)

12,9 – اوكتاديكادي انيويك



Linolenic (9 , 12 , 15 , Octadecatrienoic)

٩ ، ١٢ ، ١٥ اوكتاديك تري انيويك



ويوضح الفحص الدقيق لمواقع الاواصر المزدوجة في الاواصر الدهنية الموجودة في الطبيعة بانها تفصل بمجموعة المثل (CH_3 -) او النهاية ايتا (w) بدلاً من مجموعة الكربوكسيل ويرجع ذلك استطاعة سلاسل الحوامض الدهنية في النهاية الكربوكسيلية للجزيئة اثناء التخليق البايولوجي

اصناف الحوامض الدهنية:

Saturated fatty acids: الحوامض الدهنية المشبعة:

مركبات شبيهه بالسلسلة (غير المشبعة) تمتلك لعدد زوجي من ذرات الكربون والصيغة التركيبية العامة ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$) وبالرغم من ان حامض البالمتيك والستريك هما الحامضان الدهنيان المشبعان الرئيسيان الموجودان في انسجة الحيوان والنبات توجد كميات مختلفة من حوامض

Postgraduate

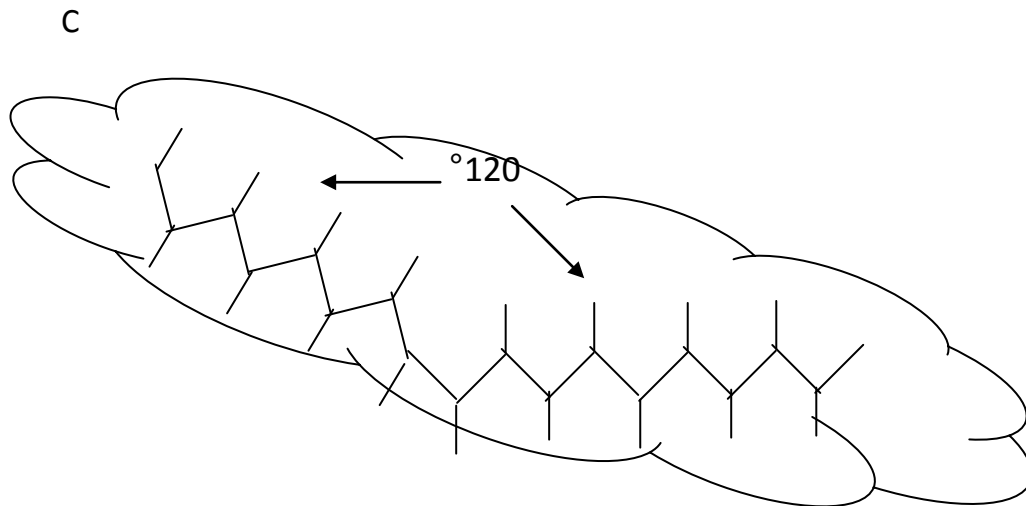
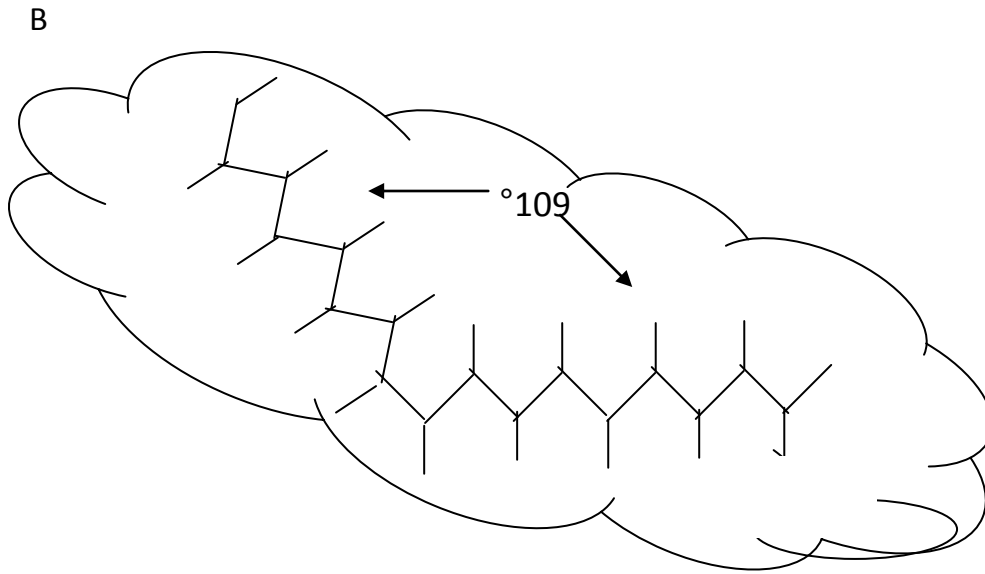
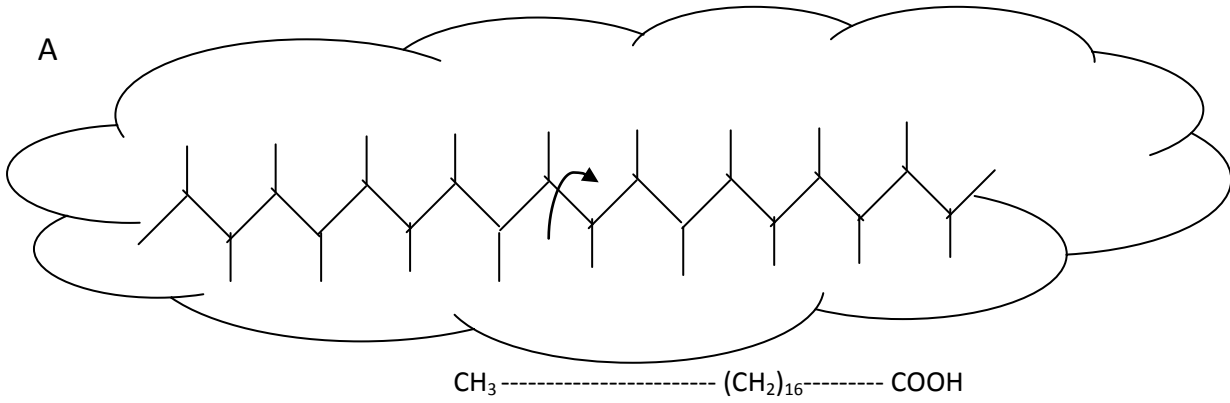
دهنية مشبعة مثل حامض المرستيك Myristic والوريك Lauric في بعض الانسجة والحامض اللنكوسيرك (Lignoceric) small amounts in peanut oil and most natural fat وحامض البهنل في انسجة الدماغ , Behenic (common source) mustard, peanut , and rapeseed oil كما توجد كميات من الحوامض الدهنية التي تحتوي على عدد فردي من ذرات الكربون مثل حامض البيتا - ديكانويك وحامض الهتا-ديكانويك (بعض الحوامض الدهنية المشبعة الموجودة في الطبيعة)

الاسم الشائع Common name	الاسم النظامي Systematic name	طول السلسلة (عدد ذرات الكربون) Chain length	Common source
lauric	n-Dodecanic	12	Coconut and palm nut oil
myristic	n-Tetradecanoic	14	palmnut oil, most animal and plant fat
Palmitic	n-Hexadecanoic	16	Practically all animal and plant fat
Stearic	n-Octadecanoic	18	Animal fats and minor component of plant fat
Behenic	Docosanoic	22	Mustard, peanut, and rapeseed oil
Lignoceric	Tetracosanoic	24	Small amounts in peanut oil and most natural oil

وهناك العديد من الحوامض الدهنية ذات السلسلة القصيرة مثل البيوتريك (C4) وحامض الكابروييك (C6) (من المكونات المهمة للبييدات الحليب) وحامض الاوكتانويك (C8) والديكانويك (C10) موجودة في زيت النخيل.

يوضح الشكل () الترتيب غير المعقد للسلسلة المشبعة النموذجية وهي في حركة طردية مستمرة في الانظمة الحيوية وان الصفات الفيزيائية للاحماض الدهنية المفردة توفر الصفات الفيزيائية للبييدات الاسيلية accl lipids واحدى هذه الصفات هي درجة غليان . لا يوجد كان حي له القابلية بان يتعامل مع الدهون الصلبة في درجة 37م

Postgraduate



(A) شكل تراكييب موضعية متماثلة لحمض ال stearic وال oleic
 سلسلة مطولة لحمض stearic (ب) سلسل مطولة لحمض
 ال stearic بعد دوران اصرة C10-C9 خلال ١٨٠° ليتكون تركيب
 gauche او eclipsed (ج) حمض ال oleic .

Postgraduate

الحوامض الدهنية غير المشبعة:

تحتوي على اصرة مزدوجة واحدة او اكثر الحوامض الدهنية التي تحتوي اصرة واحدة مزدوجة تسمى الاحادية ($C_nH_{2n-1}COOH$) مثل الاوليك التي تحتوي اصرتين مزدوجتين او اكثر تسمى الحوامض الدهنية المشبعة المتعددة ($C_nH_{2n-3}COOH$) مثل اللينوليك وهو موجود في العديد من البذور مثل الذرة وفسق العبيد وبذور القطن وزيت فول الصويا. الحوامض التي تحتوي على ثلاث او اصر مزدوجة تكون صيغتها التركيبية العامة ($C_nH_{2n-5}COOH$) مثل اللينولينك يوجد بصورة خاصة في زيت بذور الكتان. وعند احتواء الحوامض الدهنية عن اربع او اصر صيغته التركيبية ($C_nH_{2n-7}COOH$) مثل الراكيدونك، يوجد بكميات صغيرة مع حامض اللينوليك واللينولينك وبصورة خاصة زيت فول الصويا يمكن الدهون غير المشبعة في الطبيعة عن طريق درجة عدم التشبع

(بعض الحوامض الدهنية غير المشبعة الموجودة في الطبيعة)

حامض البالميتوليك سيز- 9 - هكساديسنويك C16 (الطحالب البحرية وزيت الزيتون)

حامض الاوليك سيز- 9 - اوكتاديسنويك C18 (الانسجة الحيوانية وزيت الزيتون)

حامض الكادوليك سيز- 9 - ايكوسينويك C20 (زيوت الاسماك)

حامض الاروسيك سيز- 13 - دوكوسينويك C12 (زيت بذور اللفت)

حامض اليزفونيك سيز- 15 - تتراكوسينويك C24 (اسجة الدماغ)

لا تتمكن معظم اللبائن من تخليق اللينوليك على الرغم من مقدرتها على تحويله الى حوامض مشبعة اخرى كحامض الراكيدونك

الاحماض الدهنية المتشعبة السلسلة :

وهي الحوامض الدهنية التي تحتوي على مجاميع مستبدلة (عبارة عن احماض مستبدلة احادية المثل mono-methyl substituted acids ولجميعها درجة غليان اوطأ من الاحماض الدهنية المستقيمة السلسلة ويعود هذا الى المجاميع الجانبية التي تمنع من غلق جهتي السلاسل. توجد سلسلتان واضحتان هما ال-iso-series

