

บทที่ 6

ลิปิด

วัตถุประสงค์ เมื่ออ่านบทนี้ตลอดจนทำแบบฝึกหัดแล้ว นักศึกษาจะต้อง

1. บอกความแตกต่างในด้านแหล่งที่พบ โครงสร้าง และประโยชน์ของขี้ผึ้ง ไทร-กลีเซอไรด์ ไขมัน และน้ำมัน
2. ใช้ปฏิกิริยา saponification อธิบายการเกิดสบู่ได้
3. เขียนโครงสร้างทั่วไปของลิปิดชนิดต่อไปนี้ได้คือ ฟอสโฟลิปิด สฟิงโกลิปิด และไกลโคลิปิด
4. อธิบายโครงสร้าง แหล่งที่พบ ตลอดจนอาการที่เกิดจากการขาดวิตามินที่ละลายในไขมันทั้ง 4 ชนิด คือวิตามิน เอ ดี อี และเค
5. หาค่า saponification number และ iodine number ของไตรกลีเซอไรด์เป็น
6. แสดงสาเหตุและวิธีแก้ไขการเหม็นหืนของลิปิด
7. อธิบาย fluid mosaic model ของเยื่อได้
8. เขียนโครงสร้างของสเตียรอยด์ และความสำคัญของสเตียรอยด์ตัวหนึ่งคือ โกลีสเตอรอล

ลิปิดเป็นหมู่ของสารประกอบอินทรีย์ที่เกิดขึ้นได้ในธรรมชาติและมีมากมายหลายชนิด การจัดหมู่ของลิปิด นอกจากจะจัดโดยคำนึงถึงหมู่ฟังก์ชัน (functional group) หรือลักษณะโครงสร้างแล้ว ในบางครั้งยังจัดโดยใช้คุณสมบัติของการละลายในตัวทำละลายด้วย ลิปิดทุกชนิดจะไม่ละลายน้ำ แต่จะละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดใดชนิดหนึ่งหรือมากกว่านั้น ซึ่งตัวทำละลายที่ละลายลิปิดได้ดี จะได้แก่ อีเทอร์ คลอโรฟอร์ม เบ็นซีน และอะซิโตน ในบางครั้งตัวทำละลายเหล่านี้ ถึงกับถูกเรียกว่าเป็นตัวละลายลิปิด (lipid - solvent) หรือตัวละลายไขมัน (fat - solvent) เลยทีเดียว

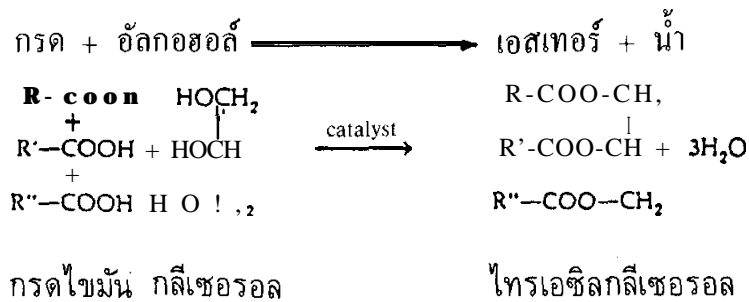
ลิปิดจะพบมากในเนื้อเยื่อของทั้งพืชและสัตว์ และจะทำหน้าที่ได้แตกต่างกันไปหลายชนิด ในมนุษย์ ลิปิดจะเป็นทั้งแหล่งให้และเก็บพลังงาน เป็นส่วนประกอบโครงสร้างของเยื่อเซลล์ เป็นตัวอิมัลซิไฟ ไขมัน และเป็นตัวควบคุมเมตาบอลิซึมของร่างกายด้วย ถ้าแบ่งลิปิดออกตามลักษณะโครงสร้างจากง่ายไปหายากแล้ว จะแบ่งได้เป็น 4 หมู่ใหญ่คือลิปิดเชิงเดี่ยว ลิปิดประกอบ ลิปิดเบ็ดเตล็ด และอนุพันธ์ลิปิด

ในบทนี้จะได้กล่าวถึงโครงสร้างและหน้าที่ทางชีวภาพของสารบางตัวในแต่ละหมู่ และจะได้กล่าวถึงคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของลิพิดด้วย

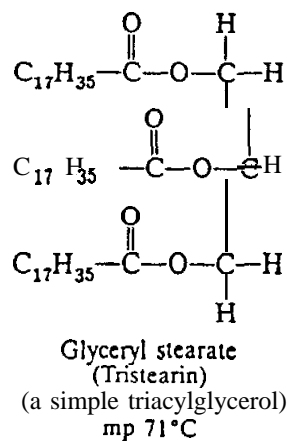
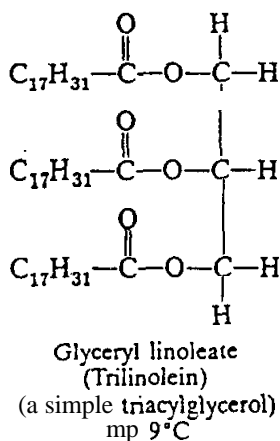
6.1 ลิพิดเชิงเดี่ยว (simple lipids)

คือเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid) กับอัลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ ลิพิดหมู่นี้ได้แก่ไขมันที่เป็นกลาง (neutral fats) น้ำมัน (oils) และขี้ผึ้ง (waxes)

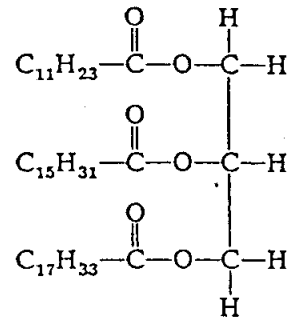
6.1.1 ไขมันและน้ำมัน ไขมันและน้ำมันเป็นลิพิดที่พบมากที่สุดในธรรมชาติ สารประกอบทั้งสองชนิดนี้มีชื่อเรียกว่า ไตรเอซิลกลีเซอรอล (triacylglycerol) เนื่องจากต่างก็เป็นเอสเทอร์ที่ประกอบขึ้นจากกรดไขมัน 3 โมเลกุล เชื่อมต่อกับไตรไฮดรอกซีอัลกอฮอล์ (trihydroxy alcohol) ตัวหนึ่ง คือ กลีเซอรอล (glycerol)



ไตรเอซิลกลีเซอรอลจะมีมากมายหลายประเภท ขึ้นกับชนิดและตำแหน่งของกรดไขมันทั้ง 3 โมเลกุลที่เป็นส่วนประกอบนั้น ถ้าเป็นประเภทที่มีกรดไขมันชนิดเดียวกัน จะเรียกว่า ไตรเอซิลกลีเซอรอลเชิงเดี่ยว (simple triacylglycerol) ตัวอย่างได้แก่ trilinolein และ tristearin



ในธรรมชาติจะไม่พบไตรเอซิลกลีเซอรอลเชิงเดียวเลย กล่าวคือ จะพบแต่ไตรเอซิลกลีเซอรอลที่ประกอบด้วยกรดไขมันชนิดต่าง ๆ กัน 2 หรือ 3 ชนิด ประเภทนี้เรียกว่า ไตรเอซิลกลีเซอรอลผสม (mixed triacylglycerols) ตัวอย่างเช่น glyceryl lauropalmitooleate



Glyceryl lauropalmitooleate
(a mixed triacylglycerol)

การจำแนกไตรเอซิลกลีเซอรอลระดับต่อไป ทำได้โดยดูสถานะทางกายภาพที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งก็คือจุดหลอมเหลวของกรดไขมันนั่นเอง โดยทั่วไปแล้วจุดหลอมเหลวของไตรเอซิลกลีเซอรอลจะเพิ่มสูงขึ้น ตามจำนวนคาร์บอนในสายไฮโดรคาร์บอน และตามความอิ่มตัวของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบของไตรเอซิลกลีเซอรอลนั้น ไตรเอซิลกลีเซอรอลซึ่งประกอบด้วยกรดไขมันที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น กรดโอเลอิก (oleic acid) ลิโนเลอิก (linoleic) หรือลิโนเลนิก (linolenic) (ตารางที่ 6 - 1) มักจะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นจึงเรียกพวกนี้ว่า น้ำมัน ส่วนไตรเอซิล

จำนวนคาร์บอน	โครงสร้าง	ชื่อสามัญ	จุดหลอมเหลว (°C)
กรดไขมันอิ่มตัว			
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	lauric	44
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	myristic	58
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	palmitic	63
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	stearic	70
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	arachidic	77
กรดไขมันไม่อิ่มตัว			
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	palmitoleic	-1
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	oleic	16
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	linoleic	-5
18	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	linolenic	-11
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	arachidonic	-49

ตารางที่ 6 - 1 จุดหลอมเหลวของกรดไขมันที่พบในธรรมชาติบางชนิด

กลีเซอรอลที่มีกรดไขมันอิ่มตัวเช่นกรดพาล์มิติก (palmitic acid) หรือสเตียริก (stearic acid) เป็นองค์ประกอบมักจะเป็นของแข็งหรือครึ่งแข็งครึ่งเหลวที่อุณหภูมิห้อง จึงเรียกพวกนี้ว่าไขมัน ลิปิดที่ได้จากสัตว์มักจะอยู่ในรูปของแข็งจึงเรียกว่าไขมันสัตว์ ส่วนลิปิดที่ได้จากพืชมักจะอยู่ในรูปของเหลว จึงเรียกว่า น้ำมันพืช

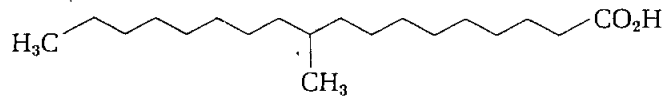
กรดไขมันอันเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของไขมันและน้ำมันนั้น ก็คือกรดโมโนคาร์บอกซิลิกที่เป็นสายยาวทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว (ตารางที่ 6 - 2) โดยในพืชและสัตว์ส่วนใหญ่จะเกิดอยู่ในรูปที่เป็นเส้นตรง แต่ถ้าเป็นในจุลินทรีย์แล้วมักจะพบกรดไขมันที่แยกออกเป็นกิ่ง ตัวอย่างได้แก่

กรดไขมันอิ่มตัว			
สูตรโมเลกุล	ชื่อสามัญ	ชื่อตามระบบ	สูตรโครงสร้าง
CH_2O_2	Formic	methanoic	HCOOH
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Acetic	Ethanoic	CH_3COOH
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Propionic	<i>n</i> -Propanoic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	<i>n</i> -Butyric	<i>n</i> -Butanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{COOH}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Caproic	<i>n</i> -Hexanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	Caprylic	<i>n</i> -Octanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	Pelargonic	<i>n</i> -Nonanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Capric	<i>n</i> -Decanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{COOH}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	Lauric	<i>n</i> -Dodecanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{COOH}$
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Myristic	<i>n</i> -Tetradecanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{COOH}$
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	Palmitic	<i>n</i> -Hexadecanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{COOH}$
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	Stearic	<i>n</i> -Octadecanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$
$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	Arachidic	<i>n</i> -Eicosanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{18}\text{COOH}$
$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	Behenic	<i>n</i> -Docosanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{20}\text{COOH}$
$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	Lignoceric	<i>n</i> -Tetracosanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{22}\text{COOH}$
$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	Cerotic	<i>n</i> -Hexacosanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{24}\text{COOH}$
$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$	Montanic	<i>n</i> -Octacosanoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{26}\text{COOH}$

กรดไขมันไม่อิ่มตัว			
สูตรโมเลกุล	ชื่อสามัญ	ชื่อตามระบบ	สูตรโครงสร้าง
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	Palmitoleic	9-Hexadecenoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Oleic	<i>cis</i> -9-Octadecenoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Vaccenic	<i>trans</i> -11-Octadecenoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_9\text{COOH}$
$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	Linoleic	<i>cis, cis</i> -9,12-Octadecadienoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	α -Linolenic	9,12,15-Octadecatrienoic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	γ -Linolenic	6,9,12-Octadecatrienoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	Eleostearic	9,11,13-Octadecatrienoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$
$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	Arachidonic	5,8,11,14-Eicosatetraenoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4-[\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_4-[\text{CH}_2]_2-\text{COOH}$
$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_2$	Nervonic	<i>cis</i> -15-Tetracosenoic	$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_{13}\text{COOH}$

ตารางที่ 6 - 2 กรดไขมันชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวที่สำคัญบางชนิด

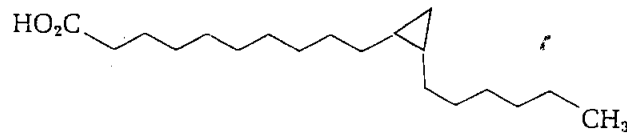
tuberculostearic acid ซึ่งหมู่เมทิลที่เป็น side chain นั้นจะทำหน้าที่เดียวกับพันธะคู่ในกรดไขมันเส้นตรงของพืชและสัตว์ คือลดจุดหลอมเหลวให้ต่ำลง



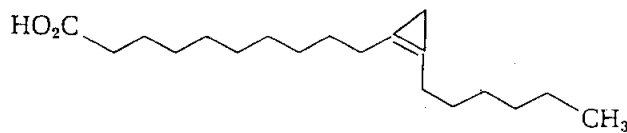
Tuberculostearic acid, a branched-chain fatty acid

อนึ่ง ข้อที่น่าสังเกตอีกประการหนึ่งก็คือ จะไม่พบกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดที่มีพันธะคู่จำนวนมากในแบคทีเรียเลย

แบคทีเรียบางชนิดยังสามารถผลิตกรดไขมันที่มีวงแหวนไซโคลโพรเพน ไซโคลโพรปีนและไซโคลเพนทีนได้ด้วย ตัวอย่างได้แก่ lactobacillic acid ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญของเยื่อของแบคทีเรีย lactobacilli วงแหวนไซโคลโพรเพนนี้จะช่วยลดจุดหลอมเหลวของเยื่อเซลล์ อีกตัวอย่างได้แก่ sterculic acid ซึ่งมีวงแหวนไซโคลโพรปีน



Lactobacillic acid



Sterculic acid

กรดไขมันอาจจะอยู่ในรูปที่อิ่มตัวคือไม่มีพันธะคู่อยู่ในสายไฮโดรคาร์บอนเลย หรืออยู่ในรูปไม่อิ่มตัวก็ได้ ซึ่งกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวนั้น จะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่ากรดไขมันอิ่มตัว ข้อสังเกตอีกประการก็คือ จำนวนคาร์บอนของกรดไขมันจะเป็นเลขคู่เสมอ ทั้งนี้เพราะสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันนี้ ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยการเติมคาร์บอนเข้าไปทีละ 2 หน่วย ส่วนการเรียกชื่อกรดไขมันมักจะเรียกโดยใช้ชื่อสามัญ ซึ่งมีรากมาจากภาษาละตินหรือกรีก อันจะบอกถึงแหล่งที่มาของกรดไขมันแต่ละตัวนั้น

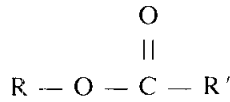
ไขมันและน้ำมันที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ จะเป็นของผสมของโมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยกรดไขมันต่างชนิดกัน ดังนั้นไขมันและน้ำมันนี้จะไม่มีการเฉพาะตัว ตารางที่ 6 - 3 แสดงให้เห็นถึงปริมาณของกรดไขมันต่าง ๆ ที่เป็นส่วนประกอบของไขมันและน้ำมันที่รู้จักกันดีบางตัว ซึ่งจะมีข้อ

	กรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบ (%)					
	Myristic C ₁₄	Palmitic C ₁₆	Stearic C ₁₈	Oleic C ₁₈	Linoleic C ₁₈	Linolenic C ₁₈
ไขมัน						
Butter	7-10	24-26	10-13	30-40	4-5	
Lard	1-2	28-30	12-18	40-50	6-7	
Tallow	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3	
น้ำมัน						
Olive oil		9-10	2-3	83-84	3-5	
Corn oil	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	
Soybean oil		6-10	2-5	20-30	50-60	5-11
Cottonseed oil	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	
Peanut oil		8-9	2-3	50-65		
Safflower oil		6-7	2-3	12-14	75-80	0.5-0.15

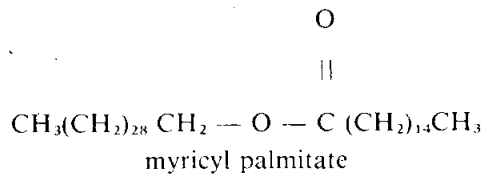
ตารางที่ 6 - 3 ตารางแสดงปริมาณกรดไขมันของไขมันและน้ำมันบางชนิด

ที่น่าสังเกตก็คือ ปริมาณของกรดไขมันต่าง ๆ นั้นจะแตกต่างกันได้มากพอสมควร ขึ้นกับว่าลิปิดตัวนั้นได้มาจากพืชหรือสัตว์ชนิดใด นอกจากนี้ยังขึ้นกับสภาพทางโภชนาการและดินฟ้าอากาศด้วย ตัวอย่างเช่น น้ำมันหมูจากหมูที่เลี้ยงด้วยข้าวโพด จะมีความอิมตัวมากกว่าน้ำมันหมูจากหมูที่เลี้ยงด้วยถั่วลิสง หรือน้ำมันลินสีด (linseed oil) จากต้นฝ้าย (flax) ที่ปลูกในเขตหนาว จะมีความไม่อิมตัวมากกว่าน้ำมันลินสีดจากต้นฝ้ายในเขตร้อน เป็นต้น สำหรับกรดไขมันอิมตัวที่มีมากที่สุดจะได้แก่กรดพัลมิติก ส่วนกรดไขมันไม่อิมตัวที่มีมากที่สุดจะได้แก่กรดโอเลอิก

6.1.2 ขี้ผึ้ง (waxes) ขี้ผึ้งจะมีความคล้ายคลึงกับไตรเอซิลกลีเซอรอล ทั้งในด้านโครงสร้างและคุณสมบัติ โดยที่ขี้ผึ้งก็คือเอสเทอร์ของกรดไขมันกับอัลกอฮอล์เช่นกัน แต่ในกรณีนี้จะเป็นโมโนไฮดรอกซีอัลกอฮอล์ และทั้งกรดไขมันและอัลกอฮอล์ของขี้ผึ้งต่างก็จะมีสายไฮโดรคาร์บอนที่ยาวด้วยกันทั้งคู่ สูตรทั่วไปของขี้ผึ้งคือ



โดยที่ R และ R' คือไฮโดรคาร์บอนสายยาว ขี้ผึ้งของใบไม้จะพบตามใบและลำต้นของพืช และจะทำหน้าที่ป้องกันการระเหยของน้ำและความชื้นออกจากพืช ขี้ผึ้งพวกนี้จะประกอบด้วยเอสเทอร์ของกรดไขมันและอัลกอฮอล์ชนิดที่ต่างก็จะมีคาร์บอนอยู่ระหว่าง 16 - 34 อะตอม ขี้ผึ้ง carnauba ซึ่งเคลือบอยู่ตามใบของต้นปาล์ม carnauba ที่พบในประเทศบราซิลนั้น ส่วนใหญ่จะเป็น myricyl cerotate (C₂₅H₅₁CO₂C₃₀H₆₁) ส่วนขี้ผึ้งจากผึ้ง (beeswax) จะมี myricyl palmitate (C₁₅H₃₁CO₂C₃₀H₆₁) เป็นส่วนใหญ่ ขี้ผึ้งโดยทั่ว ๆ ไปแล้ว จะมีความแข็งและเปราะมากกว่าไขมัน แต่จะมีความลื่นมีน้อยกว่าไขมัน ขี้ผึ้งถูกนำไปใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้าน เช่น ใช้ในการทำยาขัด (polishes), เครื่องสำอางค์, ขี้ผึ้งหยอดตาและใช้ในการเตรียมสารทางเภสัชกรรมอื่น ๆ อีกหลายชนิด

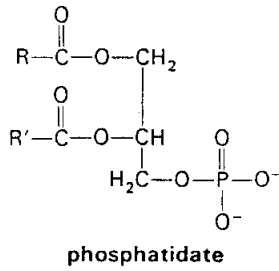


6.2 ลิปิดประกอบ (compound lipids)

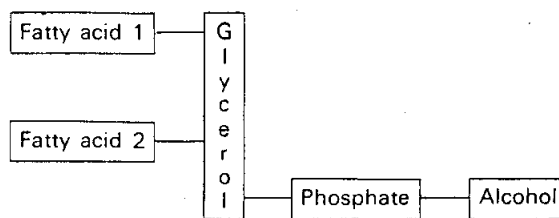
คือเอสเทอร์ของกรดไขมันกับอัลกอฮอล์ และมีหมู่อื่น ๆ รวมอยู่ด้วย ตัวอย่างได้แก่ ฟอสโฟลิปิด สฟิงโกลิปิด และไกลโคลิปิด

6.2.1 ฟอสโฟลิปิดหรือฟอสโฟกลีเซอไรด์ เป็นลิปิดที่พบมากเป็นที่สองในธรรมชาติ โดยส่วนมากจะพบอยู่ในเยื่อเซลล์ของทั้งพืชและสัตว์ ซึ่งเยื่อเซลล์เหล่านี้จะประกอบขึ้นจาก 40 - 50% ฟอสโฟลิปิดและ 50 - 60% โปรตีน

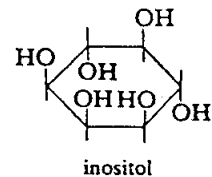
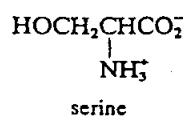
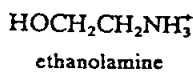
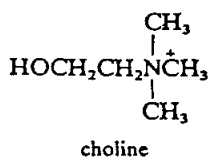
ฟอสโฟลิปิดเป็นอนุพันธ์ของกลีเซอรอล ซึ่งมีกรดไขมันทำพันธะเอสเทอร์อยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลของคาร์บอน 1 และ 2 และมีกรดฟอสฟอริกทำพันธะชนิดเดียวกันกับไฮดรอกซิลของคาร์บอน 3 ฟอสโฟลิปิดตัวที่ง่ายที่สุดได้แก่กรดฟอสฟาติกหรือฟอสฟาติก (phosphatidic acid หรือ phosphatidate)



ฟอสฟาทีดจะพบเพียงส่วนน้อยในธรรมชาติ โดยฟอสโฟลิปิดชนิดที่มีมากที่สุดจะเป็นประเภทที่มีหมู่แอลกอฮอล์ทำพันธะเอสเทอร์กับฟอสเฟตที่คาร์บอน 3 อีกต่อหนึ่ง ดังโครงสร้างต่อไปนี้



สำหรับแอลกอฮอล์ชนิดที่พบเสมอ ๆ ในกรณีนี้ได้แก่ โคลีน เอทานอลามีน ซีรีน และอินซิทอล

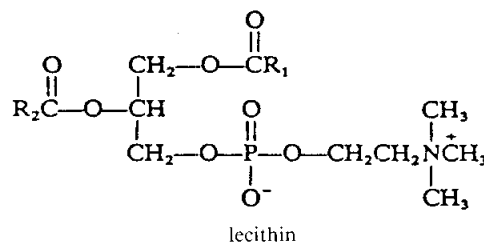


ฟอสโฟลิปิดเป็นสารโมเลกุลใหญ่ที่มีทั้งส่วนโพลาร์และน็อนโพลาร์อยู่ในโมเลกุลเดียวกัน และฟอสโฟลิปิดนี้จะเป็นลิปิดชนิดที่มีความเป็นโพลาร์มากที่สุด เชื่อกันว่าหน้าที่สำคัญของฟอสโฟลิปิดได้แก่ การเป็นตัวอิมัลซิไฟท์ที่ผิวหน้าของเยื่อเซลล์ อันเป็นบริเวณที่สารที่ไม่ละลายน้ำเช่นลิปิดอยู่รวมกับสารที่ละลายน้ำเช่นโปรตีน นอกจากนี้ยังคิดว่าฟอสโฟลิปิดเกี่ยวข้องกับเมตาบอลิสมของไขมัน โดยเป็นตัวช่วยขนส่งลิปิดไปตามกระแสโลหิตด้วย หน้าที่สำคัญ ๆ อีกก็คือ ฟอสโฟลิปิดจะมีบทบาทในระบบการขนส่งอิเล็กตรอน ขบวนการหลั่งสารต่าง ๆ และการขนส่งไอออนผ่านเยื่อเซลล์ ปัจจุบันได้มีข้อชี้ว่า ฟอสโฟลิปิดอาจจะมีบทบาทในสมองและเนื้อเยื่อของระบบประสาทด้วย แต่ก็ยังไม่ทราบถึงหน้าที่ที่แน่ชัดลงไป

ฟอสโฟลิปิดที่พบมากในพืชและสัตว์ชั้นสูงจะได้แก่ เลซิตินหรือฟอสฟาติดีลโคลีน (lecithin หรือ phosphatidyl choline) และเซฟาลิน (cephalins)

เลซิติน

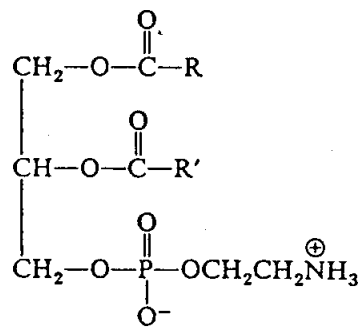
เลซิตินประกอบขึ้นด้วยกลีเซอรอลเทอร์นารีเอมโมเนียมตัวหนึ่งคือโคลีน เชื่อมต่ออยู่กับกรดฟอสฟอริกโดยใช้พันธะเอสเทอร์ ในโตรเจนในส่วนโคลีนจะมีประจุบวก ส่วนฟอสเฟตจะมีประจุลบ สำหรับส่วนประกอบที่เป็นกรดไขมันนั้น จะมีชนิดต่าง ๆ กันไปได้ถึง 5 ชนิด ดังนั้นเลซิตินจึงเป็นของผสมของสารประกอบมากกว่าที่จะเป็นสารประกอบชนิดเดียวล้วน



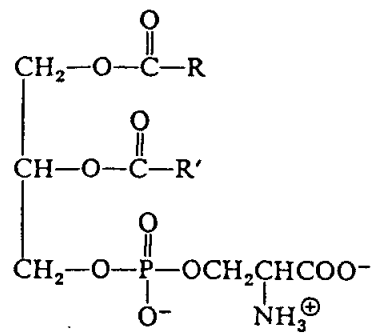
เลซิตินบริสุทธิ์จะเป็นขี้ผึ้งแข็งสีขาว ซึ่งเมื่อให้สัมผัสกับอากาศจะเปลี่ยนเป็นสีเข้มขึ้นอย่างรวดเร็ว เลซิตินต่างกับไขมันและน้ำมันตรงที่เมื่อละลายในน้ำจะทำให้เกิดสารละลายคอลลอยด์ และจะไม่ละลายใน acetone เลย เลซิตินนี้มีมากในไข่แดงและถั่วเหลือง โดยถ้าได้จากถั่วเหลืองแล้ว มักจะถูกนำไปใช้เป็นตัวอิมัลซิไฟในอุตสาหกรรมการผลิตนม และการผลิตลูกกวาด

เซฟาลิน

ความแตกต่างใหญ่ ๆ ระหว่างเซฟาลินและเลซิตินอยู่ตรงส่วนประกอบที่เป็น nitrogenous base ซึ่งเชื่อมต่อกับฟอสเฟต ในเซฟาลินแทนที่จะมีโคลีน กลับมีเอทานอลามีนหรือกรดอมีโนซีรีนแทน คำว่าเซฟาลินมีที่มาจากคำที่พบสารนี้มากที่สุดในร่างกายมนุษย์ที่ศีรษะและเนื้อเยื่อกระดูกสันหลัง (ในภาษากรีก kephalikos แปลว่าศีรษะ) หน้าที่ของเซฟาลิน คิดว่ามีบทบาทสำคัญในขบวนการแข็งตัวของเลือด



Phosphatidylethanolamine

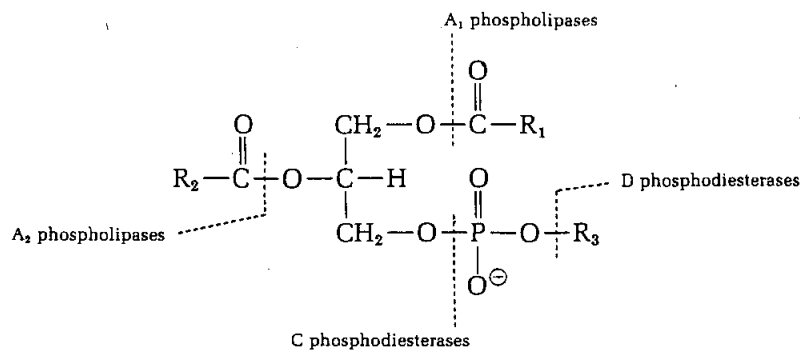


Phosphatidylserine

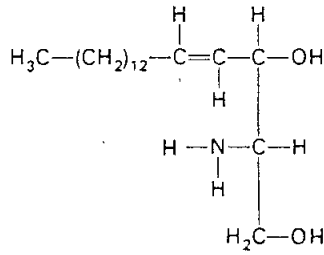
Cephalins

ฟอสโฟไลเปส (phospholipase)

เอนไซม์ชนิดนี้จะย่อยสลายพันธะเอสเทอร์และฟอสโฟไดเอสเทอร์ของฟอสโฟลิปิด โดยจะได้อะไหล่เฉพาะตามตำแหน่งของพันธะที่ถูกตัดออกนั่นเอง ตัวอย่างได้แก่ A₁ ฟอสโฟไลเปสจะตัดพันธะเอซิลที่ต่ออยู่กับคาร์บอนตำแหน่ง 1, A₂ ฟอสโฟไลเปสจะตัดพันธะเอซิลที่คาร์บอน 2 สำหรับ C ฟอสโฟไดเอสเทอเรส ซึ่งพบในบักเตรีและ D ฟอสโฟไดเอสเทอเรสซึ่งพบในพืช จะตัดพันธะฟอสโฟไดเอสเทอร์ดังแสดงในรูป

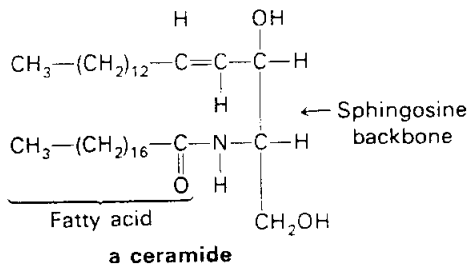


6.2.2 สฟิงโกลิปิด (sphingolipids) พบในเยื่อเซลล์ของพืชและสัตว์เป็นส่วนใหญ่ ส่วนน้อยจะพบในไขมันที่เก็บสะสมไว้ สารประกอบพวกนี้จะมีมินออลกอฮอล์ตัวหนึ่งคือสฟิงโกซีน (sphingosine) ซึ่งมีไฮโดรคาร์บอนสายยาวอยู่ทางปลายหนึ่งเป็นแกนกลาง

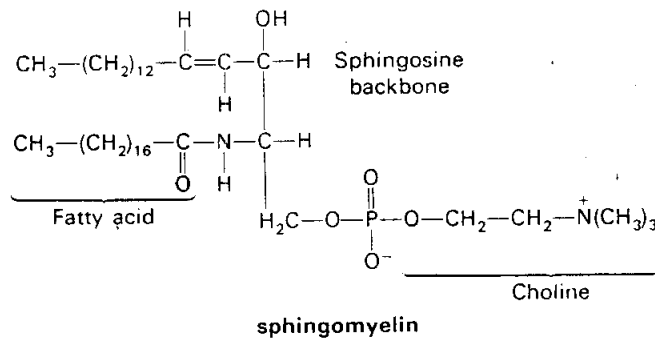


Sphingosine

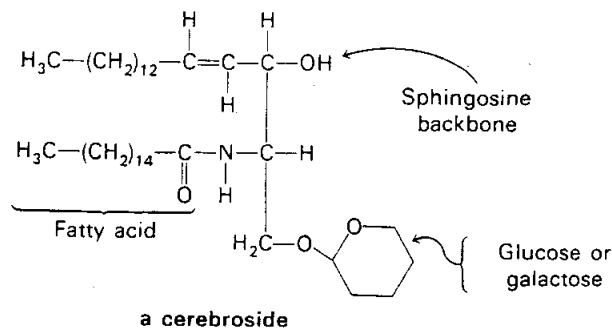
ในสฟิงโกลิปิดทุกตัว หมู่เอมิโนของสฟิงโกซีนจะเชื่อมต่อกับกรดไขมันโดยใช้พันธะเอมีด ซึ่งส่วนที่รวมกันอยู่นี้มีชื่อเรียกว่า เซรามิด (ceramide) นอกจากนี้หมู่ไพรมารีไฮดรอกซิลของสฟิงโกซีนก็จะต้องถูกแทนที่ด้วย



สฟิงโกลิปิดที่พบมากที่สุดได้แก่ สฟิงโกไมอีลิน (sphingomyelin) ซึ่งมีหมู่โคลีนฟอสเฟตต่ออยู่กับไพรมารีไฮดรอกซิลของเซรามิด สฟิงโกไมอีลินนี้จะเป็นส่วนประกอบหนึ่งของเยื่อเซลล์



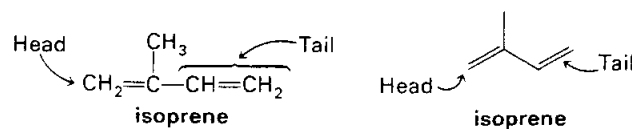
ไกลโคสฟิงโกลิปิดหรือไกลโคลิปิด คือสฟิงโกลิปิดที่มีน้ำตาล 1 หรือ 2 หน่วยเป็นส่วนประกอบ ส่วนต่าง ๆ ของไกลโคลิปิดจะเหมือนกับในสฟิงโกลิปิด ยกเว้นเพียงที่ไพรมารีไฮดรอกซิลของเซรามิดซึ่งหมู่ที่มาเกาะจะต้องเป็นน้ำตาล ไกลโคลิปิดตัวที่ง่ายที่สุดได้แก่ซีรีโบรไซด์ (cerebroside) ซึ่งมีกลูโคสหรือกาแลคโตส 1 หน่วย ทำพันธะอยู่กับไพรมารีไฮดรอกซิลของสฟิงโกซีน ซีรีโบรไซด์พบมากในสมองและ myelin sheath ของประสาท มีหน้าที่ในการส่งสัญญาณความรู้สึกจากประสาทผ่านไปตามจุดประสานประสาท (synapses) ซีรีโบรไซด์แตกต่างจากลิปิดอื่น ๆ โดยมากก็คือจะไม่ละลายในอีเทอร์ แต่ละลายในอัลกอฮอล์ที่อุ่นหรือไพรดีน

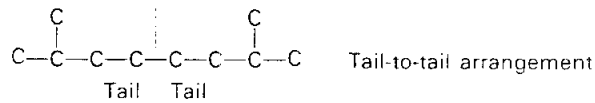
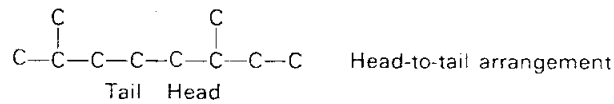


6.3 ลิปิดเบ็ดเตล็ด (miscellaneous lipids)

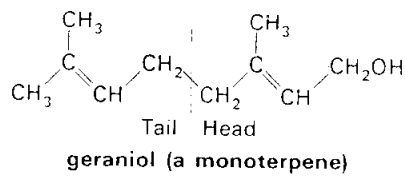
พวกนี้ได้แก่เทอร์ปีน ตลอดจนวิตามินที่ละลายในไขมันได้ (fat - soluble vitamins) คือ วิตามินเอ ดี อี และ เค

6.3.1 เทอร์ปีน (terpenes) เป็นผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่พบมากในน้ำมันจากพืชและดอกไม้ โดยเทอร์ปีนหลายชนิดจะเป็นตัวที่ทำให้พืชมีกลิ่นหรือรส โครงสร้างของสารชนิดนี้ประกอบขึ้นจากหน่วยย่อยไอโซพรีน (isoprene) ตั้งแต่ 2 หน่วยขึ้นไปมาเชื่อมต่อกัน ซึ่งตามปกติจะเป็นการเชื่อมต่อแบบหัวกับหาง (head - to - tail) แต่ในบางครั้งก็จะมีแบบหางกับหาง (tail - to - tail) ได้บ้าง

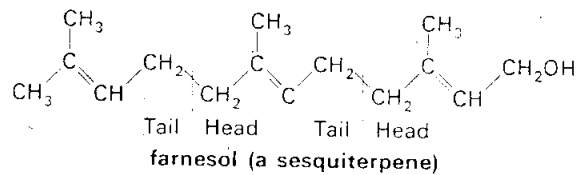




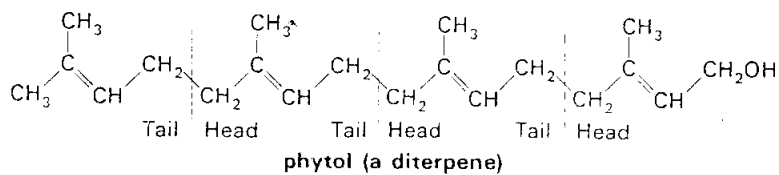
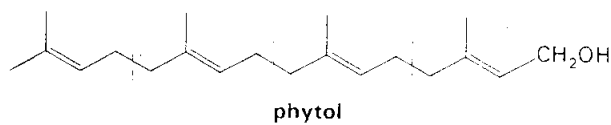
เทอร์ปีนที่ง่ายที่สุดจะมีไอโซพรีน 2 หน่วย (10 คาร์บอนอะตอม) และมีชื่อเรียกว่าโมโน-เทอร์ปีน ตัวอย่างได้แก่ geraniol ซึ่งพบในน้ำมันของดอก geranium



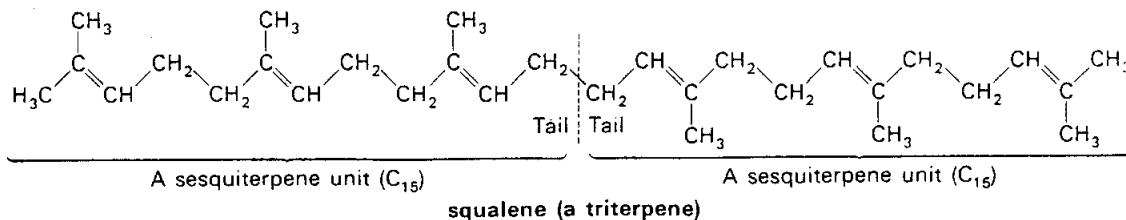
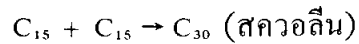
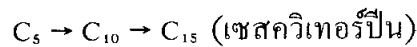
เทอร์ปีนที่มีไอโซพรีน 3 หน่วยต่อกันอยู่ (15 คาร์บอนอะตอม) จะเรียกว่าเซสควิเทอร์ปีน (sesquiterpenes) ตัวอย่างได้แก่ farnesol



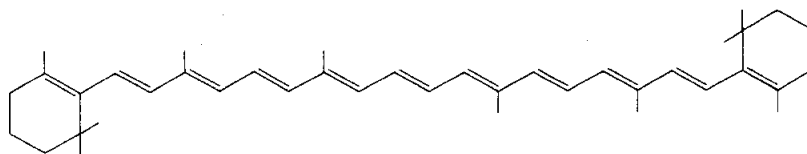
เทอร์ปีนที่มี 4 ไอโซพรีน (20 คาร์บอนอะตอม) จะเรียกว่าไดเทอร์ปีน ตัวอย่างเช่นไฟตอล ซึ่งเป็นส่วนประกอบของคลอโรฟิลล์



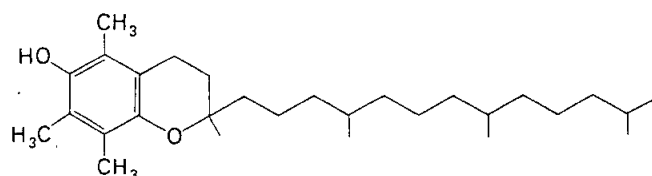
มีเทอร์ปีนที่สำคัญตัวหนึ่งคือสควอลีน (squalene) ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์โคเลสเตอรอลและชีวโมเลกุลอื่น ๆ อีกหลายชนิด สารนี้เป็นไตรเทอร์ปีนประกอบขึ้นจากไอโซพรีน 6 หน่วย (30 คาร์บอนอะตอม) สควอลีนเกิดขึ้นได้จาก



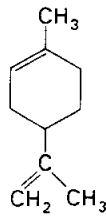
เทอร์ปีนนอกจากจะเป็นสายยาวแล้ว ยังอยู่ในรูปที่เป็นวงปิด หรือมีทั้งส่วนสายยาวและวงปิดอยู่ด้วยกันก็ได้ (รูปที่ 6 - 1)



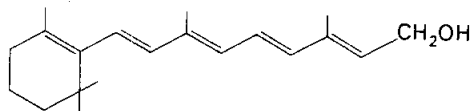
เบต้าแคโรทีน (สารตั้งต้นของวิตามินเอ)



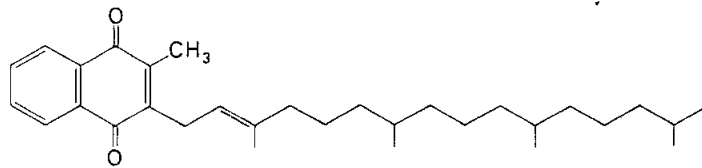
วิตามินอี (ป้องกันไม่ให้กรดไขมันไม่อิ่มตัวในเยื่อหุ้มเซลล์เกิดออกซิเดชัน)



limonene (น้ำมันมะนาว)



วิตามิน A₁ (มีความสำคัญในระบบการมองเห็นของสัตว์มีกระดูกสันหลัง)



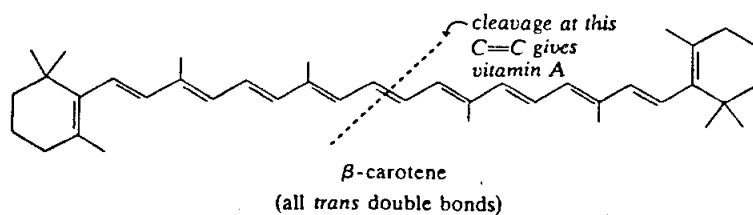
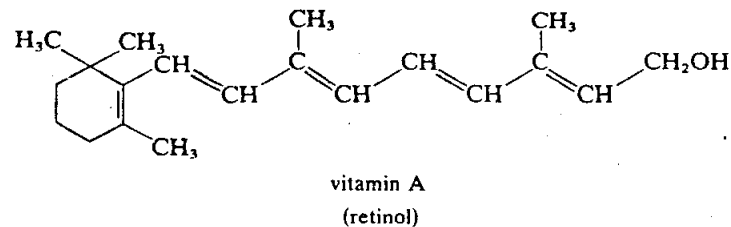
วิตามิน K₁ (ช่วยในการแข็งตัวของเลือด)

รูปที่ 6 - 1 โครงสร้างของเทอร์ปีนบางชนิด

6.3.2 วิตามินที่ละลายในไขมัน (fat - soluble vitamins) วิตามินแบ่งออกได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ ตามการละลาย คือ พวกหนึ่งจะละลายได้ในน้ำ และอีกพวกหนึ่งจะละลายได้ในไขมัน พวกที่ละลายในน้ำมีหลายชนิด รวมทั้งกรดแอสคอบิก ไรโบฟลาวิน ไพรดอกซีน ไบโอดิน และวิตามิน B₁₂ ด้วย โดยทั่วไปแล้ว วิตามินประเภทนี้มักจะเป็นส่วนประกอบของโคเอนไซม์ ซึ่งหน้าที่ของโคเอนไซม์ต่าง ๆ ก็ได้ถูกศึกษาจนเป็นที่ทราบอย่างชัดเจนแล้ว แต่สำหรับวิตามินประเภทที่ละลายได้ในไขมัน อันมีวิตามินเอ ดี อี และเครวมอยู่ด้วยนั้น หน้าที่ของวิตามินเหล่านี้ จนถึงปัจจุบัน ก็ยังไม่ทราบมากนัก

วิตามินเอ หรือ เรตินอล (retinol) เป็นไพรมารีอัลกอฮอล์ (primary alcohol) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น C₂₀H₃₀O วิตามินเออัลกอฮอล์จะพบเฉพาะในสัตว์เท่านั้น โดยแหล่งที่พบมากที่สุดได้แก่น้ำมันจากตับปลา cod และปลาอื่น ๆ ตับสัตว์ และผลิตภัณฑ์จากนม ในพืชจะพบวิตามินเอในรูปแบบ

ของโปรวิตามิน (provitamin) โดยจะพบในรงควัตถุพวกแคโรทีน ซึ่งตัวที่มีมากที่สุดได้แก่เบต้าแคโรทีน (β - carotene, $C_{40}H_{56}$) อันมีสีส้มแดงและมักจะถูกใช้เป็นสีสำหรับใส่อาหาร แคโรทีนจะไม่มีคุณสมบัติของวิตามินเออยู่เลย แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อถูกย่อย พันธะคู่ของคาร์บอนที่อยู่กึ่งกลางโมเลกุลของเบต้าแคโรทีนจะถูกตัดออก แล้วได้เป็นวิตามินเอเกิดขึ้น

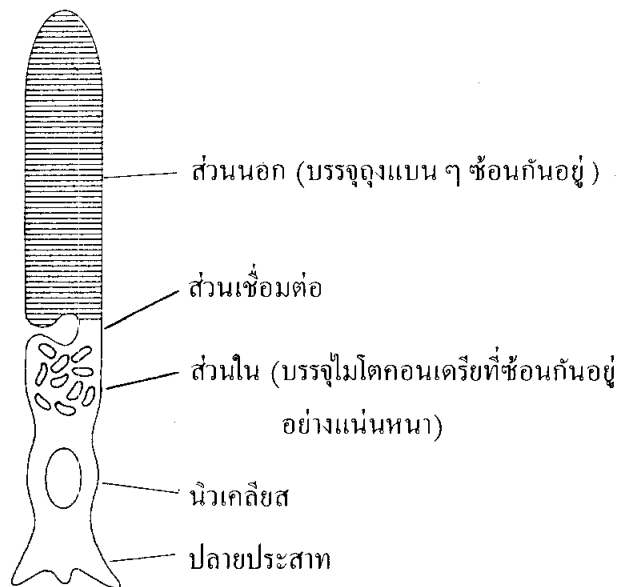


ถ้าขาดวิตามินเอ จะทำให้การเจริญเติบโตของร่างกายช้าลงหรือหยุดชะงัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งวิตามินนี้จะไปทำให้เซลล์ที่เยื่อเมือกของตา ทางเดินระบบหายใจ ระบบขับปัสสาวะ และระบบสืบพันธุ์เกิดการแห้งและแข็งขึ้น ด้วยขบวนการที่เรียกว่า Keratinization อาการแรกที่ปรากฏจะเป็นที่ตา โดยเซลล์ของต่อมน้ำตาจะกระด้างขึ้นและหยุดผลิตน้ำตา นอกจากนี้ผิวหนังของตาก็จะแห้งและตกรสะเก็ดด้วย น้ำตาเป็นตัวที่ช่วยชะล้างแบคทีเรียออกจากตา ดังนั้นเมื่อไม่มีน้ำตา โอกาสที่ตาจะเกิดการติดเชื้อก็จะมีมากขึ้น อาการนี้ถ้าไม่รีบรักษาแล้วจะทำให้ตาบอดได้ อาการอื่น ๆ ที่จะเกิดขึ้นด้วยก็คือ เยื่อเมือกของทางเดินระบบหายใจ ย่อยอาหาร และขับปัสสาวะก็จะกระด้างขึ้น และจะติดเชื้อได้ง่ายขึ้นด้วยเช่นกัน

วิตามินเอกับการมองเห็น ในส่วนเรตินาของนัยน์ตามนุษย์ จะมีเซลล์ที่เป็นตัวรับแสง (photoreceptor cell) 2 ชนิดคือ cone cell และ rod cell โดยจำนวนของ cone cell ประมาณ 3 ล้านเซลล์ และ rod cell ประมาณ 1,000 ล้านเซลล์ ในเรตินา cone cell จะทำงานเมื่อความเข้มของแสงมีมากและรับผิดชอบต่อการมองเห็นสี ในขณะที่ rod cell จะทำงานเมื่อความเข้มของแสงน้อยและไม่เกี่ยวข้องกับสี rod cell จะทำให้มนุษย์มองเห็นในเวลากลางคืนและ

จะมีผลถ้าขาดวิตามินเอคือ อาการเริ่มแรกที่เกิดขึ้นได้ ได้แก่ night blindness ซึ่งจะมองไม่เห็นในที่แสงสลัว ที่เป็นเช่นนี้เพราะตัวรับแสงในที่สลัว คือ rod cell ทำงานไม่ได้

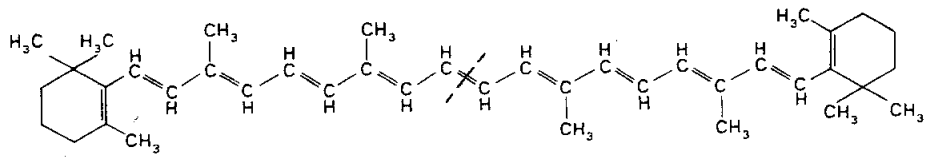
โครงสร้างของ rod cell ส่วนนอกจะมีลักษณะยาวเรียวยาว บรรจุถุงแบน ๆ (vesicle) ประมาณ 500 ถุง ซึ่งถุงเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นตัวรับแสง ประมาณ 80% ของโปรตีน



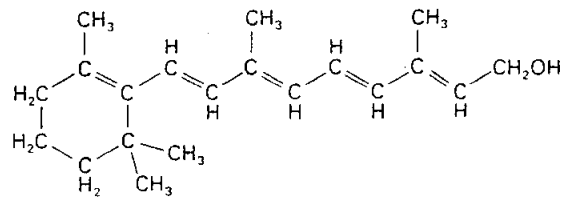
โครงสร้างของ rod cell

ในเนื้อเยื่อของถุงเหล่านี้ได้แก่โปรตีนโรดอปซิน (rhodopsin) ซึ่งเป็นโปรตีนคอนจูเกตที่ดูดแสงได้ โรดอปซินมีน้ำหนักโมเลกุล 25,000 – 35,000 ดาลตัน ประกอบขึ้นจากโปรตีนออปซิน (opsin) และหมู่พรอสเทติกซึ่งได้แก่ 11-cis-retinal โดย 11-cis-retinal จะทำพันธะโควาเลนต์กับออปซิน โดยทำให้เกิด Schiff base ระหว่างหมู่อัลดีไฮด์ของมันกับหมู่ $\epsilon - \text{NH}_2$ ของส่วนไลซีนในโปรตีนออปซิน

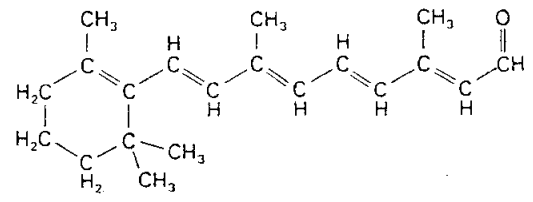
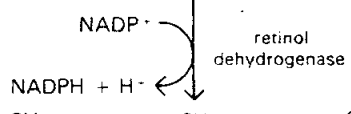
11-cis-retinal ได้มาจากวิตามินเอ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



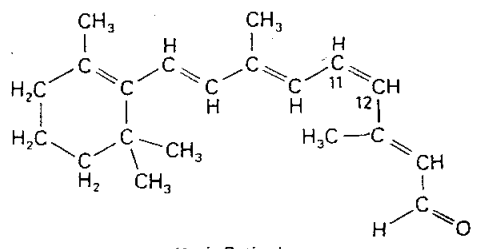
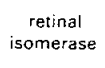
β -Carotene (provitamin A)



all-*trans*-Retinol (vitamin A)

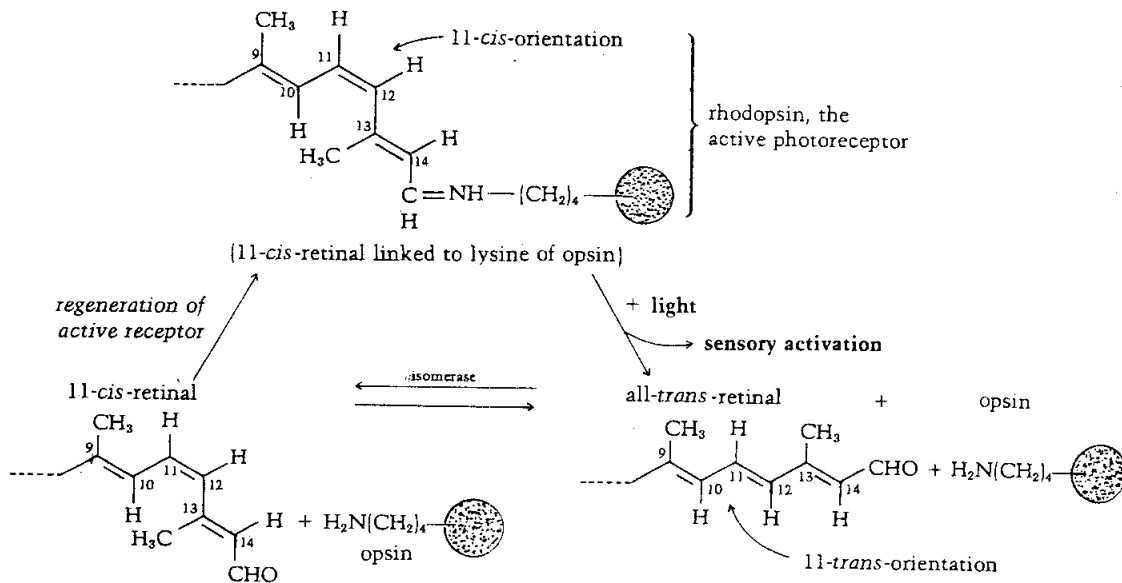


all-*trans*-Retinal



11-*cis*-Retinal

เมื่อได้รับแสง โรดอปซินใน rod cell จะดูดแสงโดยดูดได้มากที่สุดที่ 500 นาโนเมตร เมื่อรับแสงแล้วส่วน 11-cis-retinal จะเปลี่ยนไปอยู่ในอีกไอโซเมอร์หนึ่งซึ่งเสถียร



กว่าคือ all-trans-retinal และจากการเปลี่ยนคอนฟอร์เมชันนี้ทำให้ออปซินหลุดออกเป็นอิสระ และเหตุการณ์ที่คอนฟอร์เมชันเปลี่ยนแปลงเนื่องจากแสงนี้จะทำให้เกิด nerve impulse ขึ้นที่เรตินา จากนั้นก็จะเกิดขบวนการต่อไปที่ทำให้สมองรับรู้ถึงการมองเห็นต่อไป

all-trans-retinal สามารถที่จะเปลี่ยนรูปกลับคืนเป็น 11-cis-retinal ได้อีกครั้ง โดยเอนไซม์ retinal isomerase แล้วจากนั้นเมื่อรวมตัวกับออปซินก็จะได้โรดอปซิน ซึ่งรอไวในการดูดแสงอีกครั้ง

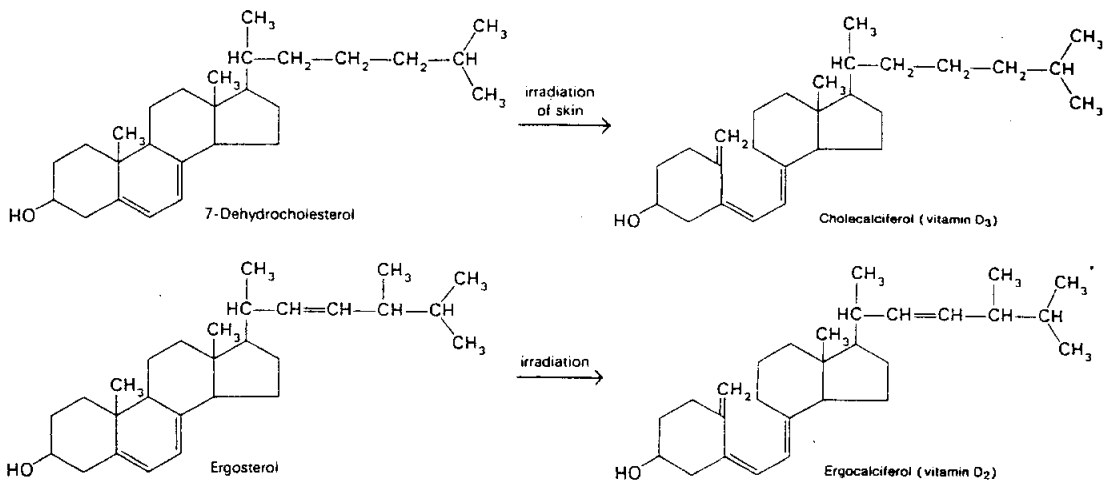
การขาดวิตามินเอจะมีผลในเด็กมากกว่าผู้ใหญ่ คือในผู้ใหญ่ถ้าขาดจะเกิดอาการ night blindness แต่ในเด็กถ้าขาดจะทำให้การมองเห็นไม่ดีเรียก xerophthalmia และถ้ารุนแรงมากขึ้น ผลสุดท้ายตาจะบอด

ความต้องการวิตามินเอ ในผู้ใหญ่จะประมาณ 1 มิลลิกรัมต่อวัน ถ้าได้รับวิตามินเอมากเกินไปจะเป็นอันตรายคือ ทำให้กระดูกเปราะ และพัฒนาการของเด็กก่อนในครรภ์จะผิดปกติไป ในกรณีของพืชที่มีแคโรทีนอยด์ ตัวอย่างเช่น แครอท ถ้ารับประทานมากจะทำให้เกิดอาการ carotenosis คือผิวหนังมีสีเหลือง

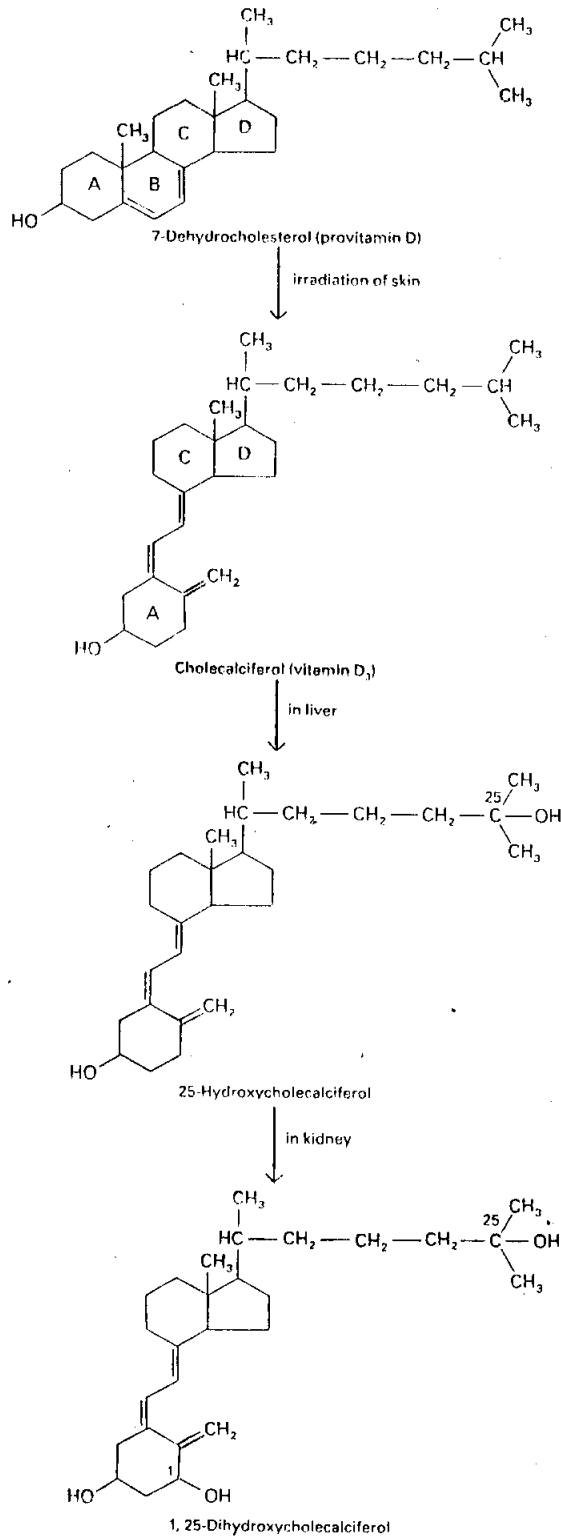
หน้าที่ของวิตามินเอ นอกจากเกี่ยวข้องกับการมองเห็นแล้ว ยังเชื่อว่าเกี่ยวข้องกับการขนส่งแคลเซียมออกนอกผ่านเยื่อหุ้มบางชนิดอีกด้วย

วิตามินดี เป็นเซกันคาร์แอลกอฮอล์ (secondary alcohol) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{28}H_{44}O$ ผลที่สำคัญของวิตามินนี้จะเกี่ยวข้องกับเมตาบอลิซึมของแคลเซียม โดยวิตามินดีจะไปเพิ่มการดูดซึมแคลเซียมออกจากทางเดินของลำไส้เล็ก และยังช่วยทำให้หินปูนไปเกาะที่เนื้อเยื่อของกระดูก เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับส่วนนั้นด้วย ถ้าขาดวิตามินดีจะทำให้เป็นโรคกระดูกอ่อน โดยส่วนที่จะได้รับผลก็คือ ส่วนของกระดูกที่กำลังเจริญเติบโต ทำให้เกิดอาการขาโก่งตรงได้เข้า (bowleg) แต่เข้าจะโค้งเข้า (knock-knees) และข้อต่อจะขยายตัวใหญ่ขึ้น วิตามินดีนี้บางครั้งจะถูกเรียกว่า antirachitic vitamin ซึ่งแปลว่า วิตามินที่รักษาโรคกระดูกอ่อน

สารประกอบที่รักษาโรคกระดูกอ่อนได้นั้นมีอยู่ด้วยกันอย่างน้อยถึง 10 ชนิด โดยสองชนิดที่มีความสำคัญมากที่สุดได้แก่ D_2 หรือ ergocalciferol ซึ่งพบในพืชผักต่าง ๆ และ D_3 หรือ cholecalciferol ซึ่งพบในสัตว์ แหล่งธรรมชาติที่มีวิตามินดีมากที่สุด คือน้ำมันจากตับปลาต่าง ๆ โดยวิตามินดีที่พบจากแหล่งนี้จะอยู่ในรูปของ D_3 นอกจากนี้วิตามิน D_2 ยังสามารถสร้างขึ้นได้จากผิวหนังด้วย ถ้าให้ผิวหนังถูกกับแสงแดด โดย D_3 จะถูกสังเคราะห์ขึ้นจากสารตั้งต้นคือ

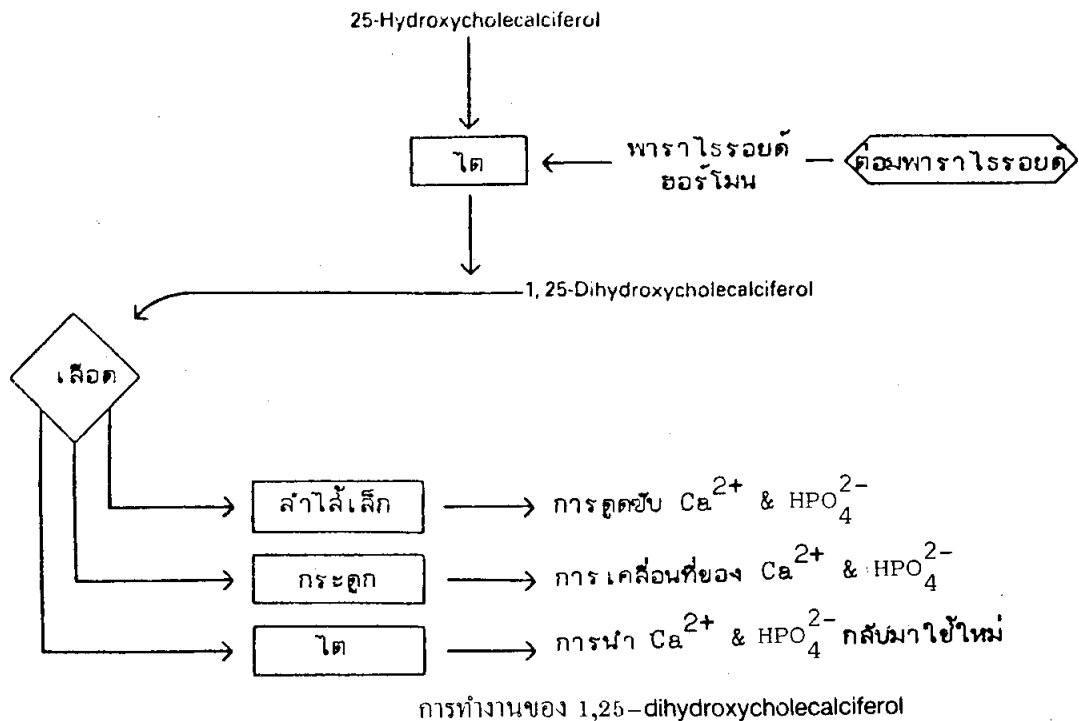


7-dehydrocholesterol ซึ่งอยู่ที่ผิวหนัง ในผู้ใหญ่พบว่าถ้าให้ผิวหนังถูกกับแสงแดดเป็นเวลา 30 นาทีต่อวัน ก็จะได้วิตามินดีเพียงพอ กับความต้องการของร่างกาย (คือประมาณ 10 ไมโครกรัมต่อวัน) ในเด็กวิตามินดีจะช่วย ป้องกันโรคกระดูกอ่อนซึ่งเกิดจากการที่กระดูกก่อตัวขึ้น ผิดรูปร่างไปในขณะที่ร่างกายกำลัง เจริญเติบโต ถ้าได้รับวิตามินดีมากเกินไปจะคล้ายกับในกรณีของวิตามินเอ ก็อกระดูกจะเปราะ มีอาการกระดูกเอียง อาเจียรและน้ำหนกลด ดังนั้นทั้ง วิตามินเอ และดีนี้ไม่ควรสั่งยาเอง โดยไม่ผ่านแพทย์

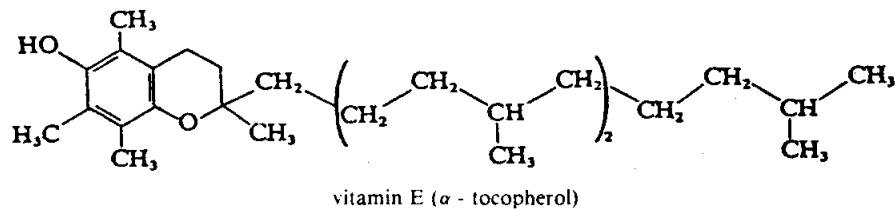


ขบวนการสังเคราะห์ 1, 25-dihydroxycholecalciferol

การทำงานของวิตามินดี พบว่าวิตามิน D₃ จากการเปลี่ยนแปลงมาจาก 7-dehydrocholesterol หรือจากการได้รับเข้าไปโดยตรงก็ตามจะเปลี่ยนไปจนได้ 1, 25-dihydroxycholecalciferol ที่ไต ซึ่ง 1, 25-dihydroxycholecalciferol นี้จะทำงานเป็นฮอร์โมนไม่ใช่วิตามินเหมือนเดิมแล้ว โดยเซลล์เป้าหมายของมันได้แก่บริเวณเยื่อเมือกของลำไส้เล็กและกระดูก โดยจะไปทำหน้าที่ในขบวนการดูดซับ, การเคลื่อนที่และการนำแคลเซียมและไฮโปฟอสเฟต อีออนกลับมาใช้ใหม่ และพบว่าการผลิต 1, 25-dihydroxycholecalciferol นี้ยังอยู่ใต้การควบคุมของพาราไธรอยด์ฮอร์โมนจากต่อมพาราไธรอยด์ด้วย



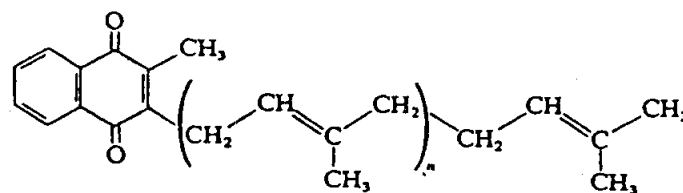
วิตามินอี เป็นหมู่ของสารประกอบประมาณ 7 ชนิด ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายคลึงกัน โดยตัวที่มี activity ของวิตามินอีมากที่สุดคือ α-tocopherol



วิตามินอีถูกค้นพบเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1922 โดยพบว่าจะเป็นตัวสำคัญในการทำให้หนู (rat) เกิดการสืบพันธุ์อย่างเป็นปกติไม่เป็นหมัน วิตามินอีพบได้ในน้ำมันจากปลา และน้ำมันอื่น ๆ เช่น น้ำมันจากถั่วลิสง เมล็ดฝ้าย นอกจากนี้ยังพบในพืชใบเขียวด้วย แหล่งที่พบวิตามินอีมากที่สุดคือ

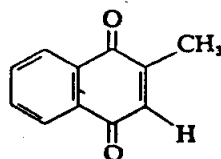
น้ำมันจากข้าวสาลีที่กำลังออก ในร่างกายมนุษย์วิตามินอีจะทำหน้าที่เป็น antioxidant โดยจะป้องกันไม่ให้ลิปิดที่ไม่อิ่มตัวถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจน นอกจากนี้ยังช่วยทำให้เนื้อเยื่อของเซลล์กล้ามเนื้อและเม็ดเลือดแดงเกิดการเจริญเติบโตและทำหน้าที่ได้อย่างถูกต้องด้วย

วิตามินเค มนุษย์และสัตว์จะได้รับวิตามินเคจาก 2 ทางคือ จากอาหารที่รับประทานเข้าไป อันได้แก่ ผักสีเขียว มะเขือเทศและเนยแข็ง และอีกทางก็จากการสังเคราะห์ขึ้นโดยแบคทีเรียที่อยู่ในลำไส้เล็ก วิตามินเค ทำหน้าที่ช่วยป้องกันและรักษาอาการเลือดไหลไม่หยุดโดยวิตามินเคจะเป็นตัวสำคัญที่ทำให้เกิดการสังเคราะห์โปรทรอมบิน (prothrombin) ขึ้นในตับ โปรทรอมบินนี้เป็นตัวที่ทำให้เกิดการแข็งตัวของเลือดขึ้น วิตามินเคในธรรมชาติจะมีส่วนที่เป็นสายยาวของอัลคิล ซึ่งมี branch ด้วย และโดยปกติจะมี 20-30 คาร์บอนอะตอมในสายอัลคิลนี้



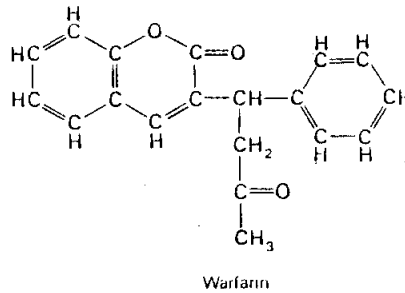
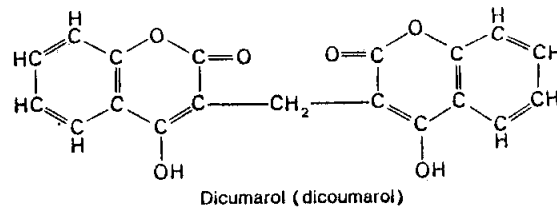
vitamin K₂ (n may be 5, 6, or 8)

ในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์สารที่มีคุณสมบัติของวิตามินเคขึ้นมาหลายชนิด ตัวอย่างเช่น Menadione ซึ่งจะมีไฮโดรเจนเพียงตัวเดียวแทนที่ส่วนที่เป็นสายอัลคิลของวิตามินเคที่พบในธรรมชาติ



menadione

มีสารบางชนิดที่ต้านการทำงานของวิตามินเค ตัวหนึ่งได้แก่ dicumarol (หรือ dicoumarol) ซึ่งสกัดได้ครั้งแรกจาก moldy clover hay อีกตัวหนึ่งคือ warfarin ซึ่งเป็นสารสังเคราะห์ทั้งสองตัวนี้ทำให้เลือดไม่แข็งตัว

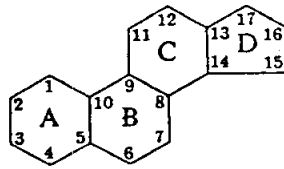


dicoumarol มักใช้กับคนไข้ที่มีอาการหัวใจวายเนื่องจากเลือดแข็งตัว โดยจะให้สารตัวนี้เพื่อป้องกันไม่ให้เลือดในหลอดเลือดเกิดแข็งตัวขึ้นอีก ส่วน warfarin ใช้เป็นสารปราบศัตรูกัดแทะ เช่น หนู โดยเมื่อสัตว์พวกนี้ได้รับ warfarin เข้าไประยะหนึ่งแล้วจะตาย เนื่องจากเลือดตกในมาก

6.4 อนุพันธ์ลิปิด (derived lipids)

คือสารที่ได้จากการไฮโดรไลซ์ลิปิดเชิงเดี่ยวหรือลิปิดประกอบ ซึ่งยังคงมีลักษณะทางกายภาพทั่ว ๆ ไปของลิปิดอยู่ ตัวอย่างเช่น กรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว รวมทั้งพวกสเตียรอยด์ด้วย

6.4.1 สเตียรอยด์ (steroids) สารประกอบสเตียรอยด์ที่พบในธรรมชาติมีมากกว่า 30 ชนิด โดยพบในเนื้อเยื่อของพืชและสัตว์ ยีสต์ และรา แต่จะไม่พบในแบคทีรี สเตียรอยด์นี้อาจจะเกิดอยู่ในรูปที่เป็นอิสระ หรือรวมอยู่กับคาร์โบไฮเดรต หรือกรดไขมันก็ได้ สเตียรอยด์ทุกชนิดจะมีโครงสร้างของ perhydrocyclopentanophenanthrene ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็น phenanthrene อิ่มตัวอย่างสมบูรณ์ เชื่อมติดอยู่กับวงแหวนไซโคลเพนเทน (cyclopentane) การให้ชื่อวงแหวนจะใช้อักษร A, B, C, D ตัวใหญ่ ส่วนคาร์บอนอะตอมจะให้เป็นหมายเลข ดังแสดง



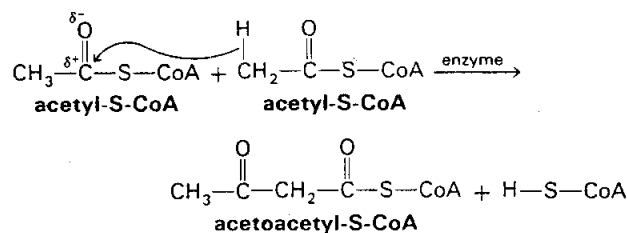
Perhydrocyclopentanophenanthrene

มีสเตียรอยด์หลายชนิดที่จะมีพันธะคู่อยู่เป็นจำนวน 1, 2 หรือ 3 พันธะ และจะมีหมู่ไฮดรอกซิลด้วย สเตียรอยด์พวกนี้จะถูกเรียกว่าสเตอรอล (sterol) เนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ด้วยนั่นเอง สเตียรอยด์ส่วนมาก จะมีหมู่เมทิลอยู่ที่คาร์บอน 10, 13 และจะมี side chain ที่คาร์บอน 17 โครงสร้างของสเตียรอยด์นี้เป็นระบบวงปิดที่มีความแข็งแรงมาก ดังนั้นหมู่ต่าง ๆ ที่เข้ามาเกาะเพิ่มเติม จึงมักจะอยู่ในระนาบที่สูงหรือต่ำกว่าระนาบของโมเลกุล ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้เกิดไอโซเมอร์ขึ้นได้ นอกจากนี้คาร์บอนอะตอมในวงแหวนส่วนใหญ่ก็จะเป็นคาร์บอนที่ไม่เสถียร ดังนั้นจึงทำให้สเตียรอยด์มีออปติคัลไอโซเมอร์ได้หลายคู่ สเตียรอยด์จะละลายได้ในตัวทำละลายสำหรับไขมันเท่านั้น เพราะเป็นสารที่มีไฮโดรคาร์บอนอยู่เป็นจำนวนมาก และสเตียรอยด์จะแตกต่างจากลิปิดอื่น ๆ อีกประการหนึ่งคือ สเตียรอยด์จะไม่เกิดปฏิกิริยา saponification ขึ้นเลย สารประกอบพวกสเตียรอยด์นี้จะสามารถทำหน้าที่ได้หลายอย่าง โดยถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเพียงเล็กน้อย ก็จะได้สเตียรอยด์ตัวใหม่ซึ่งมีคุณสมบัติเปลี่ยนไปจากเดิม

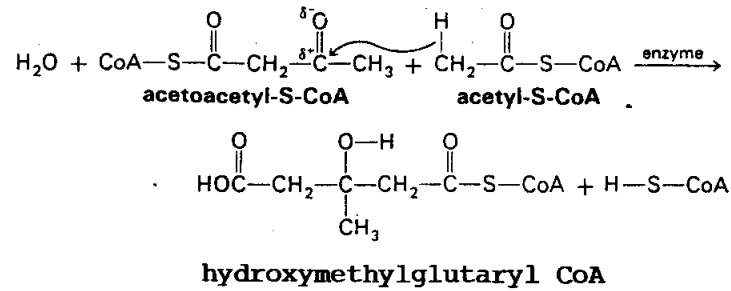
โคเลสเตอรอล (cholesterol)

โคเลสเตอรอลเป็นสเตียรอยด์ที่ไม่พบในพืช แต่จะพบมากในมนุษย์ โดยเฉพาะที่สมองและเนื้อเยื่อประสาท สารตัวนี้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของน้ำในถุงน้ำดี โดยจะถูกสกัดออกมาได้ในรูปผลึกของแข็งสีขาว ซึ่งชื่อของโคเลสเตอรอลก็ได้มาเพราะเหตุนี้เอง (ภาษากรีก chole = น้ำดี และ stereos = ของแข็ง)

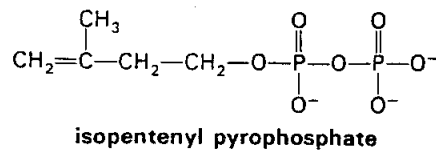
การสังเคราะห์โคเลสเตอรอลในร่างกายจะเกี่ยวข้องกับเทอร์ปีนชนิดหนึ่ง คือสควอลีน (30 คาร์บอนอะตอม) โดยเริ่มต้นออกเซทิลโคเอนไซม์ A (acetyl - S - CoA) 2 ตัวจะมารวมกันโดยใช้ปฏิกิริยาแบบ Claisen - type condensation



ต่อไปจะเกิด aldol condensation โดยพันธะไฮโดรเจนของ acetoacetyl - S - CoA จะถูกสลาย แล้วได้ hydroxymethylglutaryl CoA

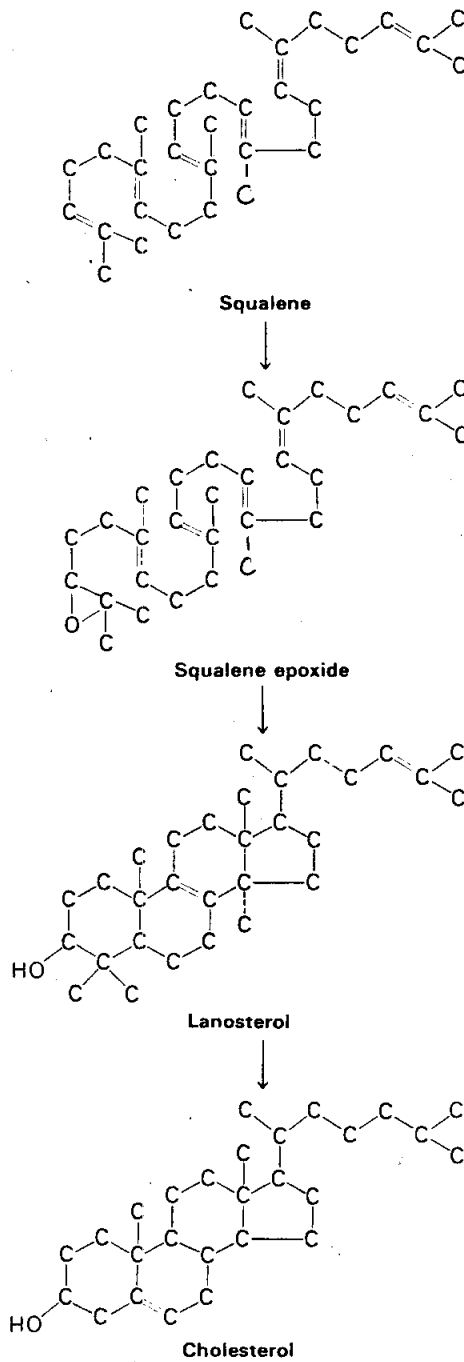


hydroxymethylglutaryl CoA จะถูกเปลี่ยนแปลงต่อไปจนได้ไอโซเพนเทนิลไพโรฟอสเฟตซึ่งมีโครงสร้างของคาร์บอนเป็นไอโซพรีน



จากนี้ก็จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปอีกหลายขั้นตอน จนได้เทอร์ปีนชนิดสควอลีน (30 คาร์บอน) เกิดขึ้นแล้วมีปฏิกิริยาต่อไปอีกจนในที่สุดจะได้โคเลสเตอรอล (27 คาร์บอน) (รูปในหน้าถัดไป)

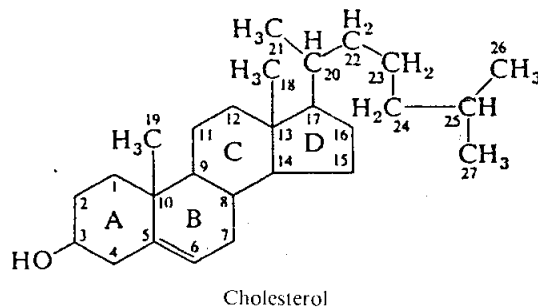
เนื้อสัตว์และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสัตว์ส่วนใหญ่ เช่น ไข่ เนยเหลว เนยแข็ง และครีม จะมีโคเลสเตอรอลอยู่มาก นอกจากนี้โคเลสเตอรอลยังถูกสังเคราะห์ขึ้นจาก acetyl CoA ที่ตับด้วยร่างกายมนุษย์จะผลิตโคเลสเตอรอลขึ้นเป็นจำนวน 3 กรัมต่อวัน ซึ่งส่วนใหญ่จะถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดโคลิค (cholic acid) อันจะถูกใช้ต่อไปในการเกิดเกลือของน้ำดี (bile salts) นอกจากนี้โคเลสเตอรอลยังเป็นสารที่สำคัญในการสังเคราะห์ฮอร์โมนเพศและวิตามินดีด้วย



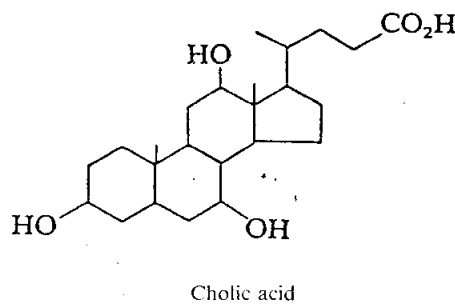
ในปัจจุบันนี้ โคลเลสเตอรอลได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง ทั้งนี้เนื่องจากว่า ถ้าระดับ โคลเลสเตอรอลในเลือดสูง ก็จะทำให้เกิดการตกตะกอนขึ้น แล้วไปอุดตันอยู่ในหลอดเลือดในหัวใจ ทำให้

เลือดไหลเวียนได้ไม่สะดวกความดันเลือดจึงสูงขึ้น ได้มีผู้พยายามคิดค้นวิธีลดจำนวนโคเลสเตอรอลในเลือดขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยจำกัดปริมาณอาหารลิดที่รับประทานเข้าไป หรือโดยใช้ยาต้านทานโคเลสเตอรอล (anticholesterol drugs) ซึ่งจะป้องกันโรคหัวใจ

การทดสอบหาปริมาณของโคเลสเตอรอล ทำได้โดยใช้การทดลองที่ชื่อว่า Liebermann - Burchard test โดยให้โคเลสเตอรอลทำปฏิกิริยากับซิดิควแอนไฮไดรด์และกรดซัลฟูริก แล้วติดตามผลโดยดูการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีชมพูไปเป็นน้ำเงินไปเป็นเขียว



6.4.2 กรดน้ำดี (bile acids) สารประกอบพวกนี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นในตับ โดยมีโคเลสเตอรอลเป็นสารตั้งต้น จากนั้นจะถูกเก็บไว้ในถุงน้ำดี และจะถูกปล่อยไปตามท่อน้ำดีไปยังลำไส้เล็กเมื่อมีการย่อยอาหารเกิดขึ้น กรดน้ำดีที่สำคัญที่สุดในมนุษย์ คือ กรดโคลิค



กรดน้ำดีมีหน้าที่สำคัญหลายประการ ประการแรกสารประกอบเหล่านี้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายโคเลสเตอรอล ดังนั้นจึงเป็นวิถีที่สำคัญในการกำจัดโคเลสเตอรอลออกจากร่างกายโดยทางอุจจาระ ประการที่สองก็คือ กรดน้ำดีสามารถที่จะทำให้ไขมันเกิดเป็นอิมัลชันในลำไส้เล็กและยังช่วยย่อยและดูดซับไขมันให้ร่างกายด้วย ประการที่สาม กรดน้ำดีสามารถละลายโคเลสเตอรอลได้ โดยทำให้เกิดเป็นไมเซลล์ของโคเลสเตอรอล-เกลือของน้ำดีหรือโคเลสเตอรอล-เลซิทีน-เกลือของ

น้ำดี ด้วยวิธีนี้ โคลเลสเตอรอลไม่ว่าจะได้มาจากอาหาร ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากตับ หรือถูกนำออกมาจากกระแสเลือดโดยตับก็ตาม จะสามารถถูกทำให้ละลายได้

นอกจากกรดน้ำดีแล้ว ยังมีสารอีกหลายประเภทที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากโคลเลสเตอรอล ตัวอย่างได้แก่ สอโรโมนจากต่อมหมวกไตและสอโรโมนเพศ ซึ่งเรื่องของสอโรโมนจะไม่กล่าวในที่นี้

6.5 คุณสมบัติทางกายภาพของลิปิด

1. ลิปิดจะเป็นของเหลวหรือของแข็งที่ไม่ตกผลึก ณ อุณหภูมิห้อง
2. ไขมันและน้ำมันบริสุทธิ์ จะไม่มีสี กลิ่น และรส การที่ลิปิดบางชนิดเกิดมีสี กลิ่น และรสได้นั้น เกิดจากการที่ลิปิดดูดซับเอาสารบางชนิดเข้ามา และสารนั้นสามารถละลายในลิปิดได้ ตัวอย่างเช่น เนยเหลวมีสีเหลือง ก็เนื่องมาจากมีรงควัตถุแคโรทีนอยู่ด้วย ส่วนรสของเนยเหลวก็เกิดจากสารประกอบ 2 ชนิดคือ diacetyl ($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$) และ 3-hydroxy-2-butanone ($\text{CH}_3\text{COCHOHCH}_3$) ซึ่งได้จากแบคทีเรียที่ใช้ในการผลิตเนยเหล่านั้น
3. ไขมันและน้ำมันจะเบากว่าน้ำ และมีความหนาแน่นประมาณ 0.8 กรัม/มิลลิลิตร
4. ลิปิดเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่เลว ดังนั้นจึงเป็นฉนวนที่ดีที่สุดของร่างกาย

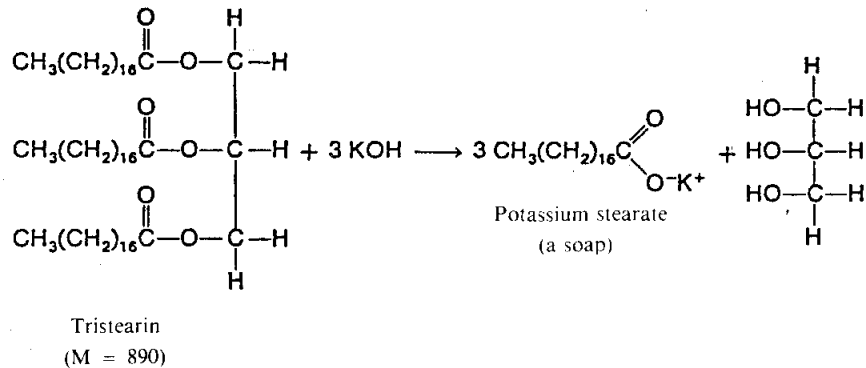
6.6 คุณสมบัติทางเคมีของลิปิด

1. saponification

ลิปิดที่มีกรดไขมันเป็นองค์ประกอบสามารถที่จะถูกย่อยสลายได้โดยให้ทำปฏิกิริยากับด่าง ขบวนการนี้มีชื่อเรียกว่า saponification (sapon ภาษาลาติน แปลว่าสบู่) ทั้งนี้เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ก็คือสบู่ ซึ่งโดยมากมักจะเป็นเกลือโซเดียมหรือโพแทสเซียมของกรดไขมัน ลิปิดที่เกิดปฏิกิริยานี้ได้ก็คือไตรกลีเซอไรด์ ฟอสโฟลิปิด สฟิงโกลิปิด และซีผึ้ง ลิปิดเหล่านี้จะถูกเรียกว่า saponifiable lipids สำหรับเทอร์ปีนและสเตียรอยด์ จะไม่เกิดปฏิกิริยานี้จึงถูกเรียกว่า non-saponifiable lipids ปฏิกิริยา saponification จะให้ค่าคงที่ตัวหนึ่งคือ saponification number ซึ่งมีประโยชน์ใช้ในการวิเคราะห์ลิปิดธรรมดาได้ เนื่องจากลิปิดแต่ละตัวจะมีค่า saponification number เฉพาะตัว saponification number ของลิปิด คือ จำนวนมิลลิกรัมของ KOH ที่ใช้ในการ saponify ไขมันหรือน้ำมัน 1 กรัม ค่านี้จะใช้หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของลิปิดได้ด้วย

ลิปิดที่มีกรดไขมันโมเลกุลใหญ่เป็นองค์ประกอบ จะมีจำนวนโมเลกุลของกรดไขมันต่อหน่วย น้ำหนักน้อยกว่าลิปิดที่มีกรดไขมันโมเลกุลเล็กเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นลิปิดในกรณีแรกจะมีค่า saponification number ต่ำกว่าลิปิดในกรณีหลัง

ตัวอย่าง จงหา saponification number ของไตรสเตียรีน



วิธีทำ 3 โมล KOH ≡ 1 โมลไตรสเตียรีน
 3 โมล KOH = 3 × 56 × 1000 มิลลิกรัม KOH
 1 โมลไตรสเตียรีน = 890 กรัม

$$\begin{array}{r}
 \therefore 890 \text{ กรัม ไตรสเตียรีน จะถูก saponify โดย KOH} \\
 \begin{array}{ccccccc}
 1 & & \text{''} & & \text{''} & & \text{''} \\
 & & & & & & \frac{3 \times 56 \times 1000}{890} \\
 & & & & & & \text{''}
 \end{array}
 \end{array}$$

= 189 มิลลิกรัม

∴ saponification number ของไตรสเตียรีน

$$= 189 \text{ มิลลิกรัม KOH/กรัมลิปิด}$$

ตอบ

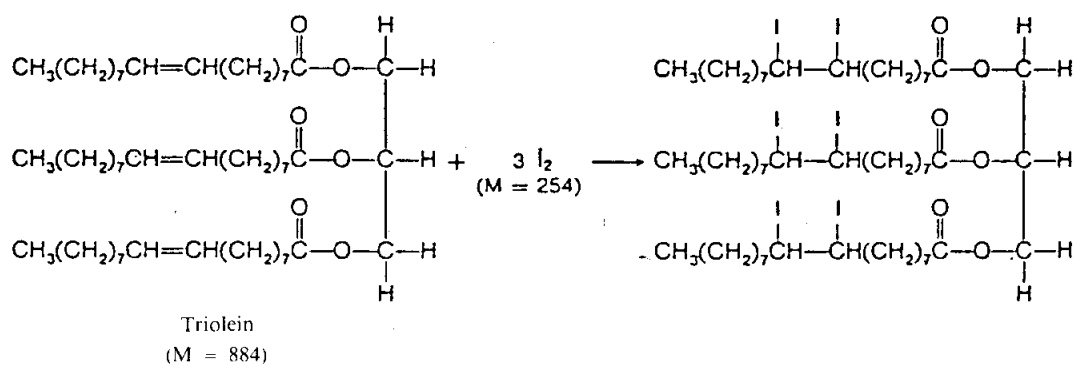
ในทางปฏิบัติ ลิปิดตัวอย่างจะถูก saponify ด้วยสารละลายมาตรฐานของ alcoholic KOH จากนั้น KOH ส่วนที่เหลือจากปฏิกิริยา จะถูกนำไปไตเตรทกับกรดที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนอีกครั้งหนึ่ง ก็จะทำได้ข้อมูลใช้ในการหา saponification number ได้

2. ฮาโลจีเนชัน (halogenation)

กรดไขมันไม่อิ่มตัวไม่ว่าจะอยู่ในรูปที่เป็นอิสระ หรือทำพันธะเอสเทอร์อยู่ในไขมันหรือน้ำมันก็ตาม สามารถที่จะทำปฏิกิริยากับฮาโลเจน (halogen) ได้ โดยการเติมฮาโลเจนนั้นเข้าไปที่พันธะคู่

ผลของปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิดการฟอกจางสีของสารละลายฮาโลเจน และจากจำนวนฮาโลเจนที่ถูกดูดซับเข้าไป ก็จะสามารถใช้เป็นดัชนีในการบอกถึงขนาดหรือระดับของความไม่อิ่มตัวของลิปิดได้ด้วย เนื่องจากขนาดของการดูดซับฮาโลเจนโดยไขมันหรือน้ำมัน จะเป็นสัดส่วนกับจำนวนพันธะคู่ที่มีอยู่ในกรดไขมันของลิปิดนั้น ค่าดัชนีนี้เรียกว่า iodine number ซึ่งคือจำนวนกรัม (หรือจำนวน equivalent) ของไอโอดีนที่ใช้เติมเข้าไปในไขมันหรือน้ำมัน 100 กรัม ค่านี้จะขึ้นอยู่กับหลายแฟกเตอร์ เช่น จำนวนเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในโมเลกุลของไตรเอซิลกลีเซอรอล และขนาดของความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันแต่ละตัว โดยทั่วไปแล้ว ถ้าค่า iodine number สูง จะชี้ให้เห็นถึงความไม่อิ่มตัวที่สูงด้วย ไขมันธรรมชาติที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่มากจะมี iodine number ประมาณ 10-50 ส่วนไขมันที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่มากจะมี iodine number ประมาณ 120-150

ตัวอย่าง จงหา iodine number ของไตรโอเลอิน



วิธีทำ 3 โมล I_2 = 1 โมลไตรโอเลอิน

3 โมล I_2 = 3 × 254 กรัม

1 โมลไตรโอเลอิน = 884 กรัม

$$\begin{array}{l}
 \therefore 884 \text{ กรัม ไตรโอเลอินจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ } \text{I}_2 \quad 3 \times 254 \quad \text{กรัม} \\
 100 \text{ " " " " " } \quad \frac{3 \times 254 \times 100}{884} \quad \text{"} \\
 = 86 \text{ กรัม}
 \end{array}$$

\therefore iodine number ของไตรโอเลอิน \Rightarrow 86 กรัม I_2 /100 กรัมลิปิด ตอบ

ในตัวอย่างข้างบนนี้ จะเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ไอโอดีนโมเลกุล แต่ในทางปฏิบัติจริง ๆ แล้วรีเอเจนต์ที่ใช้จะได้แก่ ICl หรือ IBr ซึ่งทั้งสองตัวนี้มีความว่องไวมากกว่าไอโอดีนธรรมดา ลิปิด

ตัวอย่างจะถูกเติมไอโอดีนหรือเจนท์จนเกินพอ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ แล้วไอโอดีนส่วนที่เหลือใช้ก็จะถูกนำไปไตเตรทกับสารละลายมาตรฐานของโซเดียมไธโอซัลเฟตต่อไป

การหาค่า iodine number กี้ดี หรือ saponification number ที่กล่าวมาแล้วกี้ดี จะมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ลิปิดในสมัยก่อนเท่านั้น ซึ่งนอกจากทั้งสองค่านี้แล้วกี้ยังมี

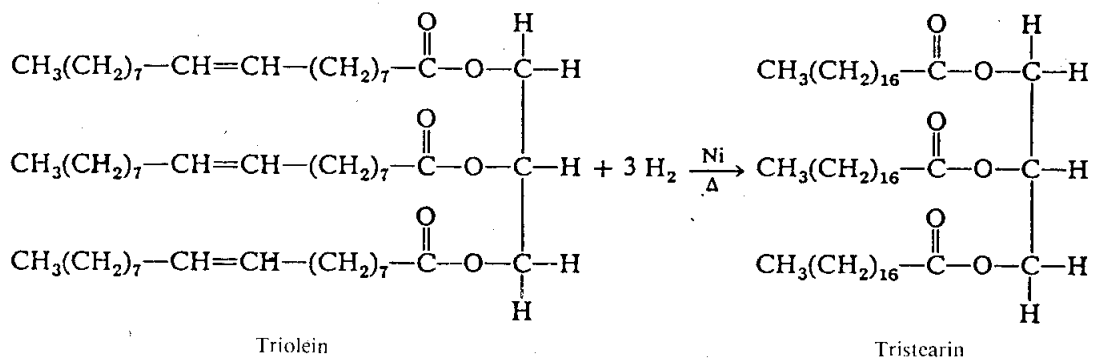
Reichert-Meissl number ซึ่งคือจำนวนมิลลิลิตรของ 0.1 N KOH หรือ NaOH ที่ต้องใช้ในการทำให้กรดไขมันที่กลั่นได้จากไขมัน 5 กรัม มีฤทธิ์เป็นกลาง และ

Acetyl number ซึ่งคือจำนวนมิลลิกรัมของ KOH ที่ต้องใช้ในการทำให้กรดซิติคที่ได้จากการสลายไขมันที่มีหมู่เอซิติล (acetylated fat) หนึ่งกรัมมีฤทธิ์เป็นกลาง

ในปัจจุบันนี้ วิทยาการใหม่ ๆ ได้ถูกนำมาใช้แทนที่ ซึ่งได้แก่การใช้ GLC และ thin-layer chromatography ทั้งสองวิธีนี้จะใช้วิเคราะห์หาคุณภาพของลิปิด ส่วนประกอบที่เป็นกรดไขมันของลิปิด รวมทั้งหาปริมาณของกรดไขมันแต่ละตัวได้ด้วย

3. ไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation)

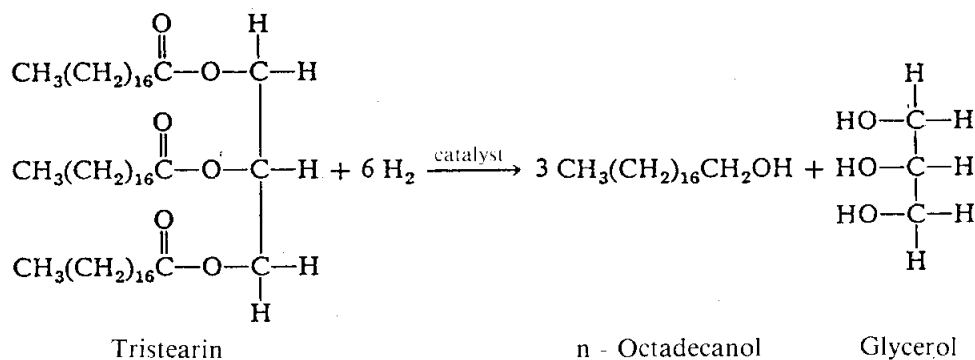
ในทางอุตสาหกรรม จะมีการเปลี่ยนรูปน้ำมันพืชซึ่งเป็นของเหลว ให้ไปอยู่ในรูปไขมันซึ่งเป็นของแข็ง ขบวนการเปลี่ยนน้ำมันให้เป็นไขมันโดยไฮโดรจีเนชันนี้ ในบางครั้งจะเรียกว่า “hardening” ซึ่งทำได้วิธีหนึ่งโดยให้ก๊าซไฮโดรเจนภายใต้ความกดดัน (25 ปอนด์/ตารางนิ้ว) ลงไปในถังที่ใส่น้ำมันร้อน ๆ ไว้ (200°C) และมีผง Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาค่อย ตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนไตรโอเลอินให้เป็นไตรสเตอริน



ปฏิกิริยาที่แสดงข้างบนนี้ เป็นตัวอย่างของการทำลิปิดไม่อิ่มตัวให้กลายเป็นลิปิดที่อิ่มตัวอย่างสมบูรณ์ ซึ่งในขบวนการ hardening จริง ๆ แล้ว จะต้องมีการควบคุมขอบเขตของไฮโดรจีเนชัน เพื่อที่จะยังให้มีพันธะคู่เหลืออยู่บ้าง ทั้งนี้เพราะถ้าพันธะคู่ถูกเติมไฮโดรเจนกลายเป็นพันธะเดี่ยว

ทั้งหมดแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะแข็งเกินไปและเนื้อก็จะแตกง่ายได้ง่ายเหมือนกับไขสัตว์ ถ้าสามารถควบคุมสภาวะของปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดีแล้ว ไขมันที่ได้ออกมาจะมีคุณสมบัติทางกายภาพที่สม่ำเสมอทั้งหมด คือมีความนุ่มและยืดหยุ่นได้พอสมควร ดังนั้นด้วยวิธีการนี้ ก็จะสามารถเปลี่ยนน้ำมันพืชที่มีจำนวนมากและราคาไม่แพงหลาย ๆ ชนิด เช่น น้ำมันจากเมล็ดฝ้าย ถั่วเหลือง และข้าวโพด ให้เป็นมาการีน (margarine) และไขมันสำหรับทำกับข้าว (cooking fats) ได้ เช่น Spry Crisco เป็นต้น น้ำมันถั่วลิสงในเนยถั่วลิสง (peanut butter) ก็จะถูกไฮโดรจีเนตบางส่วน เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำมันแยกชั้นออกมา แต่อย่างไรก็ดี ปัจจุบันนี้ประชาชนนิยมใช้น้ำมันพืชในการประกอบอาหารมากกว่าที่จะใช้ผลิตภัณฑ์ที่ถูกไฮโดรจีเนตนี้ ทั้งนี้ก็เนื่องมาจากการค้นพบความเกี่ยวเนื่องระหว่างไขมันอิ่มตัวและโรคหัวใจนั่นเอง

ขบวนการไฮโดรจีเนชันของน้ำมันนี้ ถ้าปล่อยให้เกิดขึ้นเป็นระยะเวลานาน จะทำให้ได้กลีเซอรอลและอัลกอฮอล์สายยาวเกิดขึ้น ซึ่งอัลกอฮอล์ประเภทนี้สามารถนำไปใช้ในการผลิตผงซักฟอกได้



6.7 ลักษณะพิเศษของลิปิด

การเหม็นหืน (rancidity)

ตามที่ได้กล่าวแล้วว่า น้ำมันหรือไขมันบริสุทธิ์จะไม่มีกลิ่น แต่ในบางครั้งลิปิดทั้งสองชนิดนี้อาจจะเกิดมีกลิ่นเหม็นหืนขึ้นได้ ทั้งนี้ก็เนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาขึ้นคือ ไฮโดรไลซิสและออกซิเดชัน

เนยเหลวเป็นลิปิดที่เกิดการเหม็นหืนได้ง่ายที่สุด เพราะโมเลกุลของไขมันตัวนี้ เมื่อถูกเอนไซม์ไลเปสที่มีอยู่ในจุลินทรีย์หลายชนิดในอากาศไฮโดรไลซ์พันธะเอสเทอร์ออกแล้ว จะได้กรดไขมันที่

มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำคือกรดบิวไทริก (butyric acid) และกรดคาโปรอิก (caproic acid) เกิดขึ้นซึ่งกรดไขมันเหล่านี้จะเป็นตัวทำให้เกิดกลิ่นเหม็นหืนขึ้น วิธีป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยานี้ทำได้โดยเก็บเนยเหลวไว้ในที่ ๆ มีอุณหภูมิต่ำและความชื้นค่อนข้างน้อย เช่น ในตู้เย็น เป็นต้น

ปฏิกิริยาออกซิเดทีฟไฮโดรไลซิสของไตรเอซิลกลีเซอรอลซึ่งมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวนี้เกิดขึ้นเป็นหลายขั้นตอน โดยขั้นแรกจะเกิด free radical ขึ้นก่อนจากนั้นก็จะมีไฮโดรเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นต่อไปพันธะเอสเทอร์ของลิปิดจะถูกตัดออก แล้วได้กรดคาร์บอกซิลิกตัวเล็ก ๆ ซึ่งมีกลิ่นเกิดขึ้น

การเหม็นหืนของลิปิดนี้ เป็นปัญหาที่สำคัญในทางอุตสาหกรรมอาหารดังนั้นนักเคมีจึงพยายามหาสารที่จะเป็นตัวป้องกันการเกิดกลิ่นนี้ขึ้น สารนี้เรียกว่า antioxidants ซึ่งเมื่อเติมลงไปในลิปิดเป็นจำนวนเพียงเล็กน้อย (0.01 – 0.001%) ก็จะสามารถป้องกันการเกิดกลิ่นได้ โดยที่สารพวกนี้จะมีสัมพรรคภาพ (affinity) กับออกซิเจนสูงกว่าที่ลิปิดมี ดังนั้น antioxidant ก็จะแย่งออกซิเจนมาดูดซับเอาไว้ ทำให้ลิปิดไม่สามารถเกิดออกซิเดทีฟไฮโดรไลซิสได้ antioxidant 2 ตัวที่พบในธรรมชาติได้แก่ ไวตามินซี และไวตามินอี

6.8 เยื่อ (membrane)

เยื่อที่พบในสิ่งมีชีวิต จะพบได้ทั้งที่ส่วนนอกสุดและภายในเซลล์ โดยถ้าพบข้างนอกสุดจะถูกเรียกว่าเยื่อหุ้มเซลล์ (cell membrane) เยื่อเหล่านี้จะมีลักษณะพิเศษคือ ยอมให้สารบางชนิดผ่านได้และสารบางชนิดผ่านไม่ได้ ดังนั้นเยื่อจึงเป็นตัวควบคุมการไหลของสารต่าง ๆ ผ่านเข้าหรือออกจากเซลล์ ในกรณีของเยื่อหุ้มเซลล์ ยังเป็นตัวแยกไซโทพลาสมของเซลล์ออกจากสิ่งแวดล้อมภายนอกอีกด้วย สำหรับเยื่อที่พบภายในเซลล์ จะหุ้มอยู่รอบ ๆ องค์กรประกอบ (organelles) ทั้งหลาย ทำให้องค์ประกอบกระจายกันอยู่เป็นส่วน ๆ ไป และแต่ละส่วนก็จะทำหน้าที่เฉพาะของตัวเองต่างกันไปด้วย นอกจากนี้เยื่อยังทำหน้าที่จัดระเบียบและทิศทางการวางตัวของเอนไซม์ที่เกี่ยวข้องในขบวนการของปฏิกิริยาที่ซับซ้อนด้วย ตัวอย่างเช่น ขบวนการขนส่งอิเล็กตรอนและขบวนการสังเคราะห์แสง เป็นต้น ถ้าผลิตภัณฑ์ของเอนไซม์ตัวหนึ่งจะต้องถูกใช้เป็นส่วนตั้ง (substrate) ของเอนไซม์ตัวต่อไปแล้ว ในกรณีเช่นนี้โอกาสที่ปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดได้ขึ้นก็คือ เมื่อเอนไซม์ที่ใช้มีการจัดเรียงตัวอย่างถูกต้องคล้องจองกัน ที่บริเวณผิวหน้าของเยื่อนั้นเอง ตัวอย่างของการจัดเรียงตัวประเภทนี้พบในไซโตโครม และเอนไซม์พวกดีไฮโดรจีเนสทั้งหลายที่ใช้ในขบวนการส่งผ่านอิเล็กตรอนไปให้ออกซิเจนที่เกิดที่ไมโทคอนเดรียหรือไซโตโครมที่ใช้ในขบวนการส่งผ่านอิเล็กตรอนไปให้ NADP⁺ ในคลอโรพลาสต์ของสิ่งมีชีวิตที่สังเคราะห์แสงได้ ที่ยกตัวอย่างมานี้จะเห็นว่า เป็นขบวนการถ่ายทอด

พลังงานที่เกี่ยวข้องกับเยื่อ ซึ่งนอกจากพลังงานแล้ว เยื่อยังมีบทบาทในการถ่ายทอดสัญญาณอีกด้วย โดยข่าวสารต่าง ๆ จะผ่านจากภายนอกเข้าสู่ภายในเซลล์ หรือผ่านไปมาระหว่างองค์ประกอบต่าง ๆ ในเซลล์ ตัวอย่างได้แก่การส่งผ่านข่าวสารต่าง ๆ ของฮอร์โมนหลายชนิด การส่งผ่าน การรับรู้ เช่น ความสว่างของเซลล์นัยน์ตา โดยจะผ่านทางรีเซปเตอร์ (receptor) ซึ่งเป็นโปรตีนที่พบอยู่ที่เยื่อ การส่งผ่านเหล่านี้ จะส่งมาในรูปของความรู้สึกหรือตัวกระตุ้นจากภายนอกเซลล์ แล้วมาถูกเปลี่ยนแปลง ให้เป็นการตอบสนอง (response) ภายในเซลล์ การถ่ายทอดสัญญาณที่เป็นกรณีพิเศษกว่ากรณีอื่น ๆ ก็คือ การส่งผ่านความรู้สึกจากเส้นประสาทลงตามแอกซอน (axon) อันเกิดจากการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติในการซึมผ่านของอออนเข้าหรือออกจากเยื่อประสาท

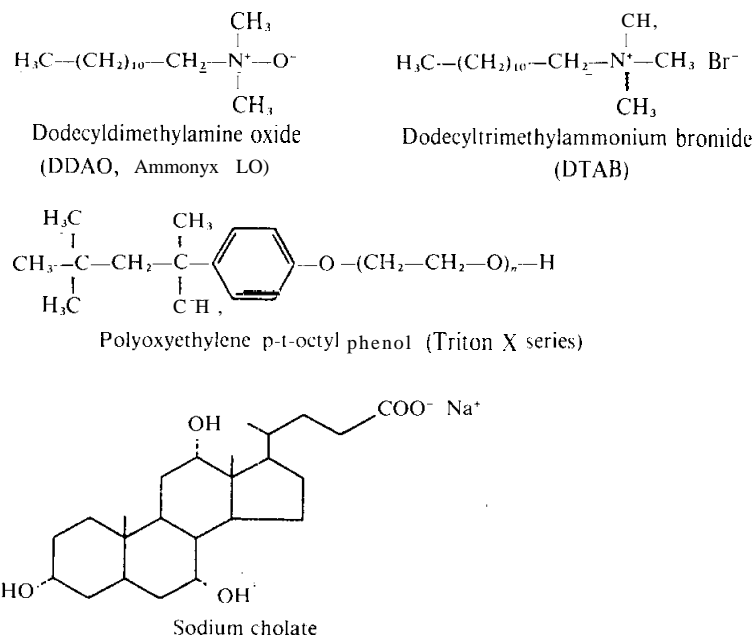
6.8.1 ส่วนประกอบของเยื่อ เยื่อมีคุณสมบัติที่ไม่ละลายในน้ำ และมีความเหนียว น้ำหนักโมเลกุลก็สูง ถ้าทำให้เซลล์แตกออกแล้วนำไปหมุนเหวี่ยง โดยใช้แรงโน้มถ่วงเพียงเล็กน้อย ตะกอนที่ได้ส่วนมากจะเป็นเยื่อหุ้มเซลล์ ถ้าแยกตะกอนนี้ต่อไปจะได้เยื่อหุ้มองค์ประกอบต่าง ๆ เช่น ไมโทคอนเดรีย เอ็นโดพลาสมิกเรติคูลัม เป็นต้น เยื่อแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างกันไป ทั้งในด้านส่วนประกอบที่เป็นลิปิด แรงลอยตัว จำนวนเอนไซม์ที่ยึดติดกับเยื่อ ตลอดจนรูปร่างลักษณะที่มองเห็นจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน สิ่งหนึ่งที่น่าสนใจก็คือ จะไม่สามารถแยกเยื่อออกมาให้ได้บริสุทธิ์เหมือนในกรณีของโปรตีนหรือกรดนิวคลีอิกได้ ทั้งนี้เพราะเยื่อจะประกอบขึ้นจากลิปิดและโปรตีนเป็นส่วนใหญ่ (ตารางที่ 6 - 4) แล้วยังมีคาร์โบไฮเดรตซึ่งทำพันธะโควาเลนต์อยู่กับลิปิดหรือโปรตีนอีกด้วย โดยอยู่ในรูปของไกลโคลิปิดหรือไกลโคโปรตีน

ชนิดของเยื่อ	โปรตีน (%)	ลิปิด (%)	คาร์โบไฮเดรต (%)
ไมอีลิน (myelin)	21	79	(5)
เยื่อหุ้มเซลล์เม็ดเลือดแดง	53	47	(8)
เยื่อหุ้มเซลล์ตับ	58	42	(5 - 10)
เอ็นโดพลาสมิกเรติคูลัม	50	50	
เยื่อหุ้มไมโทคอนเดรีย			
ชั้นนอก	52	48	(2 - 4)
ชั้นใน	76	24	(1 - 3)
กลาเมลาของคลอโรพลาสต์	44	56	
เยื่อหุ้มเซลล์ของבקเทรียชนิด	75	25	
แกรมบวก			

ตารางที่ 6 - 4 ส่วนประกอบทางเคมีของเยื่อชนิดต่าง ๆ

ลิปิดซึ่งเป็นส่วนประกอบของเยื่อ จากตารางที่ 6 - 4 จะเห็นว่า อัตราส่วนระหว่างลิปิดและโปรตีนที่พบในเยื่อชนิดต่าง ๆ นั้นจะไม่เท่ากัน ในเยื่อไมอีลินซึ่งอยู่ที่เนื้อเยื่อของเส้นประสาทและทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้า จะมีสัดส่วนของลิปิดอยู่เป็นจำนวนมากคือมีถึงประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เยื่อหุ้มเซลล์ของבקเทรียหรือเยื่อหุ้มไมโทคอนเดรีย ซึ่งทำหน้าที่เกี่ยวกับขบวนการเมตาบอลิซึม จะมีสัดส่วนของโปรตีนอยู่เป็นจำนวนมาก นอกจากอัตราส่วนระหว่างลิปิดและโปรตีนจะผันแปรได้แล้ว เฉพาะลิปิดเอง ชนิดและสัดส่วนของลิปิดก็ยังคงแตกต่างกันไปอีกในเยื่อที่พบจากแหล่งต่างกันในเซลล์สัตว์ จะมีลิปิดพวกไกลโคสเฟอรอลอยู่เป็นจำนวนมาก และมีแกงกลิโอไซด์ (ganglioside) ที่เนื้อเยื่อประสาท ซึ่งลิปิดทั้งสองชนิดนี้จะไม่พบเลยในבקเทรีย โดยในבקเทรีย ลิปิดส่วนใหญ่ที่พบจะเป็นพวกกลีเซอรอลฟอสฟาไทด์ (glycerol phosphatide) สำหรับเซลล์พืชจะมีซัลโฟลิปิดอยู่มาก ซึ่งก็จะไม่พบลิปิดนี้ในเซลล์สัตว์หรือבקเทรียเลย ถ้าพิจารณาให้แคบลงไปอีก เช่น พิจารณาเฉพาะยูคาริโอทเซลล์ ก็ยังคงพบว่า เยื่อขององค์ประกอบต่างชนิดกันก็จะมีชนิดและจำนวนของลิปิดแตกต่างกันอยู่นั่นเอง ดังนั้นถ้าดูจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแล้วพบว่าเยื่อหลาย ๆ ชนิดมีรูปร่างเหมือนกัน ก็ไม่อาจที่จะกล่าวได้เลยว่า เยื่อเหล่านั้นมีส่วนประกอบที่เป็นลิปิดชนิดเดียวกันหรือจำนวนเท่ากัน

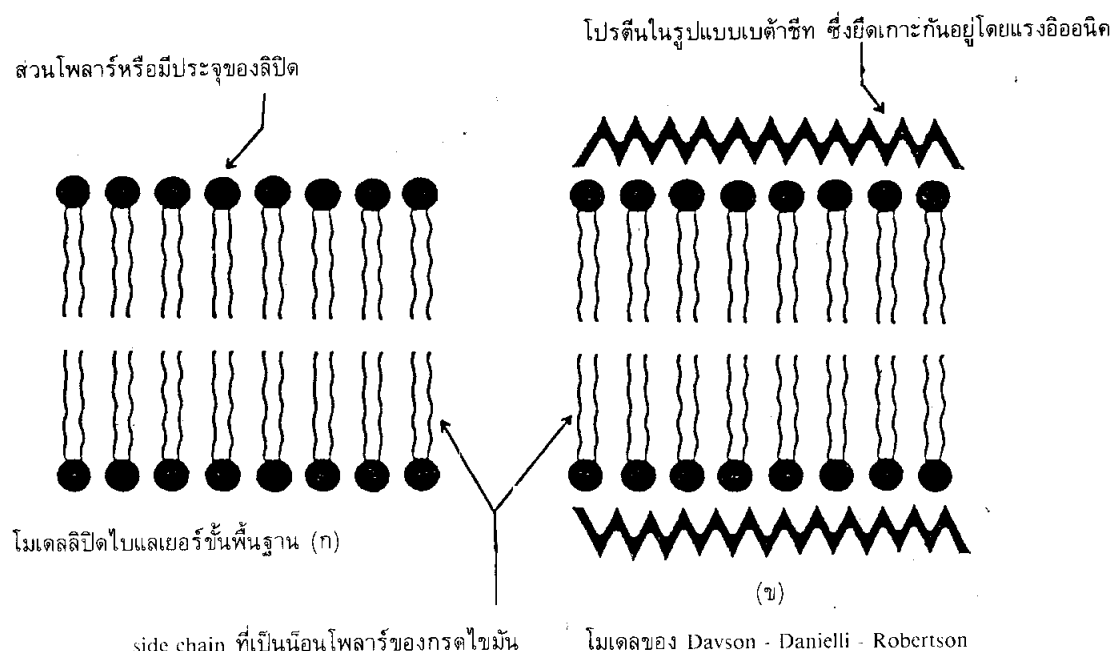
โปรตีนที่เป็นส่วนประกอบของเยื่อ โปรตีนที่พบในเยื่อสามารถแบ่งคร่าว ๆ ได้เป็น 2 ชนิด คือ ชนิด extrinsic หรือ peripheral กับชนิด intrinsic หรือ integral โปรตีนชนิด extrinsic จะจับอยู่กับเยื่ออย่างไม่แน่นหนา ดังนั้นเมื่อถูกกระทำอย่างไม่รุนแรงนักก็จะหลุดออกมาได้ เช่น มีการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบที่เป็นอออนของตัวกลางในระบบ มีการกำจัดเอาไดวาเลนซ์ แคทอออนออกไป หรือมีการเปลี่ยนแปลง pH โปรตีนชนิดนี้เมื่อหลุดออกจากเยื่อแล้ว จะมีคุณสมบัติเหมือนโปรตีนที่ละลายน้ำได้ กล่าวคือแทบจะไม่ทำพันธะกับลิปิดเลย และสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ โดยใช้วิธีการทางเอนไซม์ ส่วนโปรตีนชนิด intrinsic จะตรงกันข้ามกัน กล่าวคือจะแยกออกจากเยื่อได้ยากมาก ถ้าต้องการแยกต้องใช้ดีเทอร์เจนต์ (detergent) (รูปที่ 6 - 2) ตัวทำละลายอินทรีย์ ตัวทำลายสภาพธรรมชาติของโปรตีน (denaturant) หรือของผสมระหว่างสารเหล่านี้ และเมื่อแยกออกมาจากเยื่อได้แล้ว โปรตีนชนิดนี้ก็ยังคงยึดกันอยู่และยึดติดแน่นกับลิปิดด้วย ดังนั้นจึงต้องมีดีเทอร์เจนต์ อยู่ตลอดเวลาที่ดำเนินขบวนการแยกนี้ ถ้าเมื่อไรก็ตามที่ลิปิดหรือดีเทอร์เจนต์ถูกดึงออก โปรตีน จะกลับเข้ามารวมตัวกันและตกตะกอนลงมา ทำให้การแยกโปรตีนชนิด intrinsic ยากกว่าการแยกโปรตีนที่ละลายน้ำได้เป็นอย่างมาก ด้วยเหตุนี้จึงมีโปรตีน intrinsic เพียงไม่กี่ตัวเท่านั้นที่ถูกแยกออกมา และศึกษาได้อย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการยึดเกาะระหว่างโปรตีน intrinsic ลิปิด และเยื่อก็ยัง



รูปที่ 6 - 2 โครงสร้างของดีเทอร์เจนต์บางชนิดที่ใช้ในการแยกโปรตีนของเยื่อออกมา

ไม่เป็นที่ทราบแน่นอนนัก ทราบแต่เพียงว่า ในโปรตีนประเภทนี้บางตัวประกอบด้วยกรดอะมิโนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic amino acids) อยู่เป็นจำนวนมาก ซึ่งกรดอะมิโนเหล่านี้เป็นส่วนหนึ่งที่จะช่วยให้โปรตีนยึดเกาะได้กับลิปิดของเยื่อ และในบางกรณีที่ทราบถึงการเรียงตัวของโปรตีน intrinsic ก็พบว่าประกอบขึ้นจากกรดอะมิโนชนิดนี้เอง โพลาร์ต่อกันเป็นช่วงยาว ดังนั้นส่วนนี้จึงมีสัมพรรคภาพสูงต่อลิปิด และอาจทำหน้าที่เป็นตัวยึดโปรตีนเอาไว้กับส่วนที่เป็นลิปิดของเยื่อก็ได้ นอกจากนี้ ยังพบโปรตีนบางชนิดที่ทำพันธะโควาเลนต์กับคาร์โบไฮเดรตหรือลิปิดอีกด้วย ซึ่งส่วนต่าง ๆ เหล่านี้ก็ย่อมมีส่วนช่วยในการจับตัวระหว่างโปรตีนและลิปิดของเยื่อเช่นกัน ในกรณีลิปิดพบว่า ชนิดของลิปิดที่เป็นส่วนประกอบหลักของเยื่อส่วนมากจะมีอยู่เพียงไม่กี่ชนิด แต่สำหรับโปรตีนแล้วจะมีอยู่มากมายหลายชนิด ดังเห็นได้จากการศึกษาพบว่า มีเอนไซม์และระบบขนส่งต่าง ๆ มากมายที่ยึดติดกับเยื่อ ถ้านำเอาเยื่อจากแหล่งต่าง ๆ เช่น จากสัตว์ พืช หรือแบคทีเรียมาเปรียบเทียบชนิดของโปรตีน จะเห็นว่าไม่มีโปรตีนชนิดใดเลยที่จะพบได้ในเยื่อทุก ๆ ชนิดเหล่านั้น

6.8.2 ลักษณะโครงสร้างของเยื่อ ในปี ค.ศ. 1925 Gorter และ Grendel ได้ศึกษาเยื่อหุ้มเซลล์เม็ดเลือดแดง และพบว่าจำนวนลิปิดที่มีอยู่นั้นมากพอที่จะทำให้เกิดเยื่อชั้นเดียว (monolayer) ซึ่งมีพื้นที่ผิวหน้ามากถึงสองเท่าของผิวหน้าเซลล์ ดังนั้นจึงแสดงว่า เยื่อหุ้มเซลล์เม็ดเลือดแดงนี้คงจะประกอบขึ้นจากลิปิดสองชั้น เรียกว่าลิปิดไบเลเยอร์ (lipid bilayer) (รูปที่ 6-3 ก) ได้มีการทดลองต่อมาอีกมากมาย ที่ยืนยันว่า ลิปิดไบเลเยอร์นี้มีจริง ต่อมา Davson, Danielli และ Robertson ได้เสนอแนะโครงสร้างของเยื่อชั้นใหม่ โดยกล่าวว่า จะมีชั้นของโปรตีนเพิ่มขึ้นอีกสองชั้น โดยที่แต่ละชั้น ก็อยู่ที่แต่ละผิวหน้าของลิปิดไบเลเยอร์และยึดเกาะกันอยู่ได้โดยแรงอิออนิก (รูปที่ 6-3 ข) โปรตีนที่พบจะอยู่ในรูปที่มีโครงสร้างแผ่กระจายออก เช่นเป็นแผ่นพลิทเบตต้า (β -pleated sheet) และแรงที่กระทำต่อลิปิดนั้น ก็เกิดกับส่วนหัวที่เป็นโพลาร์ (polar head) ของโมเลกุลลิปิดเท่า



รูปที่ 6 - 3 โมเดลบางรูปแบบที่มีผู้เสนอแนะว่าเป็นลักษณะโครงสร้างของเยื่อเซลล์

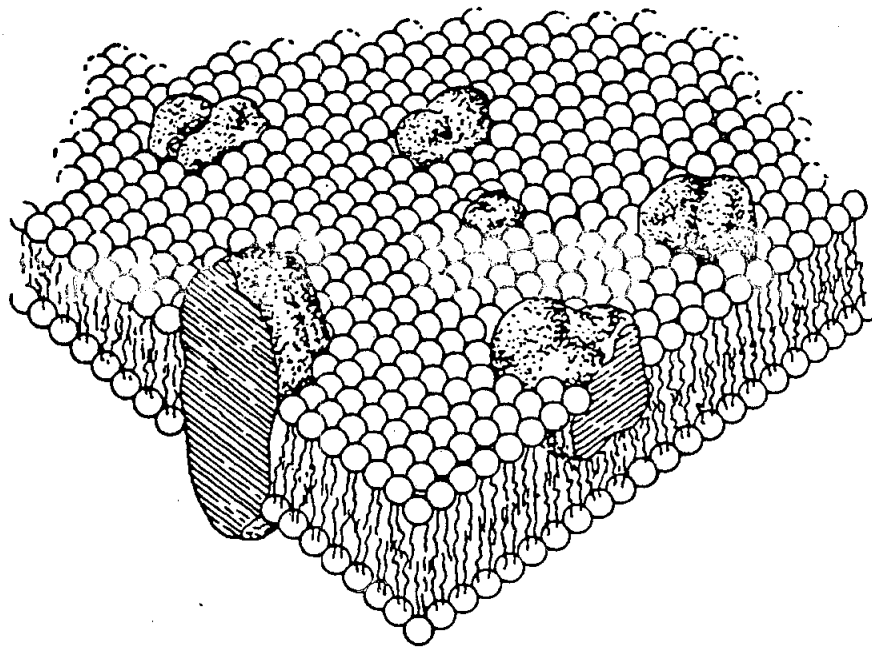
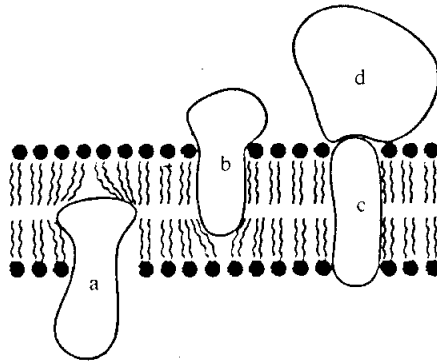
นั้น โดยจะไม่เกิดแรงอิออนิกกับ side chain ที่เป็นโพลาร์ในส่วนเนออนโพลาร์ (nonpolar tail) ของลิปิดเลย นอกจากนี้ยังพบว่า โปรตีนที่พบที่แต่ละด้านของลิปิดไบแลเยอร์เป็นคนละชนิดกันด้วย

โมเดลของ Davson Danielli และ Robertson นี้ แม้ว่าจะดูง่ายและเป็นสากลก็ตาม แต่จากการศึกษาต่อมากลับพบข้อขัดแย้งบางประการ กล่าวคือพบว่า พันธะระหว่างลิปิดและโปรตีนของเยื่อนั้น ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นแบบเนออนออิออนิก ทั้งนี้เพราะ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเกลือที่อยู่ในระบบของเหลวที่เยื่อนั้นเช่อยู่ ปรากฏว่าไม่สามารถแยกเอาโปรตีนของเยื่อออกมาได้มากนัก ซึ่งถ้าพันธะระหว่างลิปิดและโปรตีนเป็นแบบออิออนิกแล้ว ในสภาวะเช่นนี้ โปรตีนต้องถูกแยกออกมาได้เป็นจำนวนมาก ประการต่อมาก็คือจากการศึกษาทางสเปคโตรนิคพบว่า โปรตีนส่วนใหญ่อยู่ในรูปเกลียวอัลฟามากกว่าที่จะเป็นแผ่นพลีทเบต้า ประการสุดท้ายมาจากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ซึ่งพบว่าผิวหน้าของเยื่อมีลักษณะเป็นคุ่ม มิใช่เรียบเสมอกันตลอด คุ่มเหล่านี้มีลักษณะกลม เส้นผ่าศูนย์กลาง 50 - 100 อังสตรอม สามารถลอยตัวอยู่ในเยื่อได้ ซึ่งถ้าให้เกิดปฏิกิริยากับเอนไซม์ที่ช่วยย่อยโปรตีน (proteolytic enzyme) แล้ว จะหลุดออกมาได้ แสดงว่าเป็นโปรตีน และจากการค้นพบว่ามีระบบขนส่ง และระบบเอนไซม์ต่าง ๆ อยู่ที่เยื่อ ทำให้พอที่จะสรุปได้ว่าเยื่อประกอบขึ้นจากโปรตีนที่

แตกต่างกันมากมายหลายชนิด โดยโปรตีนเหล่านี้ส่วนใหญ่จะแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างพื้นฐานซึ่งเป็นลิปิด และจากการศึกษาโดยใช้เทคนิคทางกายภาพ ยังทำให้ทราบต่อไปอีกว่า โปรตีนสามารถเคลื่อนที่ไปมาได้ในชั้นลิปิดของเยื่ออีกด้วย สำหรับลิปิดเองก็เคลื่อนที่ได้ โดยจะเคลื่อนในแนวขวาง (lateral direction) ได้เร็วกว่าการเคลื่อนในแนวตั้ง จากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งของไบแลเยอร์

ผลจากการค้นพบประเด็นที่แตกต่างออกไปนี้ ทำให้เกิดการเสนอโมเดลอีกแบบหนึ่ง คือ fluid mosaic model (รูปที่ 6 - 4) โมเดลนี้ยังคงเสนอแนะว่าโครงสร้างพื้นฐานของเยื่อเป็นลิปิดไบแลเยอร์ โดยลิปิดที่ประกอบกันขึ้นเป็นชั้นนี้จะเป็นชนิดใดก็ได้ ที่สามารถจัดเรียงตัวโดยเอาทางด้านน็อนโพลาร์เข้าสู่ศูนย์กลางของไบแลเยอร์ ส่วนทางด้านโพลาร์ทำปฏิกิริยากับน้ำที่อยู่ภายในหรือภายนอกเยื่อ ระหว่างลิปิดไบแลเยอร์ จะมีโปรตีนอยู่สองประเภท ประเภทหนึ่งเกาะอยู่ที่ผิวหน้า (extrinsic protein) ส่วนอีกประเภทหนึ่ง (intrinsic protein) สอดแทรกอยู่ทั่ว ๆ ไป โดยที่การสอดแทรกนี้อาจเป็นแค่บางส่วน หรือตลอดแนวของลิปิดไบแลเยอร์ตามแนวเยื่อก็ได้ แต่ไม่ว่าจะเป็นในกรณีใดของ intrinsic protein ก็ตาม แรงกระทำระหว่างโปรตีนและลิปิดจะเป็นแบบ hydrophobic เสมอ โดยที่ nonpolar side chain ของโปรตีนจะทำปฏิกิริยากับส่วนน็อนโพลาร์ของลิปิด ซึ่งแรงกระทำนี้แม้มีความแข็งแรงมากก็ตาม แต่ก็ไม่ใช่เป็นแบบโควาเลนต์ โมเลกุลทั้งหลายที่อยู่ในชั้นของลิปิดจะมีความสามารถอีกประการหนึ่งคือ สามารถเคลื่อนที่ในแนวขวางได้อย่างเป็นอิสระ ทำให้ผลที่เกิดขึ้นคือ โปรตีนจะลอยตัวอยู่ในชั้นลิปิด และทั้งโปรตีนและลิปิดโมเลกุล ก็จะมีการเคลื่อนที่ตามแนวขวางได้

จากการศึกษาเยื่อตัวอย่างที่ทำขึ้นเป็นโมเดล ชนิดที่มีแค่ลิปิดเท่านั้น พบว่าเยื่อชนิดนี้จะไม่ยอมให้ตัวทำละลายที่มีประจุหรือเป็นโพลาร์ผ่านไปได้ ดังนั้น จึงสามารถนำเอาไปอธิบายกับเยื่อที่พบในธรรมชาติได้ว่า ส่วนลิปิดไบแลเยอร์จะทำหน้าที่เกี่ยวกับการป้องกันการซึมผ่านของสารเข้าหรือออกจากเยื่อ ในขณะที่ส่วนโปรตีนจะทำหน้าที่คั้นตะไลซ์ให้สารประกอบที่มีประจุหรือเป็นโพลาร์ผ่านเข้าออกจากเยื่อได้



รูปที่ 6 - 4 โครงสร้างแบบ fluid mosaic model ของเยื่อ แสดงทั้งในรูปแบบที่เป็นสองมิติและสามมิติ โดยที่ a, b, c คือ intrinsic protein ส่วน d คือ extrinsic protein

สรุปเนื้อหาสาระสำคัญ

ลิปิดคือส่วนประกอบของเซลล์ที่ไม่ละลายน้ำ และสามารถแยกสกัดออกได้โดยใช้ตัวทำละลายนอโนโพลาร์ ลิปิดที่มีมากที่สุดได้แก่พวกที่เป็นเอสเทอร์ของกลีเซอรอลและกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ซึ่งรู้จักกันในนามไตรเอซิลกลีเซอรอล ลิปิดประเภทนี้จะมีความสะเทินคือไม่มีประจุ กรดไขมันในไตรเอซิลกลีเซอรอลตลอดจนลิปิดทุกชนิดที่พบในเยื่อเซลล์จะมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่ กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวก็จะมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่เช่นกัน และจะมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลตั้งแต่ 1 พันธะขึ้นไป จุดหลอมเหลวของไขมันจะเพิ่มขึ้นถ้าความยาวของสายไฮโดรคาร์บอนยาวขึ้น (ในกรณีกรดไขมันอิ่มตัว) หรือจำนวนพันธะคู่ลดลง (ในกรณีกรดไขมันไม่อิ่มตัว) ขี้ผึ้งเป็นลิปิดอีกประเภทหนึ่งซึ่งเป็นเอสเทอร์ของโมโนไฮดรอกซีอัลกอฮอล์และกรดไขมัน หน้าที่ก็คือป้องกันการระเหยของน้ำออกจากคั้นพืชหรือผิวของผลไม้

ลิปิดที่เป็นส่วนประกอบของเยื่อเซลล์ชนิดที่พบมากที่สุดได้แก่ฟอสโฟกลีเซอไรด์ ซึ่งก็เป็นเอสเทอร์ของกลีเซอรอลเช่นกัน แต่แทนที่จะมีกรดไขมันเชื่อมต่อกันอยู่ 3 ตัวเหมือนในไตรเอซิลกลีเซอรอล กลับมีกรดไขมันเพียง 2 ตัวเท่านั้น ซึ่งส่วนนี้จะเป็นส่วน hydrophobic ของโมเลกุล สำหรับพันธะเอสเทอร์ตำแหน่งที่ 3 จะเกิดกับกรดฟอสฟอริกแทน และที่ปลายอีกด้านหนึ่งก็จะเกิดพันธะฟอสเฟตเอสเทอร์เชื่อมต่อกับอัลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก ๆ อีกทอดหนึ่ง ซึ่งอัลกอฮอล์นี้อาจมีประจุบวกได้ จึงทำให้ส่วนนี้ของฟอสโฟกลีเซอไรด์มีความเป็น hydrophilic ตัวอย่างที่สำคัญ ๆ ของลิปิดประเภทนี้ได้แก่ฟอสฟาติดีลโคลีน (หรือเลซิทิน) และเซฟาลิน พันธะเอซิลในโมเลกุลของฟอสโฟกลีเซอไรด์จะถูกตัดออกได้โดยใช้เอนไซม์จำพวกฟอสโฟไลเปส

ลิปิดอีกประเภทหนึ่งจะมีสฟิงโกซีนเป็นแกนกลางมีไฮดรอกซีลีสเทอรอล และต้องมีกรดไขมันมาเชื่อมต่อกับแกนกลางโดยใช้พันธะเอมีดด้วย ซึ่งส่วนนี้เรียกว่าเซรามิด ถ้าที่หมู่ไฮดรอกซิลของเซรามิดถูกแทนที่ด้วยหมู่ต่าง ๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลจะได้สฟิงโกลิปิด แต่ถ้าหมู่ที่แทนที่เป็นน้ำตาลจะได้ไกลโคลิปิด (หรือไกลโคสฟิงโกลิปิด) เกิดขึ้น เทอร์ปีนจัดเป็นลิปิดอีกประเภทหนึ่ง พวกนี้จะไม่มีการไขมันเป็นองค์ประกอบเลย โดยเทอร์ปีนจะประกอบขึ้นจากหน่วยย่อยไอโซพรีน ตัวอย่างของลิปิดชนิดนี้เช่นสควอลีน ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์โคเลสเตอรอลอันเป็นสเต็มเซลล์ตัวหนึ่ง

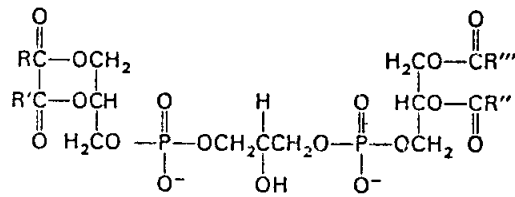
วิตามินบางชนิดจะไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ในไขมัน ได้แก่วิตามินเอ ซึ่งมีความสำคัญในขบวนการมองเห็นของสัตว์มีกระดูกสันหลัง วิตามินดีช่วยป้องกันโรคกระดูกอ่อน วิตามินอีช่วยไม่ให้ลิปิดที่ไม่อิ่มตัวถูกออกซิไดส์ และวิตามินเคซึ่งช่วยในการแข็งตัวของเลือด สำหรับสถานที่หนึ่งที่จะพบลิปิดอยู่มากก็คือเยื่อเซลล์ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นลิปิดสองชั้นที่หันเอาด้านโพลาร์ออกข้าง

นอก หันด้านเนื้อโพลาร์เข้าหากัน และระหว่างชั้นทั้งสองนั้นจะมีโปรตีนสอดแทรกอยู่ หรืออาจแค่เกาะอยู่ที่ผิวหน้าก็ได้ รูปแบบนี้เรียกว่า fluid mosaic model

คำถามท้ายบท

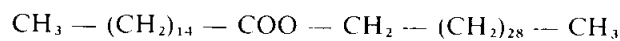
- จงจับคู่ส่วนประกอบในคอลัมน์ซ้ายเข้ากับประเภทของลิปิดในคอลัมน์ขวา
 - กลีเซอรอล
 - โคลิน
 - ไอโซพรีน
 - fatty alcohol
 - สควอลีน
 - ซีผึ้ง
 - สฟิงโกไมอีลิน
 - ไขมัน
- เมื่อให้สารประกอบ X เกิดปฏิกิริยา saponification จะได้กลีเซอรอล กรดลอริก กรดสเตียริก และกรดโอเลอิก จงเขียนโครงสร้างที่เป็นไปได้ทั้งหมดของสารประกอบ X (รวมทั้งอีแนนทิโอเมอร์ด้วย)
- จงบอกจำนวนหน่วยของกรดไขมันที่สามารถทำพันธะเอสเทอร์กับ 1 หน่วยของสารต่อไปนี้
 - กลีเซอรอล
 - กลีเซอรอล - 3 - ฟอสเฟต
 - สฟิงโกซีน
 - fatty alcohol
- กรดสเตียริก และกรดโอเลอิกเหมือนกันและต่างกันอย่างไร และจากความแตกต่างกันนั้นจะมีผลอย่างไรต่อจุดหลอมเหลวของกรดไขมันทั้งสอง
- จงเขียนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์เชิงเดี่ยวและไตรกลีเซอไรด์ผสม
- สารตัวอย่างของน้ำมันหมู่น้ำมันข้าวโพดถูกนำมาย่อยสลายและหาส่วนประกอบที่เป็นกรดไขมัน ปรากฏว่าส่วนประกอบของสารตัวอย่างหนึ่ง เป็นกรดพาล์มิติก 30%, กรดสเตียริก 25%, กรดโอเลอิก 40% และกรดอื่น ๆ อีกเล็กน้อย และส่วนประกอบของอีกสารตัวอย่าง เป็นกรดพาล์มิติก 10%, กรดโอเลอิก 30%, กรดลิโนเลอิก 55% และกรดอื่น ๆ อีกเล็กน้อย จงบอกว่าคุณคิดว่าส่วนประกอบใดเป็นของน้ำมันข้าวโพด และอธิบายด้วยว่าทำไมจึงเลือกคำตอบนั้น
- กรดน้ำดีทำหน้าที่เป็นดีเทอร์เจนต์ช่วยกระจายไขมันที่รวมตัวกันอยู่ที่ลำไส้ส่วนบน ซึ่งขบวนการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการย่อยไขมัน จงอธิบายว่ากรดน้ำดีทำงานเป็นดีเทอร์เจนต์ได้อย่างไรโดยดูจากโครงสร้างของกรดน้ำดีในหัวข้อที่ 6.4.2
- จงหาจำนวนมิลลิลิตรของ 1 M KOH ที่ต้องใช้ในการ saponify ไตรพาล์มิติน 100 กรัม
- เยื่อเซลล์ประกอบด้วยโปรตีนประมาณ 60% และฟอสโฟกลีเซอไรด์ประมาณ 40% โดยน้ำหนัก จงหาจำนวนโมเลกุลของโปรตีน และฟอสโฟลิปิดในเยื่อเซลล์ 100 กรัม ถ้าโปรตีนมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 50,000 และลิปิดมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 750

10. ลิพิดชนิดหนึ่งคือคาร์ดิโอไลปิน ถูกสกัดออกมาได้เป็นครั้งแรกจากกล้ามเนื้อหัวใจมีสูตรโครงสร้างดังนี้



ถ้านำคาร์ดิโอไลปินไปย่อยสลายในสารละลายต่าง จงเขียนโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ทุกชนิดที่จะเกิดขึ้นในการย่อยสลายนี้

11. จงเขียนโครงสร้างของซีรีโบรไซด์ที่มีส่วนกรดไขมันเป็นกรดสเตียริก และส่วนน้ำตาลเป็นกลูโคส
12. ขี้ผึ้งของผึ้งชนิดหนึ่ง คือ myricyl palmitate อันมีสูตรเป็น



จงเขียนสูตรโครงสร้างของกรดไขมัน และ fatty alcohol ที่เป็นส่วนประกอบของขี้ผึ้งชนิดนี้

13. ขี้ผึ้ง spermaceti ซึ่งได้จากส่วนหัวของปลาวาฬ sperm whale นั้น ในสมัยก่อนได้เป็นที่นิยมใช้ในการทำเครื่องสำอาง สบู่ และเทียนไขกันอย่างแพร่หลาย spermaceti นี้ เป็นเอสเทอร์ของกรดพัลมิติก และ cetyl alcohol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$ จงเขียนโครงสร้างของ spermaceti
14. เมื่อสกัดโปรตีนออกมาจากเยื่อเซลล์แล้วนำมาศึกษา พบว่า peripheral proteins จะละลายน้ำ ส่วน integral proteins จะไม่ละลายน้ำ จากการค้นพบนี้จะสามารถสรุปโครงสร้างของโปรตีนทั้งสองชนิดได้อย่างไรบ้าง

