الجدول(3-7): بعض الأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة ودرجات انصهارها.

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

تسمية الأحماض الدهنية

تسمى الأحماض الدهنية استناداً الى عدد ذرات الكاربون في السلسلة الهيدروكاربونية مع إضافة أينويك (anoic) للأحماض الدهنية المشبعة على سبيل المثال حامض اوكتانويك Octanoic acid، أو إضافة أينويك (-enoic) في نهاية الكلمة كالأحماض الدهنية غير المشبعة (الحاوية على أواصر مزدوجة) على سبيل المثال أوكتاديكينويك Octadecenoic acid (Oleic acid).

$$CH_3(CH_2)_7\,CH = CH\,(CH_2)_7\,COOH$$

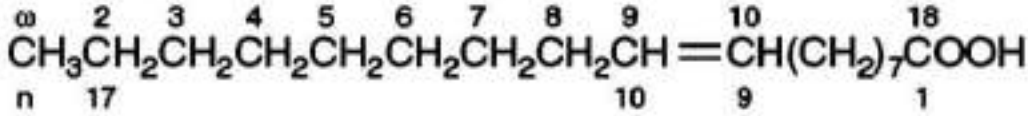
إن حامض الأوليك يكتب مختصراً على شكل: cis Δ^9 C18:1

وكذلك حامض اللينوليك cis, cis $\Delta^{9,12}$ C18:2

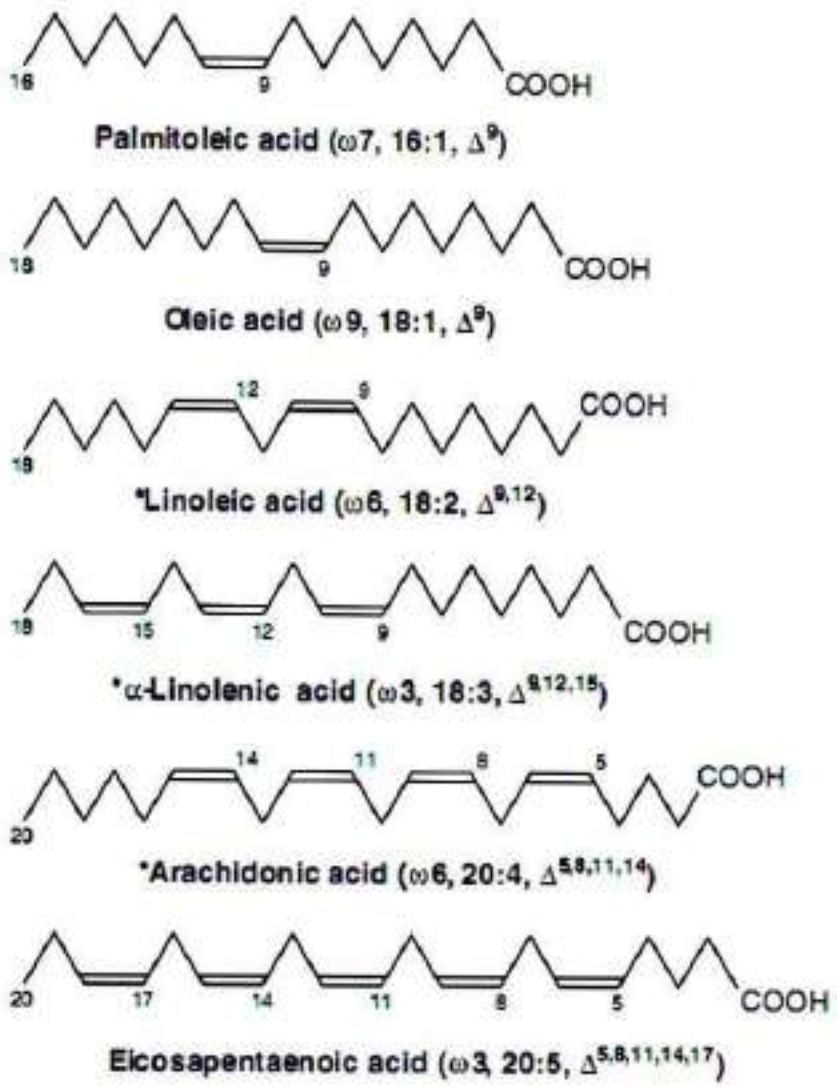
وحامض اللينولنيك cis, cis, cis $\Delta^{9,12,15}$ C18:3

إن القاعدة العامة لتسمية الأحماض الدهنية هي كتابة عدد ذرات الكاربون ثم عدد الأواصر المزدوجة وأخيراً بيان موقع (Δ) الأواصر المزدوجة ونوعها ابتداءً من ذرة الكاربون الحاملة للكاربوكسيل. وعليه فحامض البالمتيك يمكن كتابته بشكل C16:0 كونه يحتوي على 16 ذرة كاربون مشبعة بدون أواصر مزدوجة. ويكتب حامض الأوليك الحاوي على 18 ذرة كاربون وآصرة مزدوجة في الموقع 9 بـ C18:1(9) ويكتب حامض الأراكيدونيك Arachidonic بـ C20:4(5,8,11,14) (**الجدول 3-7**).

في بعض الأحيان يستخدم الرمز Δ للدلالة على مواقع الأواصر المزدوجة على سبيل المثال Δ^9 تدل على كون الآصرة المزدوجة بين ذرة الكاربون 9 و 10 للحامض الدهني (**الشكل 12 -7**) ويمكن إضافة cis أو trans قبل الرمز Δ لتحديد نوعية الآصرة المزدوجة، كذلك في بعض الأحيان يمكن استخدام الرمز أوميكا ω للدلالة على موقع الآصرة المزدوجة من النهاية للسلسلة الهيدروكاربونية في الأحماض الدهنية فعلى سبيل المثال ان 9 ω للدلالة على ان الآصرة المزدوجة واقعة بين ذرتي كاربون 9 و 10 والذي يمكن الترميز له ω9,C18:1 وكذلك n-9,18:1 (إذ يدل الرمز n على موقع الآصرة المزدوجة والذي يكافئ ω9 أيضاً) والموضح كالآتي:



وفيما يأتي (**الشكل 13 -7**) يوضح بعض الأحماض الدهنية غير المشبعة وتسميتها باستخدام الأوميكا:



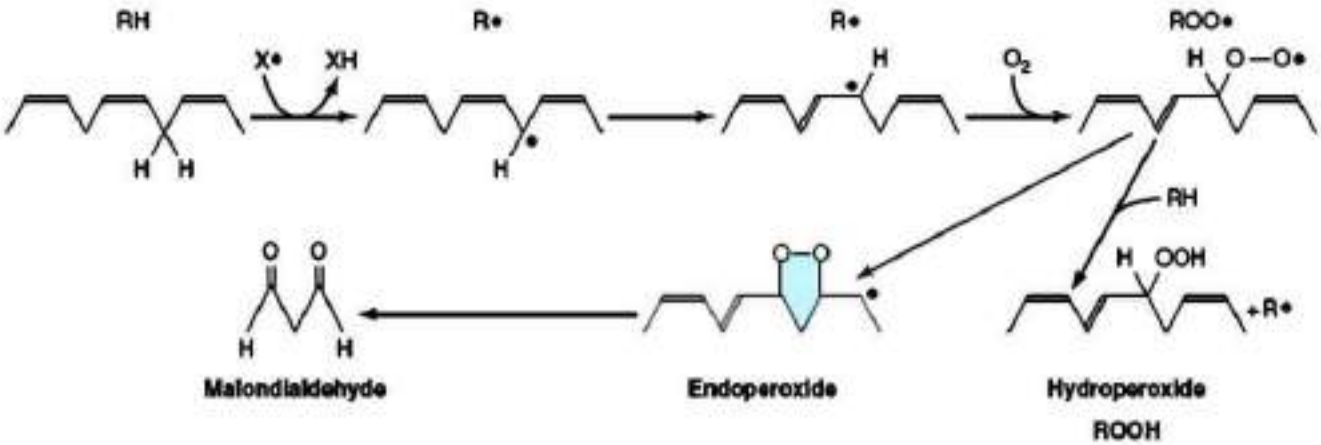
الشكل (13 –7): تراكيب بعض الأحماض الدهنية غير المشبعة وتسميتها بالاعتماد على النهاية المثيلية للسلسلة الهيدروكاربونية للحامض الدهني

تزنخ أو أكسدة الدهون Rancidity or oxidation of lipids

إن الزيوت والدهون النقية مواد عديمة اللون والطعم والرائحة أما غير النقية فهي ذات روائح ولون وطعم اذ تتغير الصفات الفيزيائية والكيميائية نتيجة تعرض الدهون لمؤشرات مختلفة يصحبها ظهور طعم ورائحة مميزة نتيجة لتكوين مركبات ألديهايدية وكذلك كيتونية بسبب حدوث أنواع من التزنخ، فالأول يسمى بتزنخ التحليل المائي الذي يحدث بوساطة الإنزيمات والثاني يطلق عليه بالتزنخ الكيتوني بسبب وجود بعض الفطريات المسببة للأكسدة من نوع بيثا، وتزنخ الأكسدة يعود إلى أوكسجين الهواء يصاحبها زيادة كثافة ولزوجة الزيت أو الدهن فضلاً عن حدوث نكهة غير مرغوب فيها وتغير الطعم.

إن المصدر الرئيس للتزنخ في الأغذية هو الأكسدة الذاتية للدهون Auto-oxidation عند وجود الأوكسجين.

تتم عملية بيروكسدة الدهن من خلال مهاجمة جذر حر في موقع للأصرة المزدوجة ثم إدخال الأوكسجين لتكوين بيروكسيلاً يمكن ان تتحول الى بيروكسيد ويعاني الأخير من عملية تحلل لتكون نواتج مختلفة منها المالون ثنائي الألديهايد Malondialdehyde (MDA) **(الشكل 14-7)** اذ يمكن لهذه التفاعلات ان تحدث في داخل الجسم وبكميات كبيرة عند زيادة المواد المؤكسدة وبأنواعها المختلفة عن مضادات الأكسدة Antioxidants أي عند حدوث الكرب التأكسدي (الجهد التأكسدي) Oxidative stress.



الشكل(14-7): عملية بيروكسدة الدهن والتي تنتج منها نواتج عدة مثل المالون ثنائي الألديهايد Malondialdehyde التي لها تأثير على الجسم عند زيادتها بكميات كبيرة.

قد يعقب عملية تغير الطعم تأثر لون المادة الغذائية نتيجة لتسارع التفاعلات البنية (تفاعلات ميلارد Malarid reactions) كما وتتأثر القيمة الغذائية وحتى تنتج أحياناً بعض المواد السمية. ويتأثر القوام Texture أيضاً نتيجة لحدوث بعض التفاعلات الجانبية بين البروتينات ونواتج أكسدة الدهن. إن أكثر الدهون تعرضاً للأكسدة الذاتية الأحماض الدهنية غير المشبعة، خاصة تلك الأحماض التي تحتوي على أكثر من آصرة مزدوجة واحدة **(الجدول 3-7)**.

وهناك عدة عوامل تؤثر على بدء عملية الأكسدة وزيادتها وهي :

درجة الحرارة(تزداد سرعة الأكسدة الدهنية بزيادتها)، **والضوء**(الأشعة فوق البنفسجية أحد العوامل في بدء الأكسدة)، **والأوكسجين**(بزيادة ضغط الأوكسجين تزداد سرعة الأكسدة الذاتية للدهون)، **والايونات المعدنية** (تساهم في عملية البدء وذلك بتنشيط الجزيئات الدهنية أو بتنشيط جزيئة الأوكسجين)، **وإنزيمات خاصة** (مثل إنزيم الليبوأوكسديز Lipo-oxidase الموجود في العديد من الأغذية ويساعد في أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة طويلة السلسلة)، **والرطوبة** اذ تزداد الزناخة(الأكسدة) بشكل أسرع بانخفاض الرطوبة ويعتقد بأن تتكون طبقات أحادية Monolayer من الماء حول الطور الدهني تعمل على حمايته بمنع انتقال الأوكسجين أو العوامل المعدنية إلى الطور الدهني كما أن أكسدة الدهون تحصل أيضاً داخل الجسم(*In vivo*) بعملية بيروكسدة الدهون Lipid peroxidation على الأحماض الدهنية الحاوية على الأقل ثلاث أواصر

مزدوجة والتي تؤدي إلى تحطم الأغشية المختلفة لخلايا الأنسجة المختلفة(لاحتوائها على الدهون في تركيبها) وبالتالي حدوث العديد من الأمراض والمشاكل الصحية المختلفة كحدوث أمراض السرطان أو الأمراض الالتهابية فضلاً عن حدوث تصلب الشرايين(التي تدخل أكسدة الدهون كأحد الأسباب الثانوية لحدوث المرض) وكذلك ظهور علامات الشيخوخة.

المواد المضادة للأكسدة الدهون

إن مضادات الأكسدة Antioxidants يمكن تعريفها: بأنها أية مادة عند وجودها بتراكيز قليلة مقارنة مع المواد الأساسية المؤكسدة Oxidizable substrate تعمل على إزالة او تثبيط عملية الأكسدة لمادة الأساس. ان مصطلح مواد الأساس المؤكسدة يشمل على الأغلب جميع محتويات الخلية الحية مثل البروتينات والدهون والكاربوهيدرات والأحماض النووية، وقد اهتمت الدراسات الحديثة بدور مضادات الأكسدة في الوقاية من الكرب التأكسدي Oxidative stress (الذي هو عبارة عن زيادة الأكسدة في الجسم عن مضادات الأكسدة) الذي يحدث في الحالات غير الطبيعية وان الجسم يمتلك عدة آليات دفاعية للسيطرة على أنتاج الجذور الحرة او لتحديد مخاطرها او أعادة بناء (ترميم Repair) تلف الأنسجة.

فمضادات الأكسدة تؤخر الأكسدة للدهون (او حتى للمركبات الأخرى كالأحماض النووية) من خلال تأخير عملية بدء التفاعل أو منع تكاثر الجذور الحرة أو تكوينها بتفاعلها معها، إذ تستخدم العديد من المواد المانعة للتأكسد في الأغذية مثل بيوتايليتيد هيدروكسي أنيسول Butylated hydroxyanisol (BHA) وبيوتايليتيد هيدروكسي تلوين Butylated hydroxyl toluene (BHT) وفيتامينات E و C وبيتا - كاروتين β-carotene.

هدرجة الزيوت والدهون

تتحول الزيوت والدهون إلى مركبات مشبعة وذلك باستعمال الهيدروجين وبوجود عامل مساعد مثل النيكل اوالبلاتين اوالبالاديوم وفي درجة حرارة 150-190 درجة مئوية الذي يحول الزيت من الحالة السائلة إلى مواد صلبة مثل حامض اللينوليك واللينولينك وإستنادا الى المعادلة الآتية :

حامض لينوليك ⟸ (هدرجة، نيكل او بلاتين) **حامض أوليك** ⟸ (هدرجة، نيكل او بلاتين) **حامض ستريك**

ونتيجة للهدرجة تزداد قابلية الزيوت للحفظ ضد الأكسدة (التزنخ) إضافة إلى التغييرات في بعض الخواص الطبيعية والكيميائية، على عكس الأحماض الدهنية غير المشبعة التي تزداد فيها حالة الأكسدة.

ان الدهون المهدرجة أو المهدرجة جزئياً (وتسمى أيضاً بالدهون المتحولة) **لها مضار من خلال:**

1- تخفيضها لمستوى HDL وزيادة لمستوى LDL.

2- تخفيض كثافة الحليب الذي تنتجه الأم مما له تأثير سيء على تغذية الرضيع.

3- تخفيض مستوى التوستوستيرون في الذكور وزيادة عدد الحيوانات المنوية غير الطبيعية.

4- تخفيض من استجابة مستقبلات خلايا الدم الحمراء مع الأنسولين.

5- تقييد عمل الإنزيمات المرتبطة بالأغشية إذ تعمل على تغييرات في كثافة الأغشية.

الأحماض الدهنية الأساسية Essential fatty acids

الأحماض الدهنية الأساسية تعني عدم استطاعة اللبائن بضمنها جسم الإنسان لبنائها من أحماض دهنية أخرى أو أي مادة أخرى داخل الجسم وبهذا يجب توفرها عن طريق الغذاء لتلبية احتياجات الجسم منها. ومن هذه الأحماض الدهنية غير المشبعة مثل حامض اللينوليك Linoleic acid وحامض اللينولينك Linolenic acid وحامض الاراكيدونيك Arachidonic acid.

لقد أثبتت العديد من البحوث قابلية بناء كل من حامض اللينولينك وحامض الاراكيدونك في الجسم من حامض اللينوليك إذا كانت كمياته كافية لاحتياجات الجسم وبهذا يعّد حامض اللينوليك الحامض الأساسي والضروري في هذه المجموعة (والذي سابقاً كان يعرف بفيتامين F) والذي يتواجد بكميات كبيرة في زيت الذرة وزيت فول الصويا. أما الأحماض الدهنية اللينولينك والأراكيدونك تعد في هذه الحالة شبه أساسية Semi essential لأنه عند توفر حامض اللينوليك يمكن استخدامه لبنائهم.

2- الستيرويدات Steroids

الستيرويدات هي مركبات مشتقة من النواة الأساسية المسماة بيرهيدرو سايكلوبنتانو فينانثرين Perhydro cyclopentano phenanthrene التي هي عبارة عن مجموعة حلقات هيدروكاربونية (**الشكل 15-7**). والتي توجد بشكل حر أو متحد بالأحماض الدهنية على شكل إسترات وتشمل مركبات مختلفة (**الشكل 16-7**) **يمكن تصنيفها إلى:**

أ- الإستيرولات Sterols (مثل الكولستيرول والاركوستيرول).

ب- أحماض الصفراء (مثل أحماض الكلايكوكوليك Glycocholic).

جـ- الهورمونات الجنسية الذكرية (مثل التوستوستيرون).

د- الهورمونات الجنسية الأنثوية (مثل البروجوستيرون).

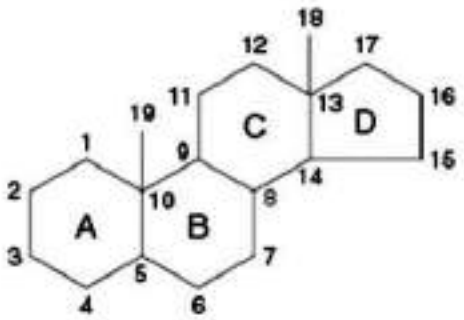
هـ- فيتامين D.

و- سابونين Saponin.

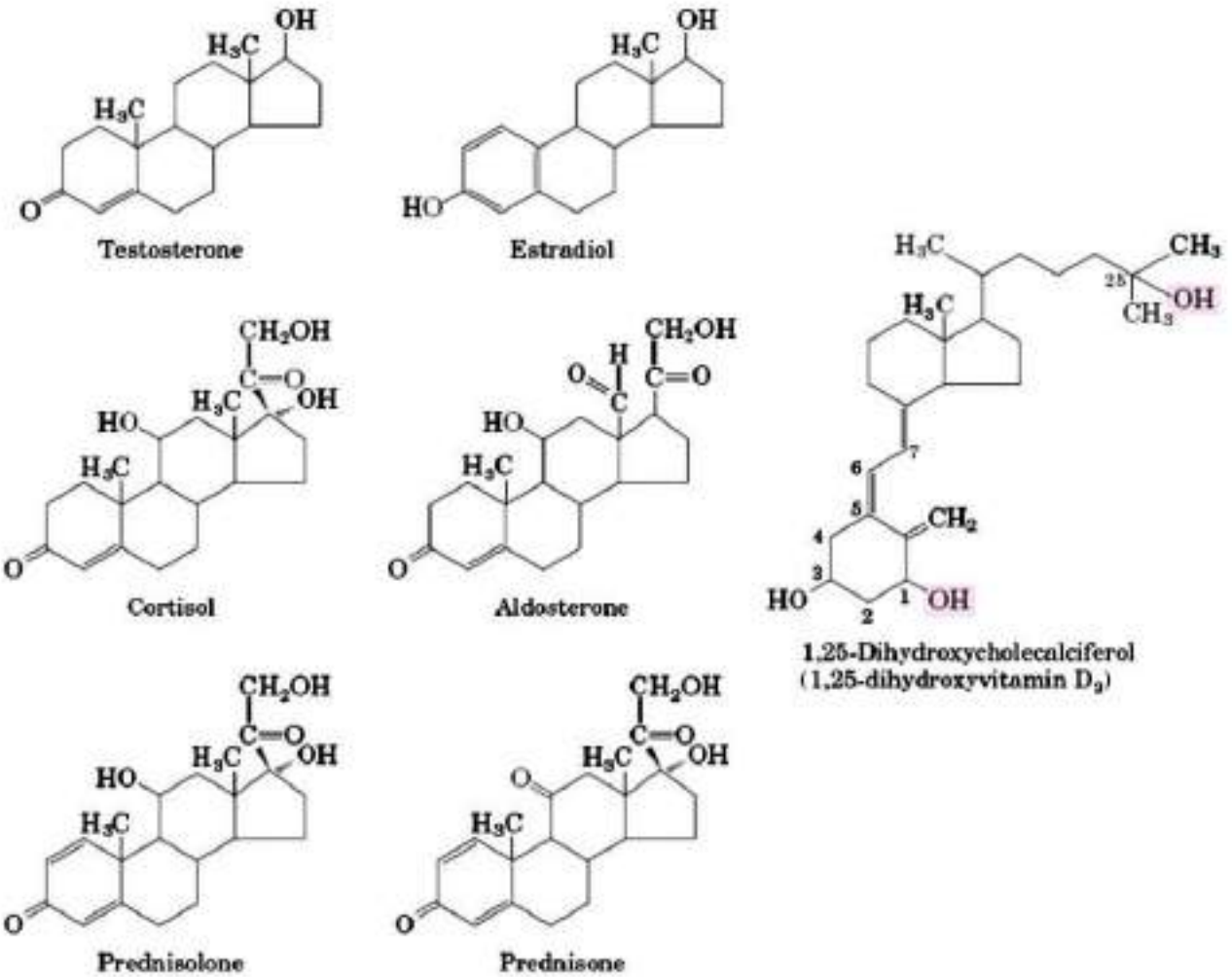
ز- الكلايكوسيدات القلبية (مثل دواء دايجيتاوكسجينين Digitoxgenin المستخدم في تنشيط الأنسجة القلبية).

ز- هورمونات الغدة الادرينالية (مثل هورمونات الالدوستيرون والكورتيزون)

س- بعض الألكالويدات Alkaloids.



الشكل(15-7): بيرهيدرو سايكلوبنتانو فيناثرين Perhydro cyclopentano phenanthrene.

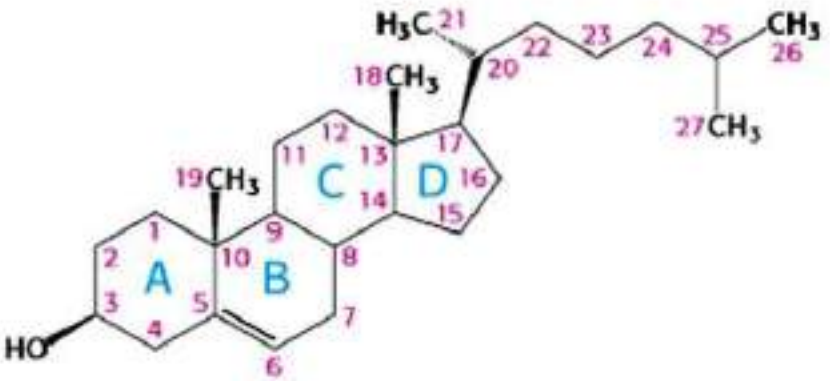


الشكل(16-7): بعض مشتقات الستيرويدات.

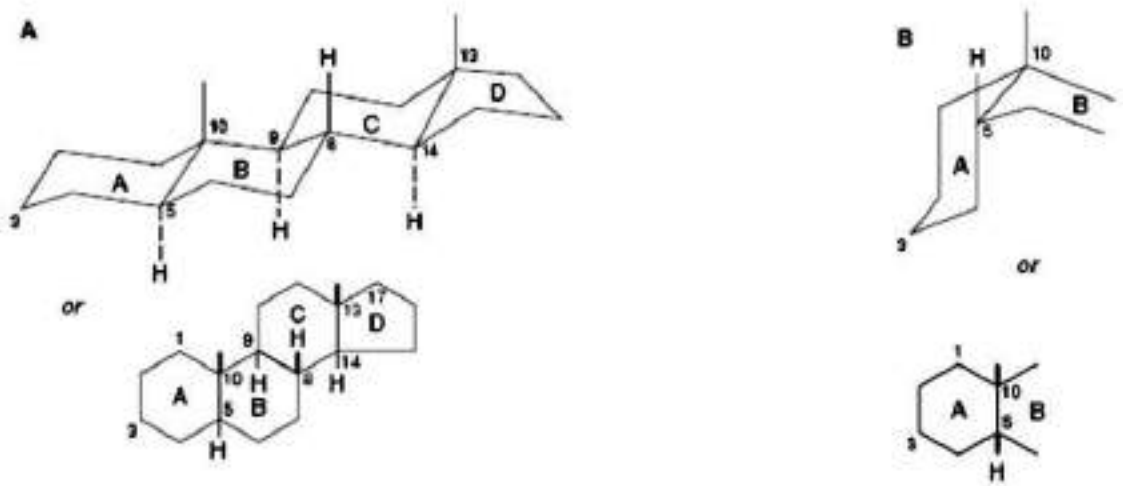
الستيرولات Sterol

ان مركبات الستيرولات عبارة عن ستيرويدات كحولية Steroids alcohol تحتوي على مجاميع هيدروكسيلية ولا تحتوي على مجموعة كاربونيلة. ومن أهمها الكوليستيرول الذي يتواجد في الحيوانات ولا وجود له في النباتات ولكن الإستيرولات النباتية تتواجد على شكل الإرگوستيرول Ergosterol.

يتكون الكوليستيرول من نواة مشبعة تسمى فينانثرين Phenanthrene مع آصرة مزدوجة بين ذرتي الكاربون 5 و 6 وحلقة خماسية مشبعة مرتبطة معها مجموعة جانبية متصلة بذرة الكاربون رقم 17 ومجموعتي مثيل متصلتين في الموقع 10 و 13 فضلاً عن مجموعة الهيدروكسيل في الموقع رقم 3 (**الشكل 7-17**). ولكون الستيرويد غير متناظر الجزئية فهناك العديد من الأيزومرات الفراغية Stereoisomer يمكن أن توجد فيه إذ أن كل 6 ذرات كاربون تعطي هيئات ثلاثية الأبعاد على شكل كرسي Chair أو قارب Boot وهيئة الكرسي للستيرويدات هي الأكثر استقراراً أو التي يمكن أن تعطي أيزومر سيز cis أو ترانس trans (**الشكل 18-7**). إن الكوليستيرول يذوب في الكلوروفورم والأسيتون والأيثر لكنه لا يذوب في الماء ويوجد في المخ (بنسبة 17 % من الوزن الجاف للمخ) وغدة فوق الكلية والطحال وغشاء الكريات الحمر ولا يوجد في خلايا بدائية النواة Prokaryotes.

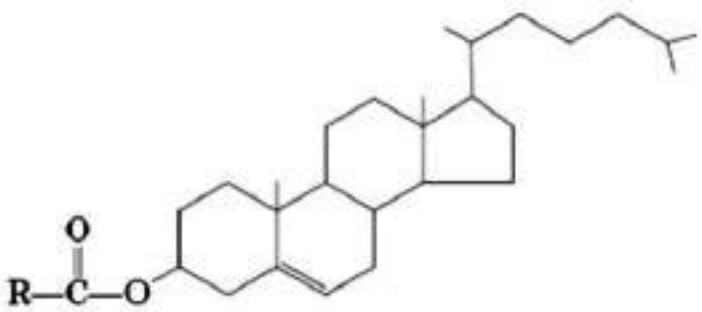


الشكل(17-7): الكوليستيرول.



الشكل(18-7): أيزومر ترانس(A) بين جميع حلقات الستيرويد، وأيزومير سيز(B) بين الحلقة A وB.

يرتبط الكوليستيرول في الدم بالأحماض الدهنية طويلة السلسلة وغير المشبعة مكوناً إسترات الكوليستيرول(**الشكل 19-7**) وينتقل عن طريق البروتينات الدهنية المختلفة خلال الدم في الجسم.



Cholesteryl ester

الشكل(19-7): إستر الكوليستيرول Cholesteryl ester.

يمكن للكوليستيرول أن يصنع في الجسم Endogenous Cholesterol إذ أن أغلب الأنسجة الجسمية تستطيع تصنيعه ولكن يتركز تصنيعه بشكل أساس في الكبد إذ يمكن أن يصنع بكمية 1-2 غرام/ يوم ويتخلص من الكمية بنحو 0.1-0.3 غرام/ يوم عن طريق الجلد وبنحو 0.2-0.8 غرام/ يوم عن طريق البراز. فضلاً عن ذلك فأن مصادر الكوليستيرول يمكن أن تكون خارجية Exogenous cholesterol والتي تأتي عن طريق الغذاء وبالتالي يمكن أن تزداد كميته عن الحد الطبيعي بين 150-250 ملغم/ 100 مل دم(استناداً الى العمر والجنس)عند زيادة تناول الغذاء الحاوي على كميات عالية من الكوليستيرول (مثل المخ الذي يحوي أكثر من 2000 ملغم كوليستيرول لكل 100 غرام من وزن المخ، وصفار البيض يحوي على 1500 ملغم كوليستيرول لكل 100 غرام من صفار البيض الطازج).

إن زيادة كمية الكوليستيرول في الجسم عن الحد الطبيعي ممكن أن تسبب العديد من الأمراض أبرزها أمراض تصلب الشرايين وما ينتجه من أمراض مختلفة على القلب وبقية أعضاء الجسم وبالرغم من ذلك فأن **للكوليستيرول فوائد عديدة يمكن إجمال بعض منها:**

1- مكون للعديد من الهورمونات (مثل الهورمونات الجنسية الذكرية والأنثوية).

2- تدخل في تركيب الأغشية البلازمية للخلية.

3- تدخل في تركيب الجهاز العصبي كالدماغ والخلايا العصبية وأنسجتها اذ يكون تقريباً 25% من دهون الأغشية للخلايا العصبية.

4- له دور في نقل الأحماض الدهنية غير المشبعة في الجسم. وبالتالي فان الزيوت الحاوية على الأحماض الدهنية غير المشبعة تشارك في تقليل الكوليستيرول من خلال مشاركتها في ارتباطها مع الكوليستيرول وهذا يؤدي إلى زيادة أيض الكوليستيرول بعد نقله من الأنسجة المختلفة إلى الكبد.

الأحماض الصفراء Bile Acids

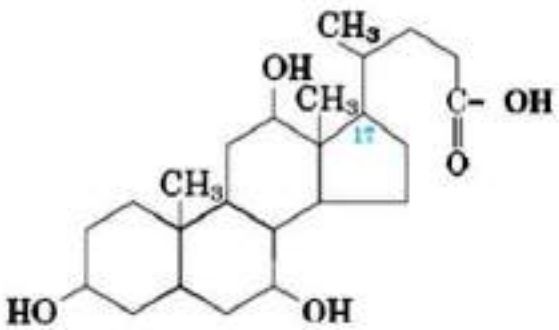
الأحماض الصفراء من المركبات التي تحتوي على نواة الستيرول والموجودة في الصفراء وتتميز السلسلة الجانبية المتصلة بذرة الكاربون 17 احتوائها على خمس ذرات كاربون فضلاً عن ارتباط مجاميع

الهيدروكسيل في أكثر من موقع وتقوم هذه الأحماض بدور المستحلب Emulsifier للدهون في الأمعـاء اذ لها دور مهم في هضم وامتصاص الدهون. وتتكون أحماض الصفراء في الكبد وتخزن في حويصلة الصفراء Gallbladder ثم تفرز في الإثنى عشر Duodenum **وهناك ثلاثة أنواع من هذه الأحماض هي:**

1- حامض الكوليك Cholic acid **(الشكل 20-7)**.

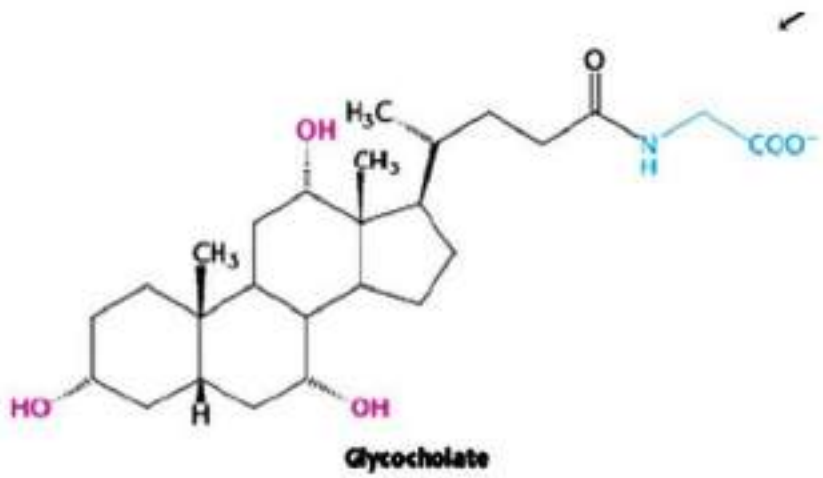
2- حامض ديوكسي كوليك Deoxycholic acid.

3- حامض الليثوكوليك Lithocholic.



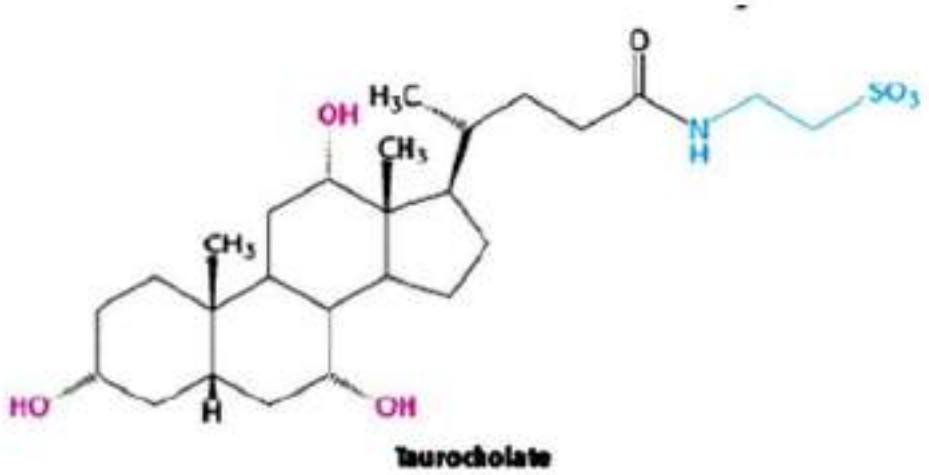
الشكل(20-7): حامض الكوليك.

وعند اتحاد حامض الكوليك بالحامض الأميني الكلايسين عن طريق آصرة أميد يتكون ملح الـصفراء الـذي يسمى الكلايكوكوليت Glycocholate **(الشكل 21-7)**.



الشكل(21-7): الكلايكوكوليت Glycocholate.

وكذلك يمكن أن يتحد حامض الكوليك مع الحامض التورين Taurine ليكون احد أملاح الصفراء المسمى التايوروكوليت **(الشكل 22-7)**.

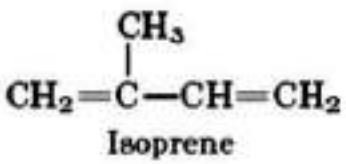


الشكل(22-7): تايوروكوليت Taurocholate.

إن أملاح الصفراء لها خواص مستقطبة وغير مستقطبة ولهذا تستطيع التداخل مع الطور المائي لتكون المستحلبات.

3- التربينات Terpenes

التربينات مركبات من مشتقات الدهون التي تتكون من تكاثف وحدتين او أكثر من وحـــدات الأيزوبـــرين Isoprene (2- مثيل 3,1 - بيوتادايين 2-methyl 1,3- butadiene) (**الشكل 23-7**).



الشكل(23-7): الايزوبرين.

وتقسم هذه المركبات اعتماداً على وحدات الايزوبرين لإعطاء **أنواع عدة منـــها:**

أ- ستزال Citral وميثون Methone (تحـــويان كل منهمـــا على وحدتين ايزوبرين).

ب- فارنيسول Farnesol وبيسارولين Bisarolene (تحوي كل منهما على ثلاث وحدات ايزوبرين).

جـــ- سكوالين Squalene (**شكل 24-7**) ولانوسيترول Lanosterol (تحوي كل منهمـــا علـــى ســـتة وحدات ايزوبرين).

د- كاروتينويدات Carotenoids (تحوي أنواعها على ثماني وحدات من أيزوبرين).