

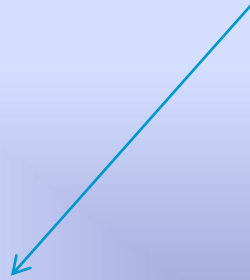
Podział lipidów

Lipidy proste

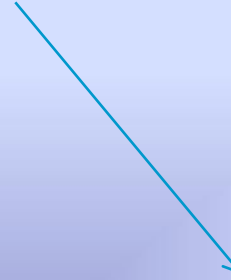
Lipidy złożone

Prekursory i pochodne lipidów

Lipidy



ulegające hydrolizie (zmydlające się):



nie ulegające hydrolizie:

Kwasy tłuszczowe nasycone $C_nH_{2n+1}COOH$

Nazwa kwasu		Wzór sumaryczny	
zwyczajowa	systematyczna		
masłowy	<i>butanowy</i>	C_3H_7COOH	
kapronowy	<i>heksanowy</i>	$C_5H_{11}COOH$	
kaprylowy	<i>oktanowy</i>	$C_7H_{15}COOH$	
laurynowy	<i>dodekanowy</i>	$C_{11}H_{23}COOH$	
mirystynowy	<i>tetradekanowy</i>	$C_{13}H_{27}COOH$	
palmitynowy	<i>heksadekanowy</i>	$C_{15}H_{31}COOH$	
stearynowy	<i>oktadekanowy</i>	$C_{17}H_{35}COOH$	
arachidowy	<i>eikozanowy</i>	$C_{19}H_{39}COOH$	
lignocerowy	<i>tetrakosanowy</i>	$C_{23}H_{47}COOH$	
cerotynowy	<i>heksakozanowy</i>	$C_{25}H_{51}COOH$	

Kwasy tłuszczowe nienasycone (naturalne)

Nazwa kwasu		Wzór sumaryczny	Wzór skrócony, pozycja wiązania podwójnego
zwyczajowa	systematyczna		
oleinowy	<i>oktadekenian</i>	$C_{17}H_{33}COOH$	
erukowy	<i>dokozenian</i>	$C_{21}H_{41}COOH$	
nerwonowy	<i>tetrakozenian</i>	$C_{23}H_{45}COOH$	
palmitooleinowy	<i>heksadekenian</i>	$C_{15}H_{29}COOH$	
linolowy	<i>oktadekadienian</i>	$C_{17}H_{31}COOH$	
linolenowy (α -linolenowy)	<i>oktadekatrienian</i>	$C_{17}H_{29}COOH$	
γ -linolenowy	<i>oktadekatrienian</i>	$C_{17}H_{29}COOH$	
arachidonowy	<i>eikozatetraenian</i>	$C_{19}H_{31}COOH$	

Niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT, EFA)

➤ to wielonienasycone kwasy tłuszczowe wykorzystywane do syntezy innych związków koniecznych do prawidłowego funkcjonowania organizmu ssaków. NNKT nie są syntetyzowane przez organizm ssaków i muszą być dostarczane z pożywieniem



NNKT

Kwasy omega 3 (n-3)

Zawierają przynajmniej 2 wiązania podwójne, przy czym jedno przy C3, licząc od grupy $-CH_3$.

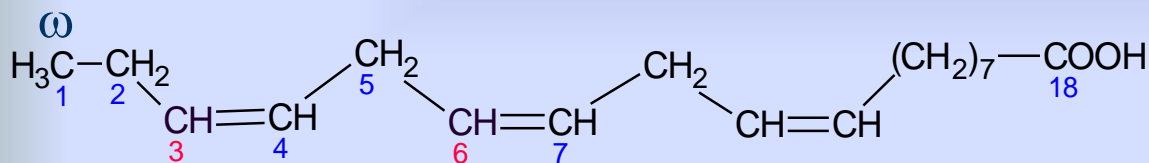
(obecne w oleju rzepakowym i lnianym)

Kwasy omega 6 (n-6)

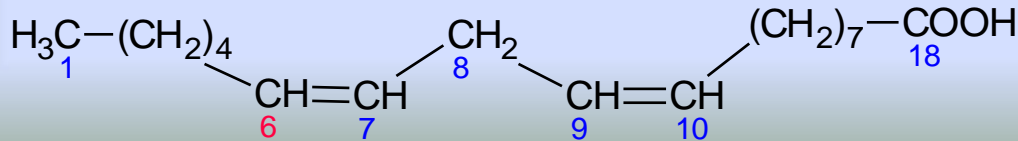
Zawierają przynajmniej 2 wiązania podwójne, przy czym jedno przy C6, licząc od grupy $-CH_3$. Są aktywniejsze od kwasów omega 3.

(obecne w oleju słonecznikowym)

Podstawowe NNKT



α-linolenowy, 18:3 (9,12,15)



linolowy, 18:2 (9,12)

Niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT, EFA)

Prolongacja i oksydacyjna desaturacja długocząłuchowych kwasów tłuszczowych (NNKT)



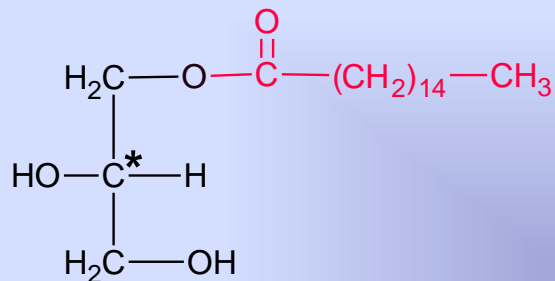
Niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT, EFA)

- **NNKT służą m.in.** jako substraty do syntezy lipidowych składników błon komórkowych, prostaglandyn i innych ważnych biolegulatorów typu eikozanoidów, stymulują uwalnianie insuliny, obniżają poziom cholesterolu oraz stężenie LDL i VLDL (lipoprotein o małej i bardzo małej gęstości)
- w prawidłowej diecie stosunek kwasów **n-6** do **n-3** powinien wynosić **4:1**
- **niedobór NNKT** w ustroju powoduje nadmierne łuszczenie się naskórka, utrudnioną regenerację tkanek, zwiększoną utratę wody, dolegliwości układu krążenia, obniżoną odporność na infekcje, a także niedorozwój płodu
- **kwasy omega-9** to jednonienasycone kwasy tłuszczowe. Największą zawartością tych kwasów cechuje się oliwa z oliwek. Najtrudniej spośród olejów roślinnych ulega utlenieniu.

Tłuszcze (acyloglicerole, glicerydy)

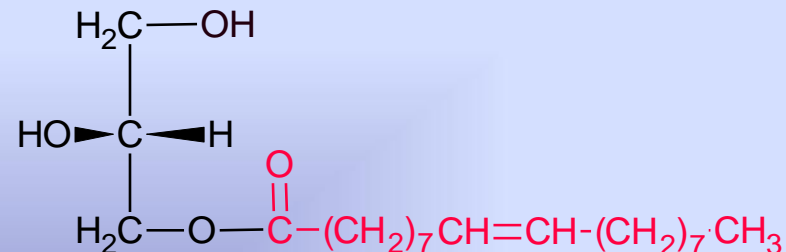
SN-ang.
stereospecific
numbering

➤ **Monoacyloglicerole (MAG, monoglicerydy) i Diacyloglicerole (DAG, diglicerydy)** – niepełne glicerydy



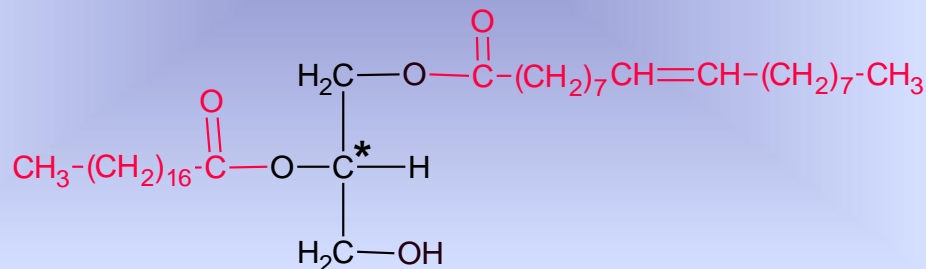
***sn*-1-palmitoiloglicerol**

(α -palmitoiloglicerol)



***sn*-3-oleinoiloglicerol**

(α' -oleinoiloglicerol)

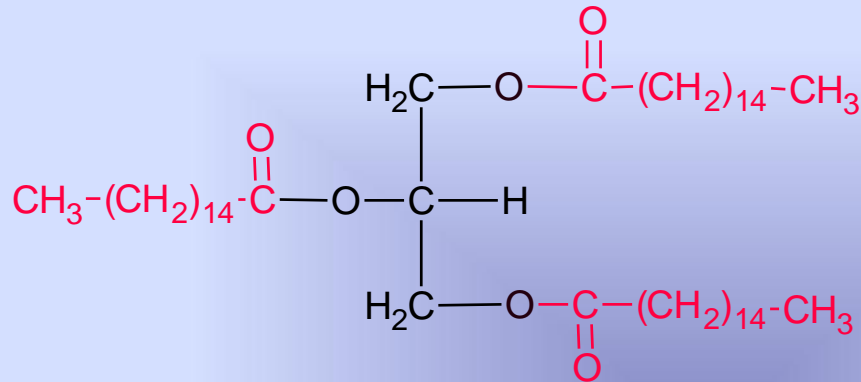


***sn*-1-oleinoilo-2-stearoiloglicerol**

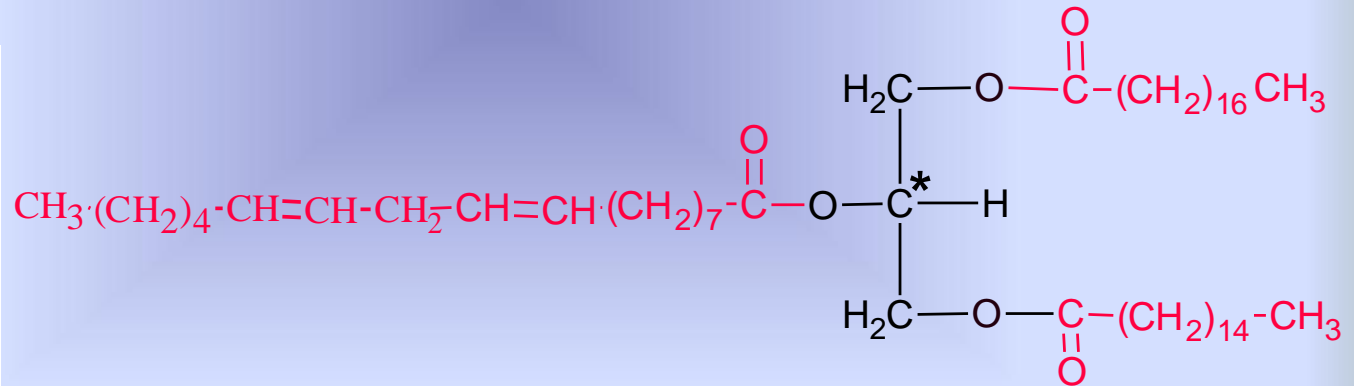
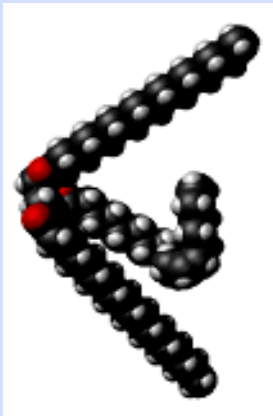
MAG występują głównie w postaci pochodnych *sn*-1 (I. grupy OH są reaktywniejsze niż grupy II.); *sn*-2 acyloglicerole łatwo izomeryzują do pochodnych *sn*-1.

Tłuszcze (acyloglicerole, glicerydy)- c.d.

➤ Triacyloglicerole (TAG, triglicerydy) – tłuszcze właściwe



tripalmitoiloglicerol
(tripalmitynian gliceryny,
gliceryd tripalmitynowy)
(tłuszcz prosty)

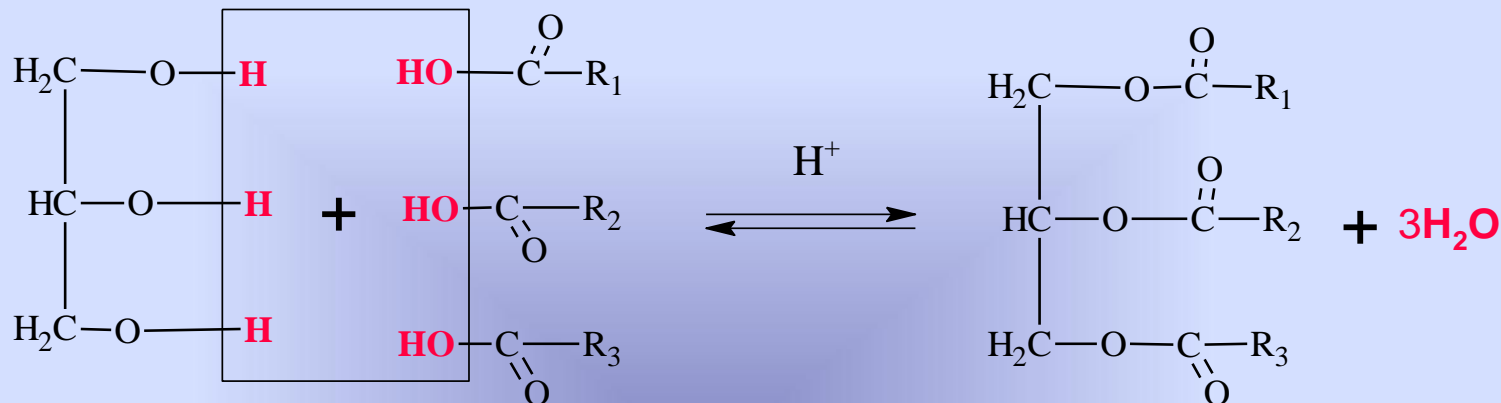


***sn*-1- stearoilo -2- linoleoilo -3-palmitoiloglicerol**

(tłuszcz mieszany)

Otrzymywanie tłuszczów

➤ w reakcji estryfikacji



glicerol

kwasy tłuszczowe

cząsteczka tłuszczu (trigliceryd)

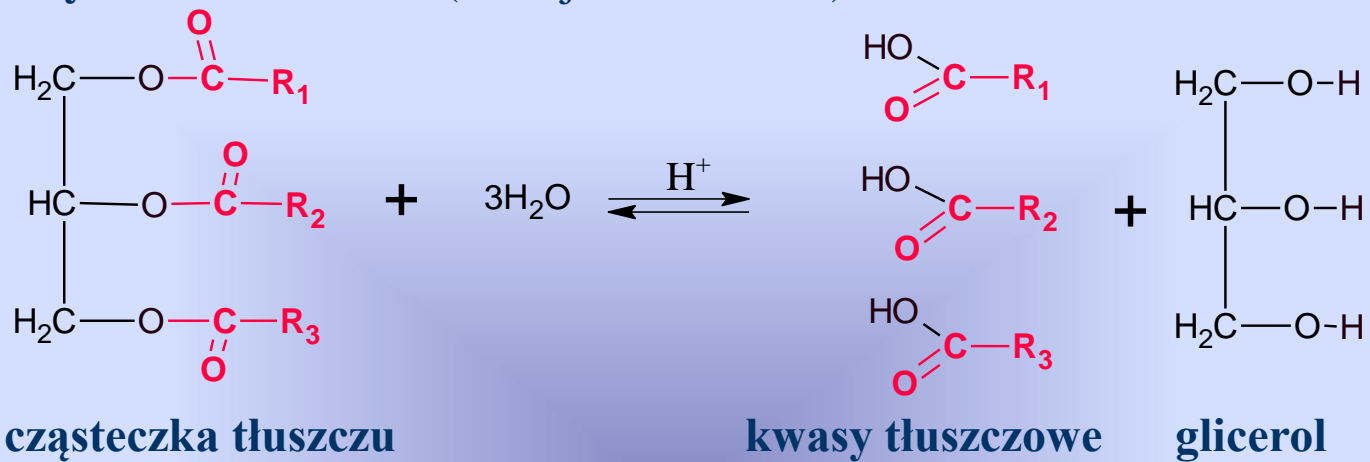
(R₁, R₂, R₃- łańcuchy kwasów)

➤ z nasion lub miąższu owoców roślin oleistych przez tłoczenie, odwirowanie, ekstrakcję lub kombinację tych procesów (tak otrzymuje się tłuszcze roślinne)

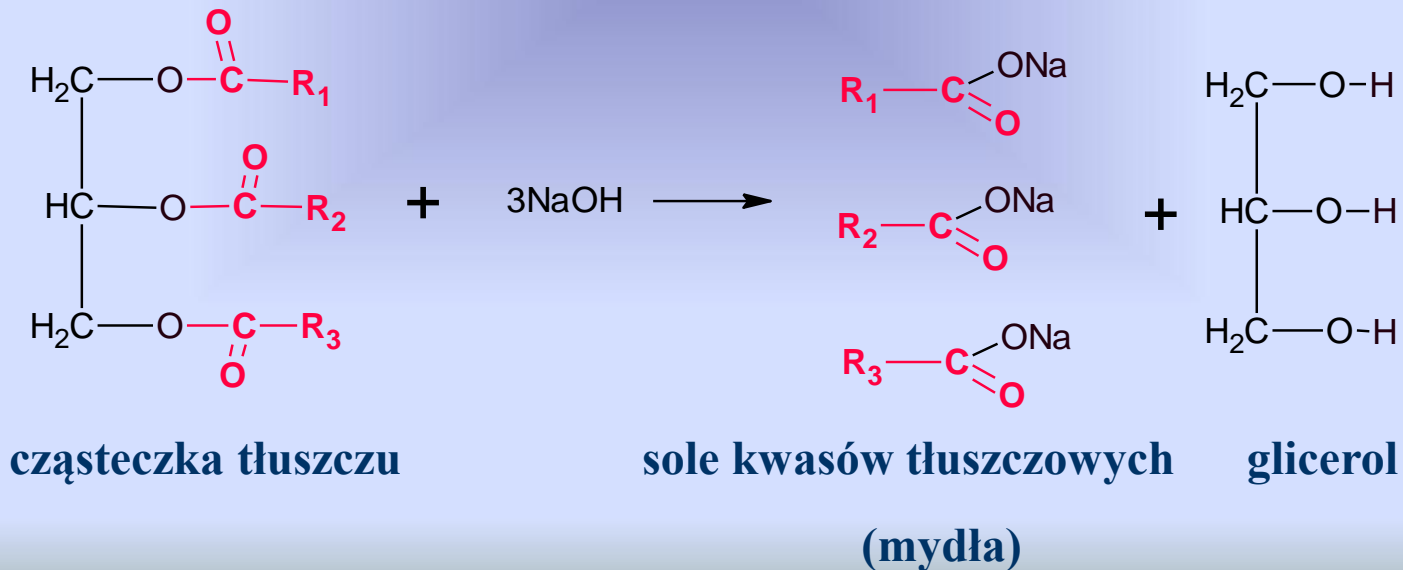
➤ z tkanek zwierzęcych przez wytapianie, działanie pary wodnej (wytapianie na mokro), tłoczenie lub ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi (otrzymywanie tłuszczów zwierzęcych)

Właściwości tłuszczów

➤ hydroliza kwasowa (reakcja odwracalna)



➤ hydroliza zasadowa (reakcja nieodwracalna)

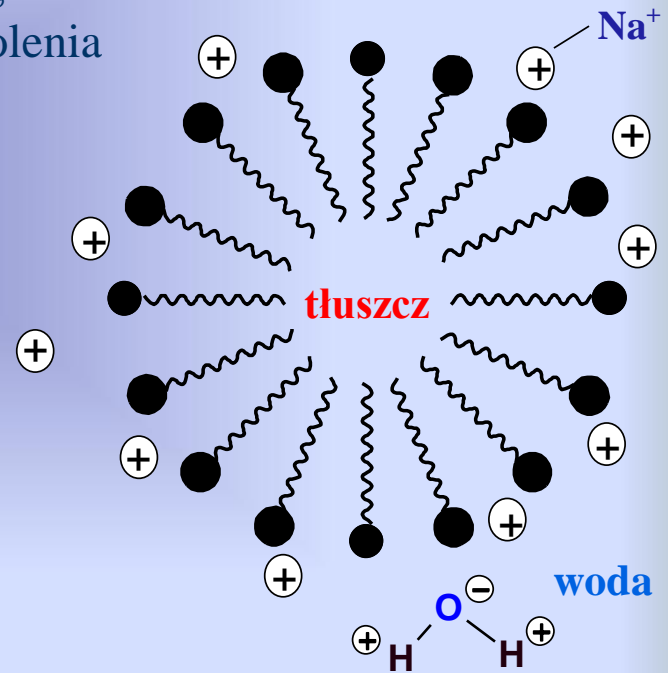
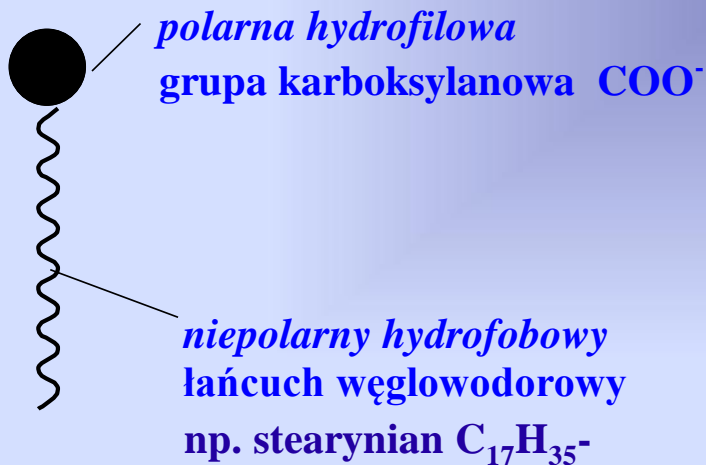


Mydła

twarde
-sodowe
np. mydła toaletowe
 $C_{17}H_{35}COO\cdot Na^+$

nierozpuszczalne w wodzie
-sole barowe, magnezowe, wapniowe
 $(C_{15}H_{31}COO)_2Ba$

miękkie
-potasowe, tzw. szare mydło
np. mydła w płynie,
szampony, kremy do golenia
 $C_{17}H_{33}COO\cdot K^+$



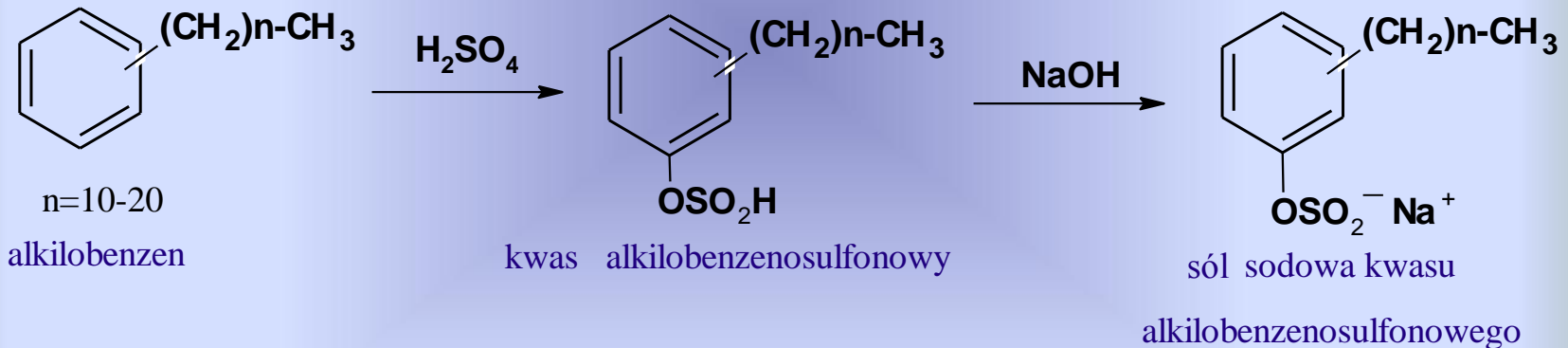
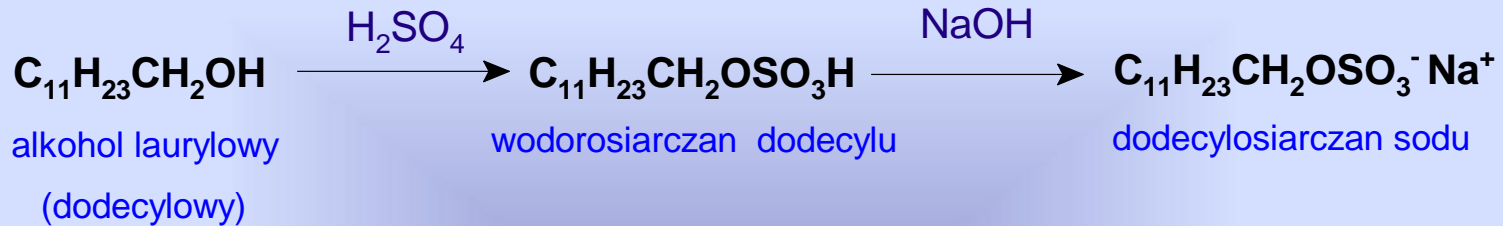
Amfipatyczna struktura cząsteczki mydła

Roztwór mydła w wodzie
- *micella*

(emulsja typu **o/w**)

Mydła i detergenty

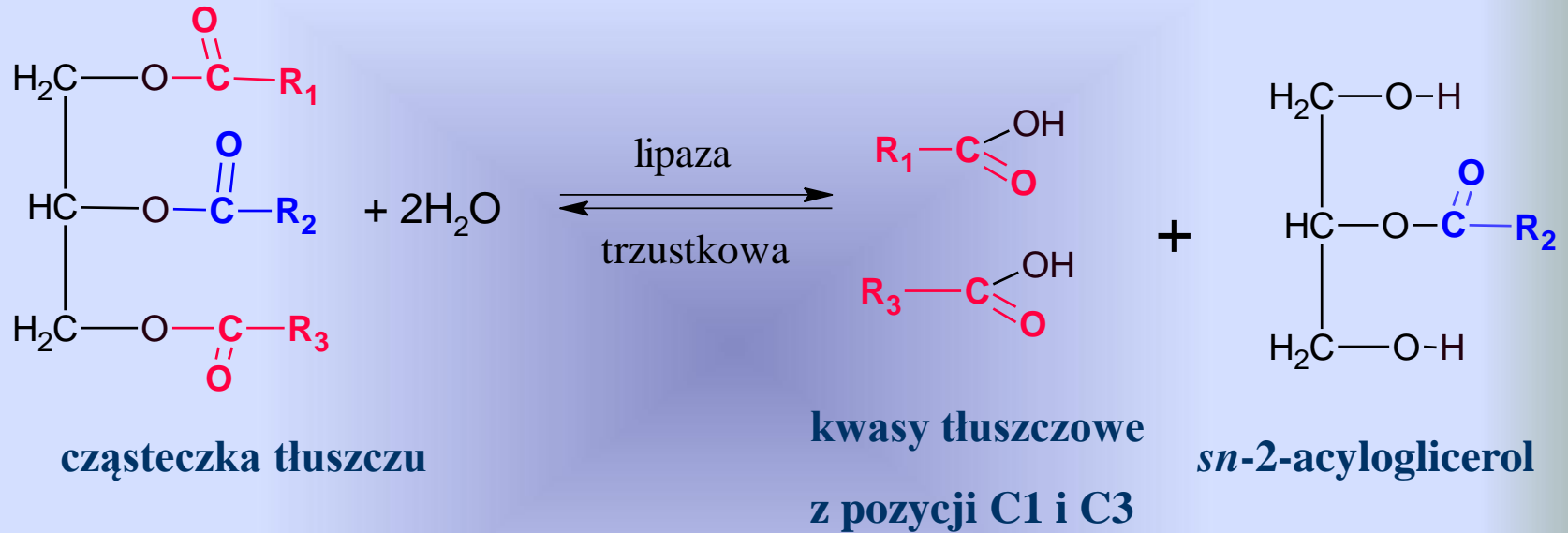
➤ Otrzymywanie detergentów



- detergenty, w przeciwieństwie do mydeł, są niewrażliwe na twardość wody, tzn. ich sole barowe czy magnezowe są rozpuszczalne w wodzie
- kwasy żółciowe i fosfolipidy też posiadają właściwości powierzchniowo czynne

Właściwości tłuszczów – c.d.

➤ **hydroliza enzymatyczna** (reakcja odwracalna, środowisko wodno-organiczne)



Dłuższe działanie lipazy (powyżej 5 minut) powoduje pojawienie się w produktach hydrolizy wolnego glicerolu.

Lipaza trzustkowa – enzym stereospecyficzny

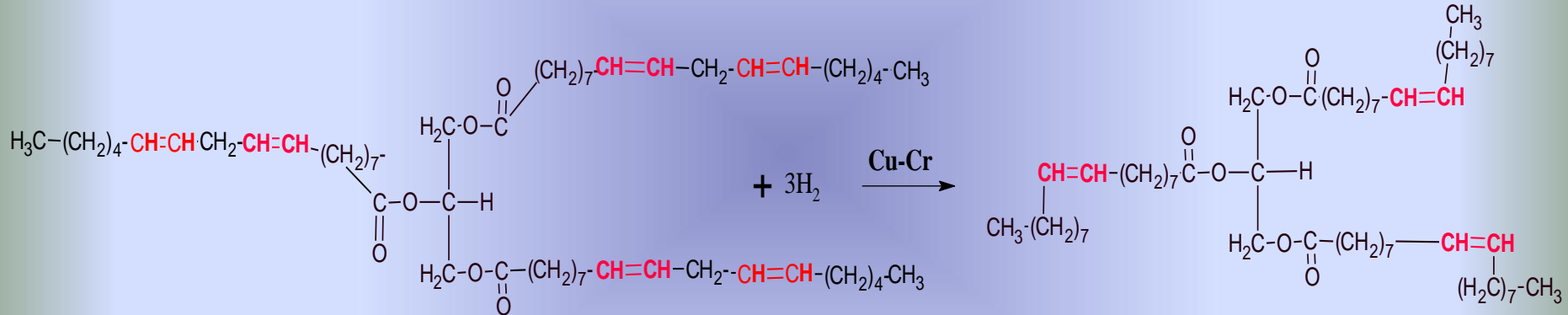
Fosfolipaza A – enzym niespecyficzny

Właściwości tłuszczów – c.d.

Modyfikacje poprawiające przydatność konsumpcyjną tłuszczów naturalnych

➤ uwodornienie (utwardzanie)

-ma na celu zwiększenie stabilności oksydacyjnej tłuszczów i dostosowanie konsystencji tłuszczów do gustów konsumentów



trilinoloiloglicerol

trioleinoiloglicerol

Szybkość reakcji zależy od struktury nienasyconych kwasów tłuszczowych i od ich położenia (najszybciej ulegają wysyceniu trieny w pozycjach skrajnych *sn-1* i *sn-3*)

Właściwości tłuszczów – c.d.

Niekorzystne reakcje towarzyszące uwodornieniu katalitycznemu

- izomeryzacja *cis* / *trans* (ustala się równowaga *cis* /*trans* w stosunku 1:2, przy czym izomery *trans* są trwalsze). Obecność izomerów *trans* powoduje podwyższenie temperatury topnienia tłuszczu
- tworzenie sprzężonego układu wiązań podwójnych
- zmiana położenia wiązań podwójnych

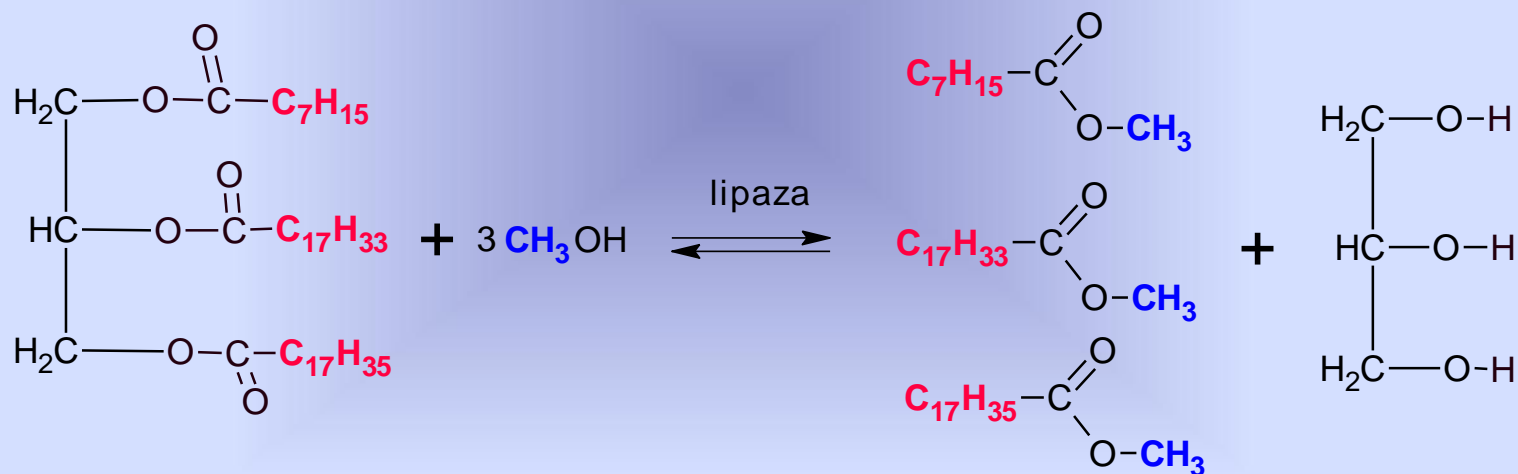
Właściwości tłuszczów – c.d.

Modyfikacje poprawiające przydatność konsumpcyjną tłuszczów naturalnych

➤ transestryfikacja (przeestryfikowanie)

1. alkoholiza (*metanoliza*)

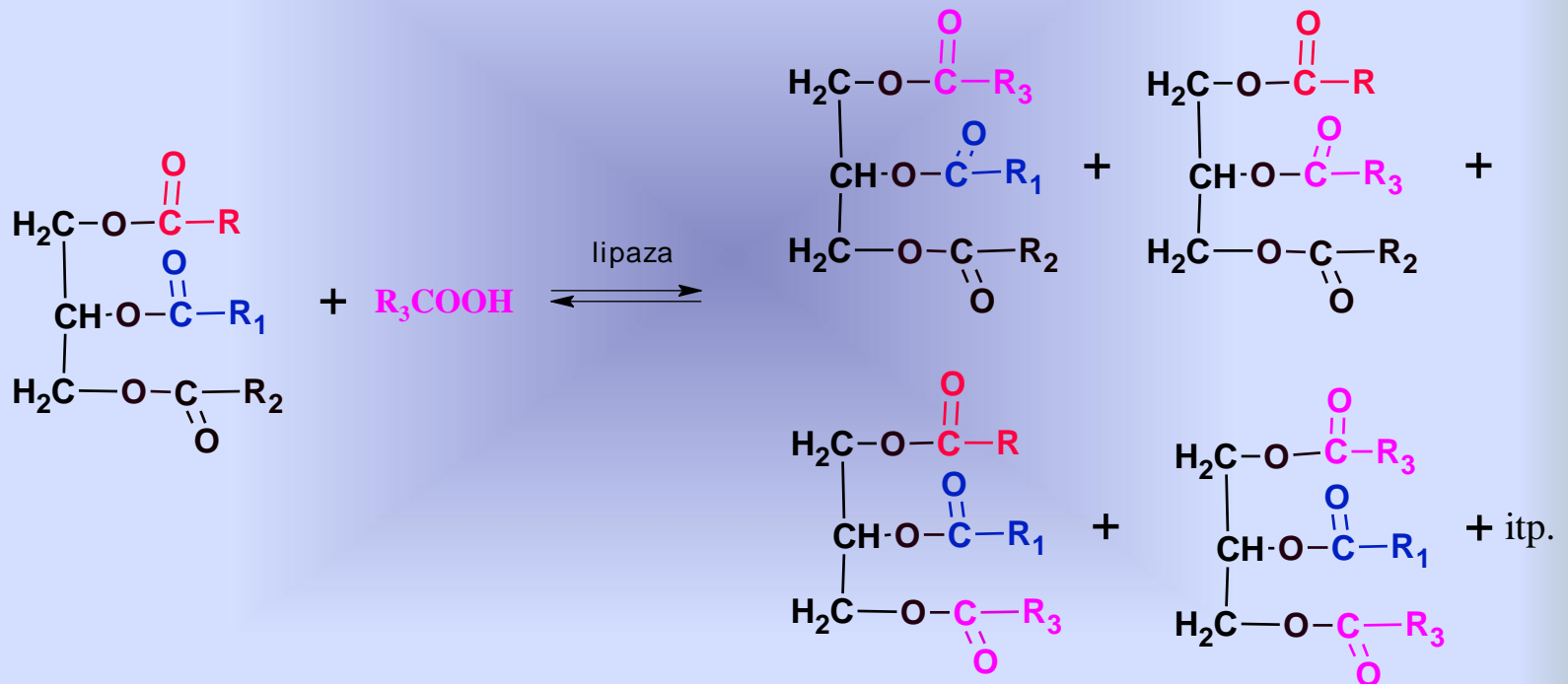
-następuje wymiana reszty alkoholowej w wyniku działania alkoholu na ester



Właściwości tłuszczów – c.d.

2. acydoliza

-dochodzi do wymiany reszt acylowych w wyniku działania kwasu karboksylowego na cząsteczki tłuszczu

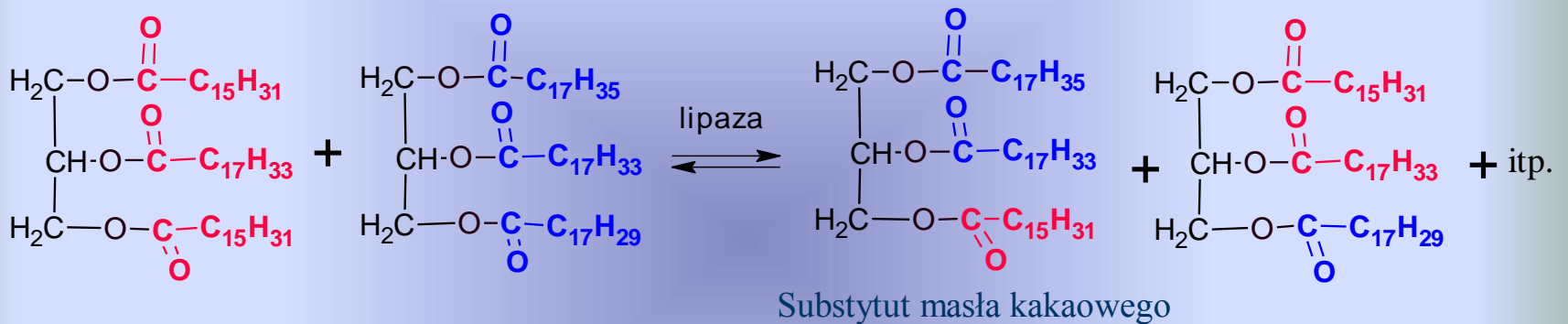


Zródło triacylogliceroli do mieszanek mlecznych.

Właściwości tłuszczów – c.d.

3. transestryfikacja właściwa (najczęściej transestryfikacja kierowana)

-dochodzi do wzajemnej wymiany reszt acylowych w wyniku reakcji dwóch lub więcej estrów



Podczas transestryfikacji nie powstają izomery *trans*; uboczne produkty to MAG i WKT.

Jest źródłem **tłuszczów strukturyzowanych**.

Właściwości tłuszczów – c.d.

➤ jełczenie

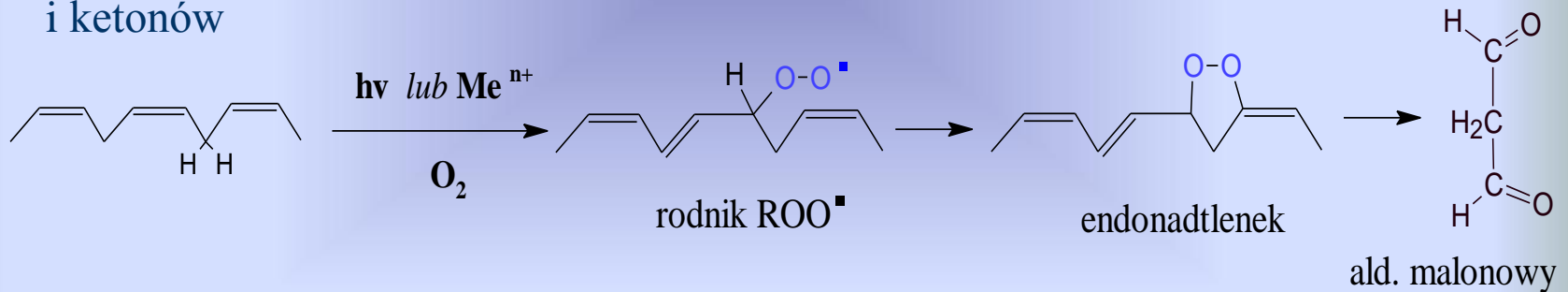
- rozpad tłuszczów i olejów jadalnych pod wpływem *światła, powietrza, wilgoci, jonów metali, a także enzymów lub bakterii.*

Główne procesy zachodzące podczas jełczenia to:

➤ rozpad tłuszczów na MAG i DAG; hydroliza do WKT i glicerolu

Niższe kwasy tłuszczowe (np. kwas masłowy), podobnie jak aldehydy i ketony, nadają częściowo zhydrolizowanym tłuszczom nieprzyjemny smak i zapach.

➤ **peroksydacja (autooksydacja)** polinienasyconych kwasów tłuszczowych – jest źródłem wolnych rodników, które rozpadają się z wytworzeniem aldehydów i ketonów



Peroksydacja lipidów powoduje także uszkodzenia tkanek *in vivo*, które są przyczyną stanów zapalnych, nowotworów, miażdżycy, starzenia się itp..

➤ **polimeryzacja wiązań podwójnych, powstawanie akroleiny** $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$

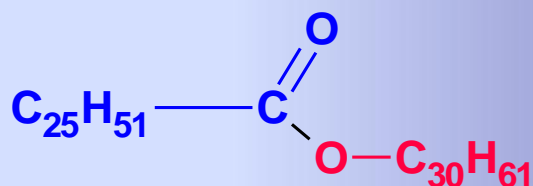
Woski

- to estry wyższych kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi jednowodorotlenowych (*woski prawdziwe*) lub pierścieniowych steroli (*estry cholesterolu*)

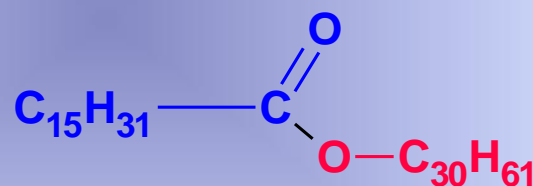
➤ Kwasy i alkohole występujące w woskach mają zwykle parzystą liczbę atomów węgla, zazwyczaj od 24 do 36.

➤ Łańcuch alifatyczny zarówno w kwasach jak i alkoholach jest nierozgałęziony, a grupa OH alkoholi zajmuje najczęściej pozycję pierwszorzędową.

Wosk pszczeli – jest wytwarzany przez gruczoły odwłokowe pszczół robotnic



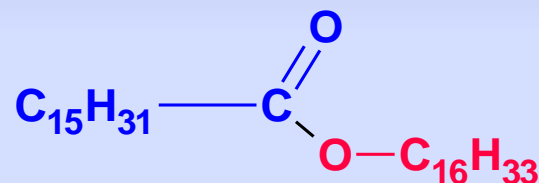
cerotynian 1-triakontonylu



palmitynian 1-triakontonylu

◀ główne składniki wosku pszczelego

Olbrot - wosk wytwarzany przez wieloryby, w tym kaszaloty, gromadzony jest w czaszce tych zwierząt



palmitynian cetylu

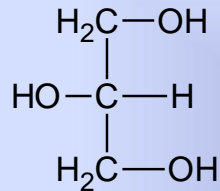
◀ główny składnik olbrotu

Lanolina - substancja pokrywająca wełnę owczą. Zawiera estry cholesterolu.

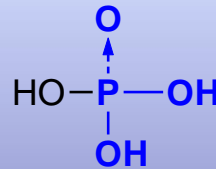
Fosfolipidy

➤ glicerofosfolipidy

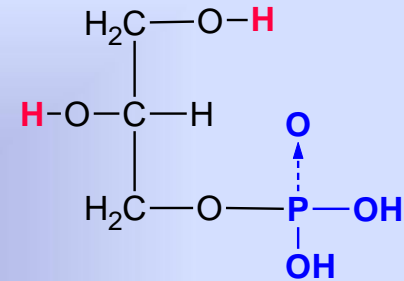
- pochodzą od kwasu glicerofosforowego



Glicerol

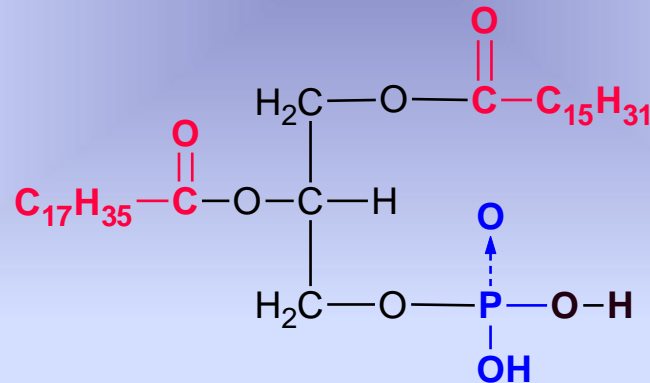


Kwas ortofosforowy



Kwas glicerofosforowy

Fosforan *sn*-3-glicerolu

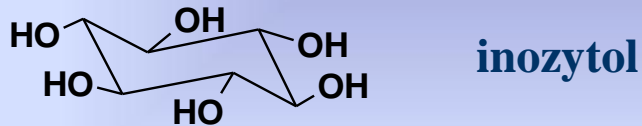
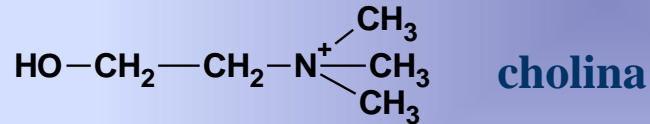
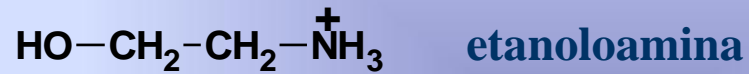
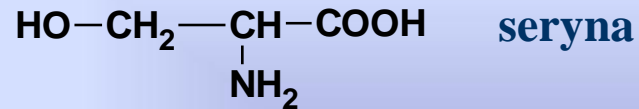


Kwas fosfatydowy

***sn*-1-palmitoilo-2-stearoilo-3-fosforan**

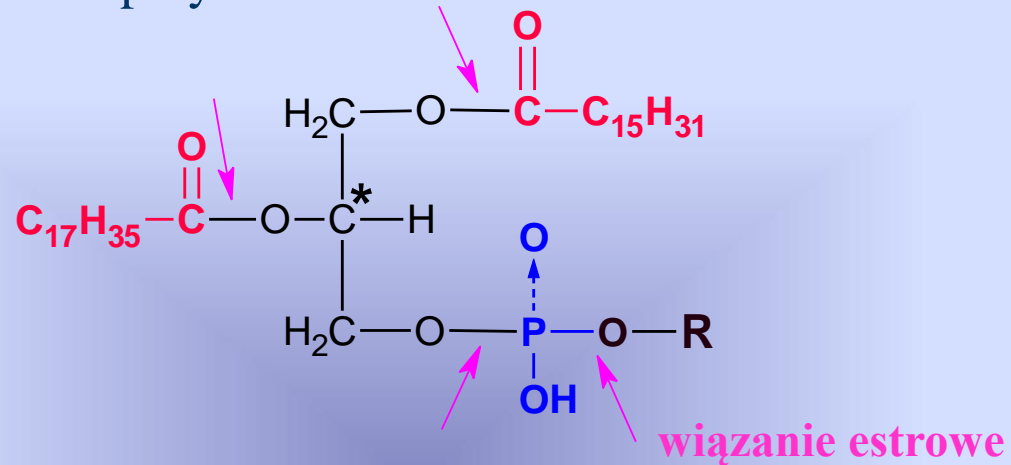
Fosfolipidy

➤ hydroksyzwiązki obecne w fosfolipidach

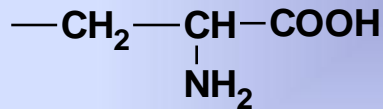


Fosfolipidy – c.d.

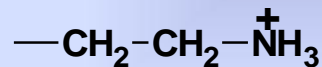
➤ glicerofosfolipidy



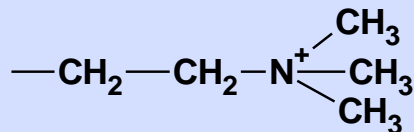
Glicerofosfolipidy zależnie od reszty R:



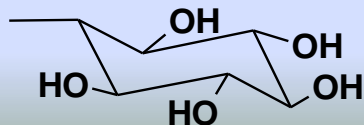
Fosfatydyloseryna (kefalina)



Fosfatydyloetanoloamina (kefalina)



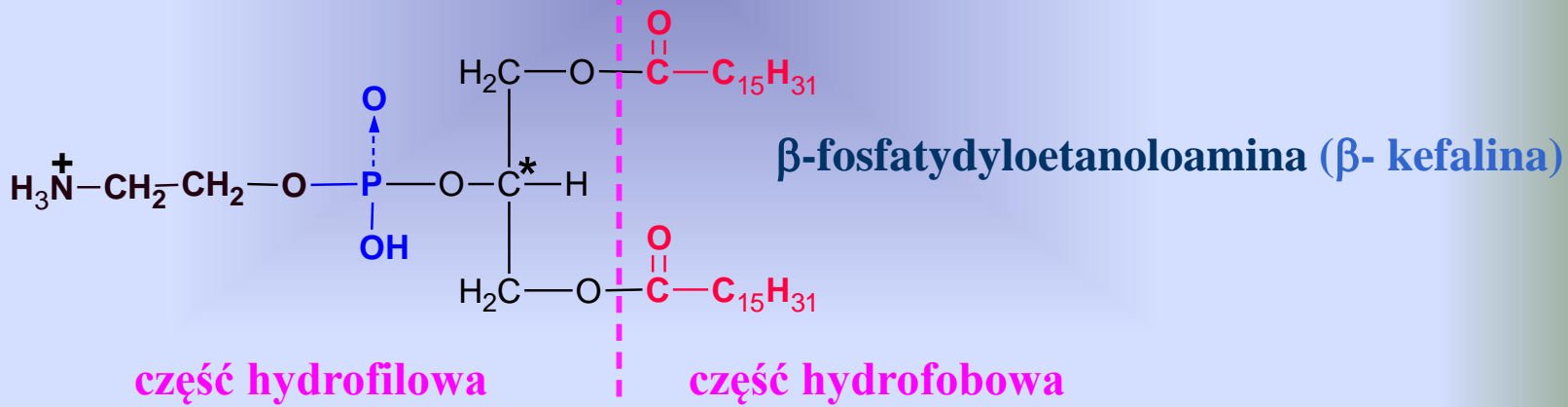
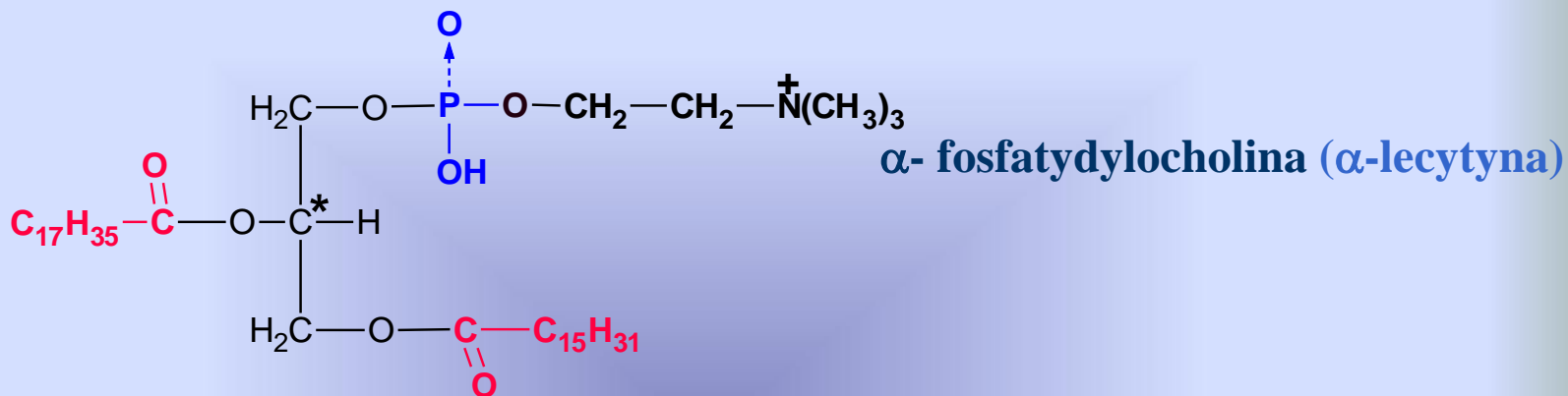
Fosfatydylocholina (lecytyna)



Fosfatydyloinozytol

Fosfolipidy – c.d.

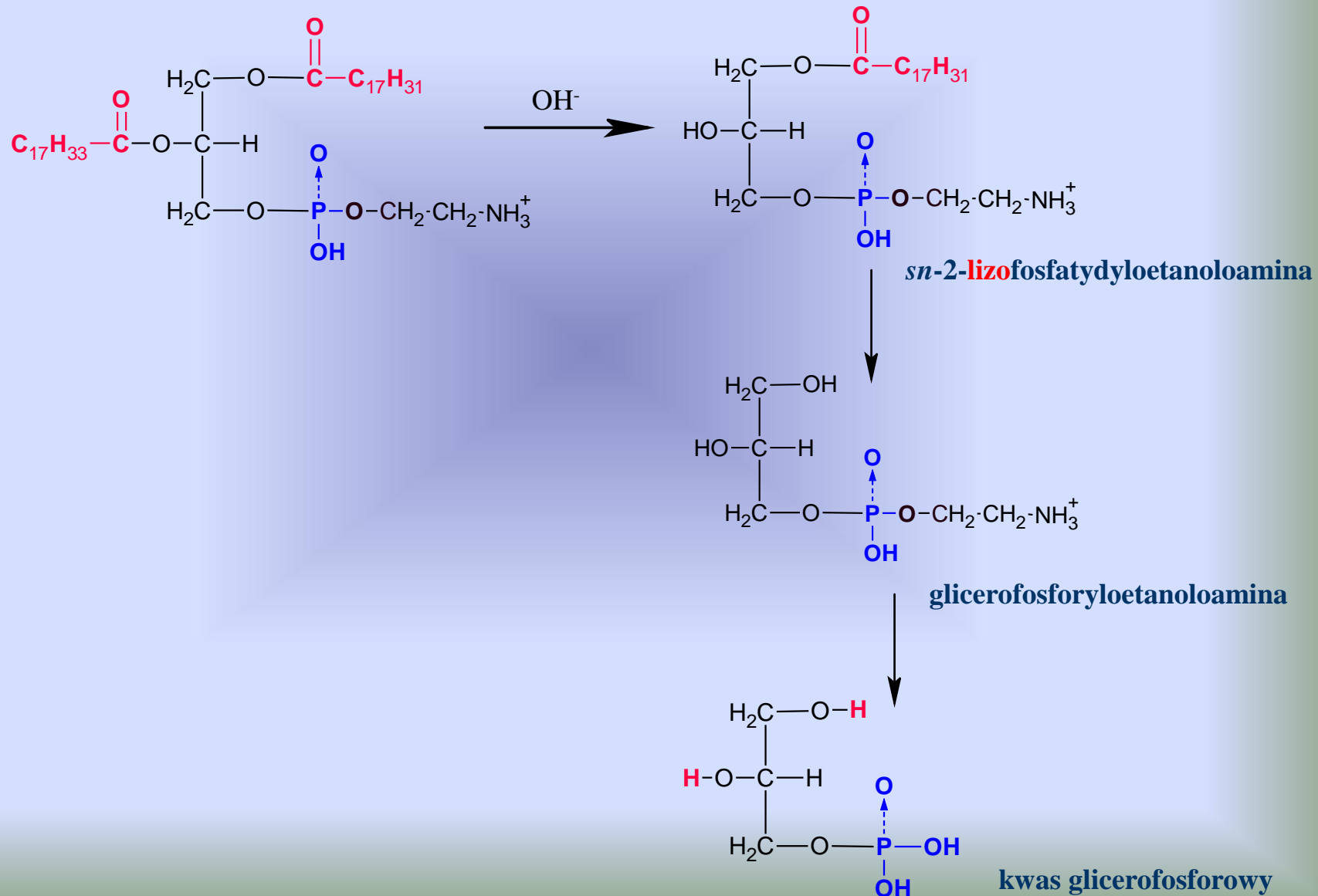
➤ glicerofosfolipidy



Występujące w przyrodzie glicerofosfolipidy są \mathbf{L} i α .

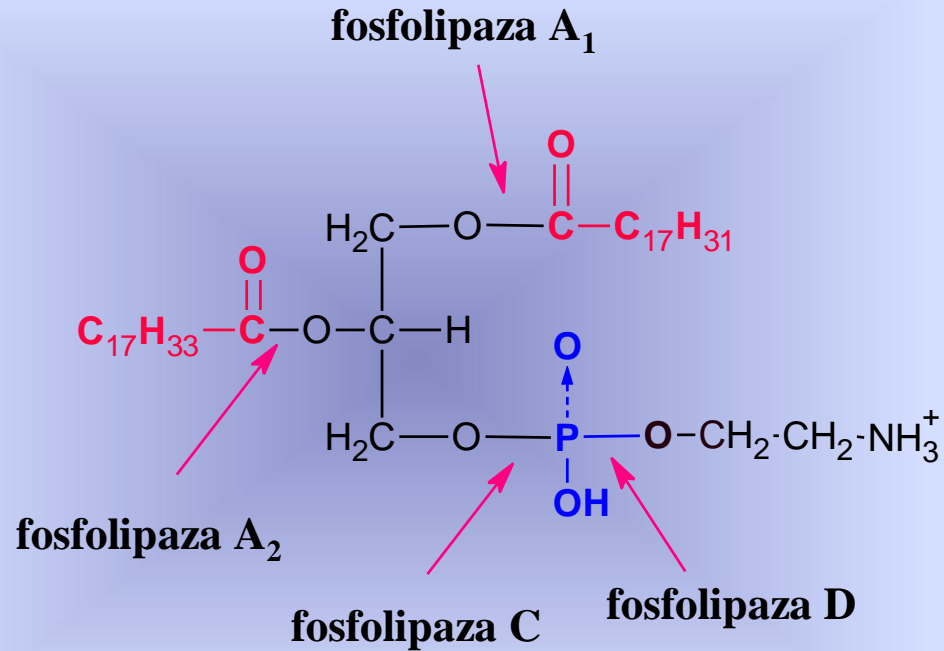
Hydroliza fosfolipidów

➤ w środowisku zasadowym



Hydroliza fosfolipidów

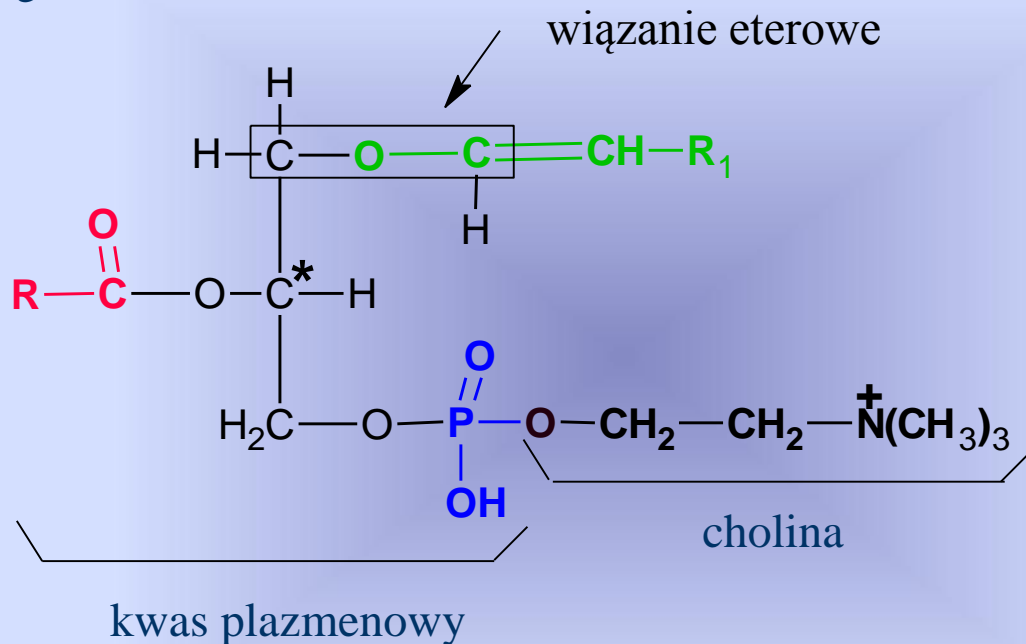
➤ w środowisku enzymatycznym pod wpływem regiospecyficznych fosfolipaz



Fosfolipidy – c.d.

➤ plazmalogeny (lipidy eterowe)

-stanowią 10% fosfolipidów mózgu i mięśni oraz do 40% fosfolipidów cholinowych mięśnia sercowego



R_1 – reszta alkilowa nienasyconego alkoholu (13 lub 15 at. C)

R – reszta alkilowa kwasu karboksylowego

Plazmalogen cholinowy (plazmenylocholina)

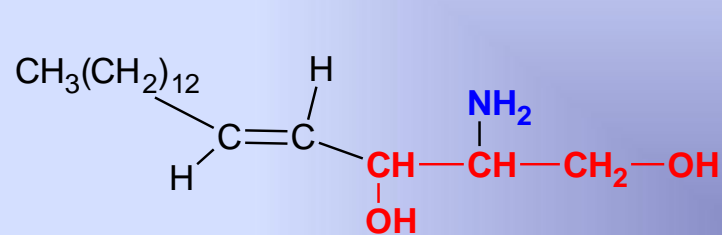
Cholina może być zastąpiona etanoloaminą.

Lipidy eterowe posiadają właściwości przeciwnowotworowe.

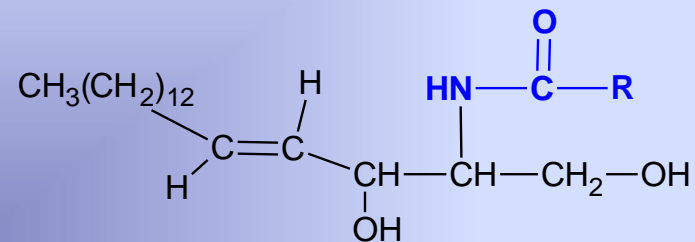
Fosfolipidy – c.d.

➤ sfingofosfolipidy świata zwierzęcego

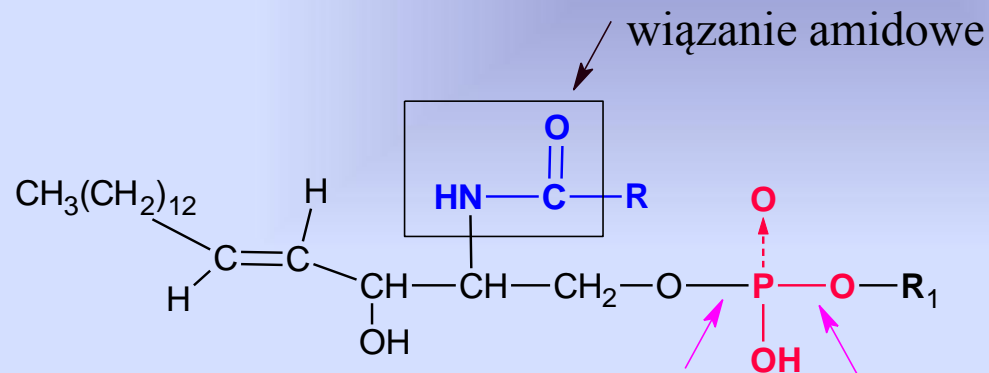
-to analogi glicerofosfolipidów zawierające aminoalkohol sfingozyne zamiast glicerolu. Tworzą tzw. *mielinę*, zewnętrzną osłonkę włókien nerwowych białej substancji mózgu.



Sfingozyna



Ceramid (N-acylosfingozyna)



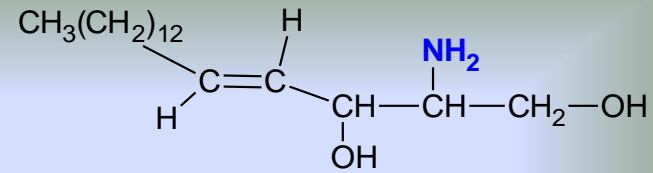
Sfingofosfolipid (sfingomielin)

wiązanie estrowe

R – reszta kwasu tłuszczowego
(lignocerowego 24:0
lub nerwonowego 24:1)

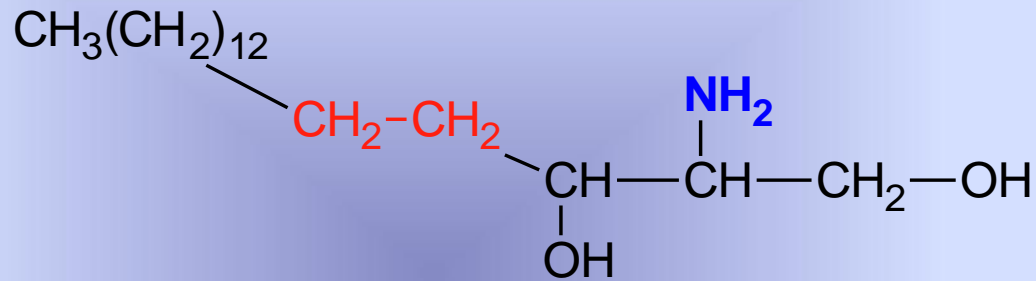
R₁ – reszta etanoloaminy,
seryny lub choliny

Fosfolipidy – c.d.

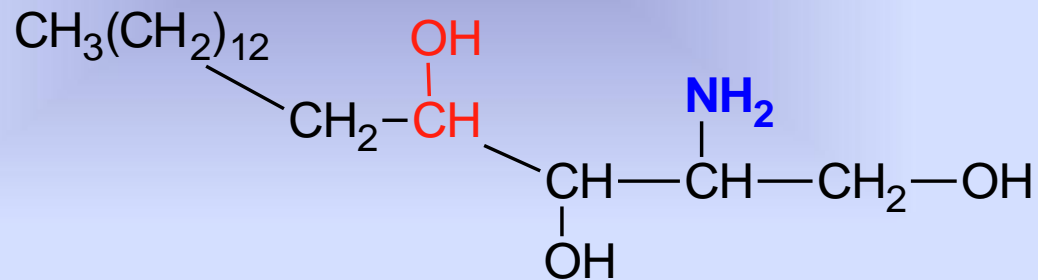


➤ **sfingofosfolipidy** w świecie roślinnym

Większe zróżnicowanie hydroksyamin:



Sfingamina
(Dihydrosfingozyzna)

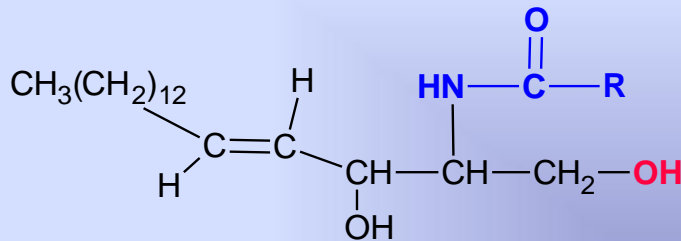


Fitosfingozyzna

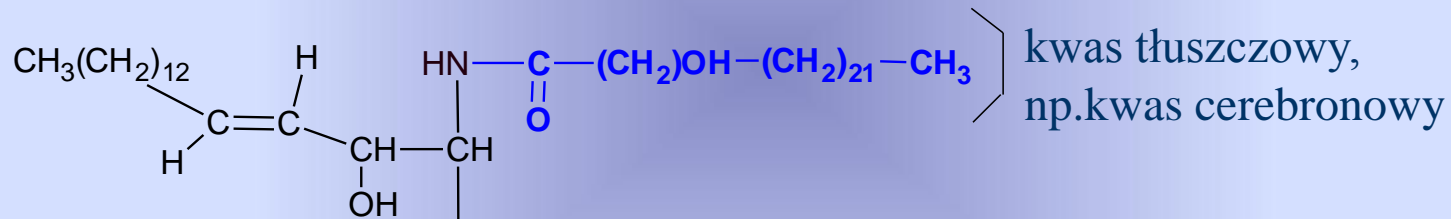
Glikosfingolipidy (glikolipidy)

➤ cerebrozydy

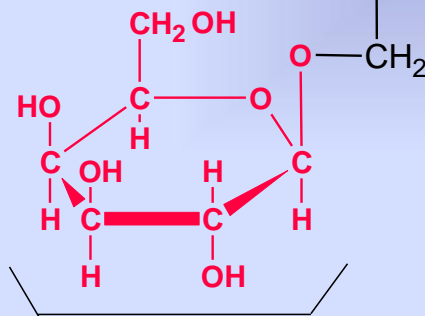
-występują głównie w mózgu, w zewnętrznej warstwie błony plazmatycznej



Ceramid (N-acylosfingozyzna)



kwas tłuszczowy,
np.kwas cerebronowy



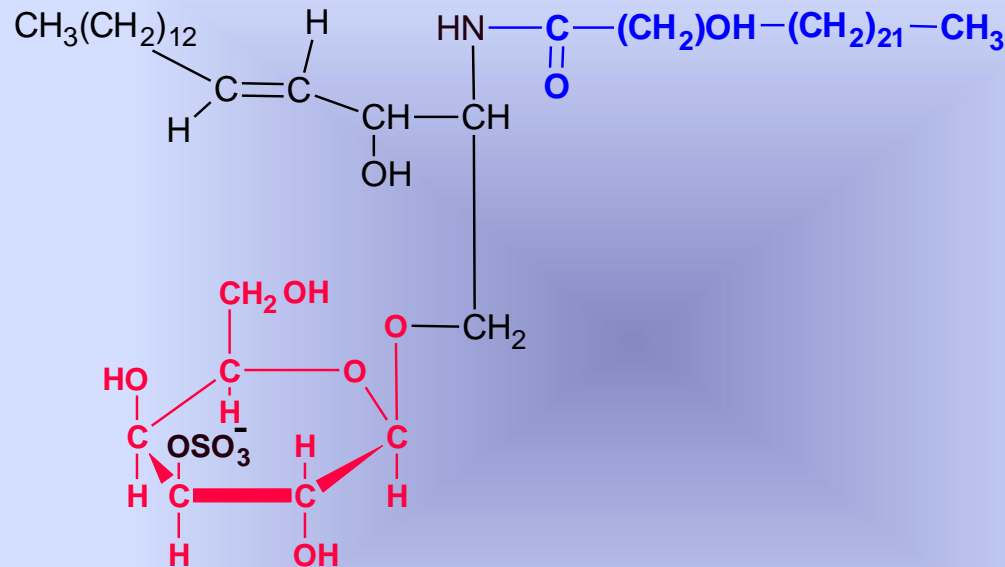
Galaktocerebrozyd (galaktozyloceramid)

reszta cukrowa (np.galaktoza)
lub łańcuch oligocukrowy

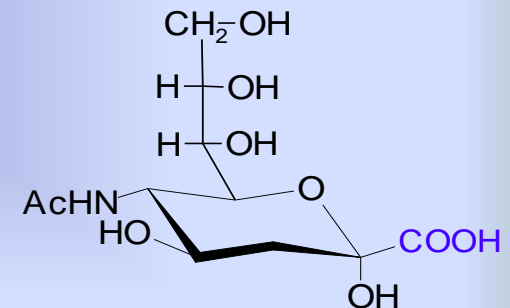
Glikosfingolipidy (glikolipidy)

➤ sulfolipidy (sulfatydy)

-to cerebrozydy zestryfikowane kwasem siarkowym przy C3 galaktozy



Sulfatyd (sulfogalaktozyloceramid)

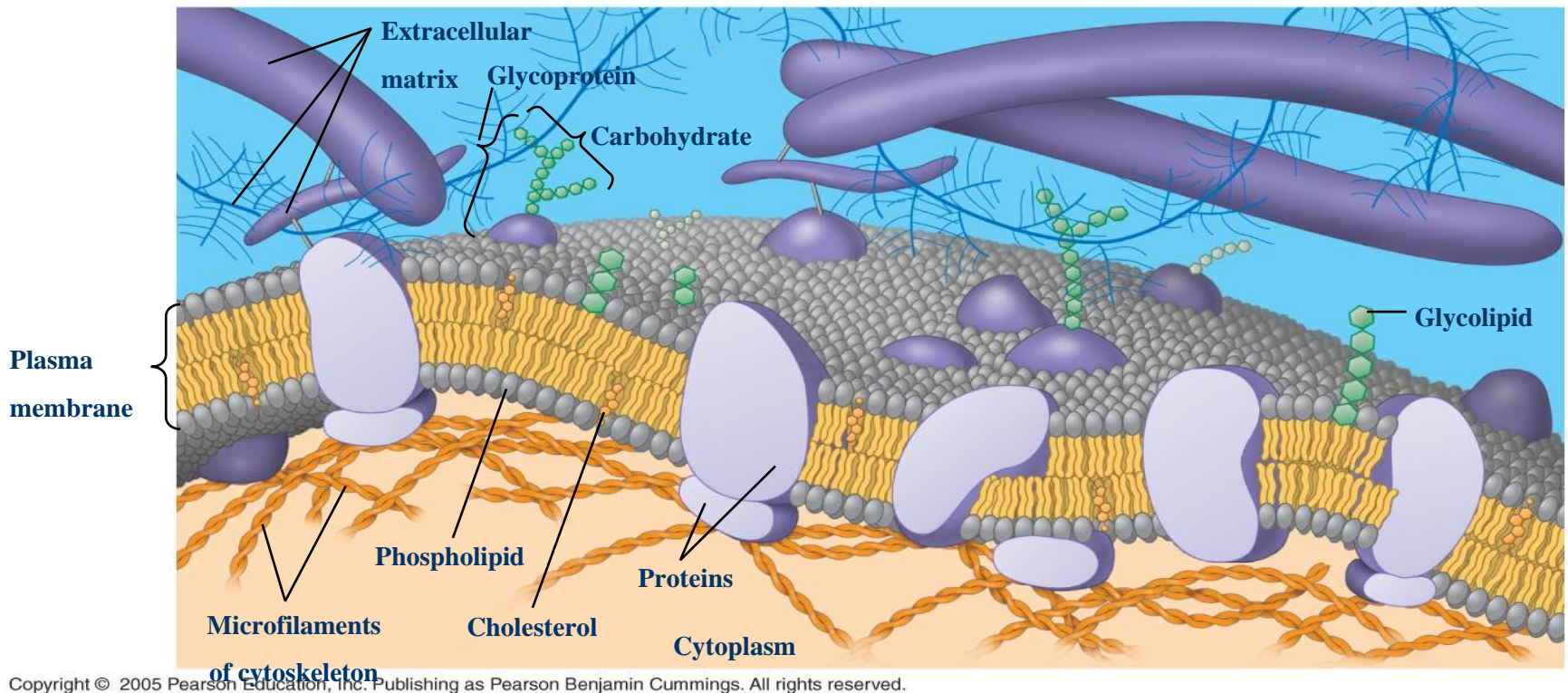


kwas N-acetylneuraminowy

➤ gangliozydy

-to złożone cerebrozydy zawierające łańcuchy polisacharydowe, często rozgałęzione, złożone z kilku (do 7) reszt cukrów prostych oraz reszty *kwasy N-acetylneuraminowego*, zaliczanego do *kwasy sialowych*.

Podwójna warstwa lipidowa

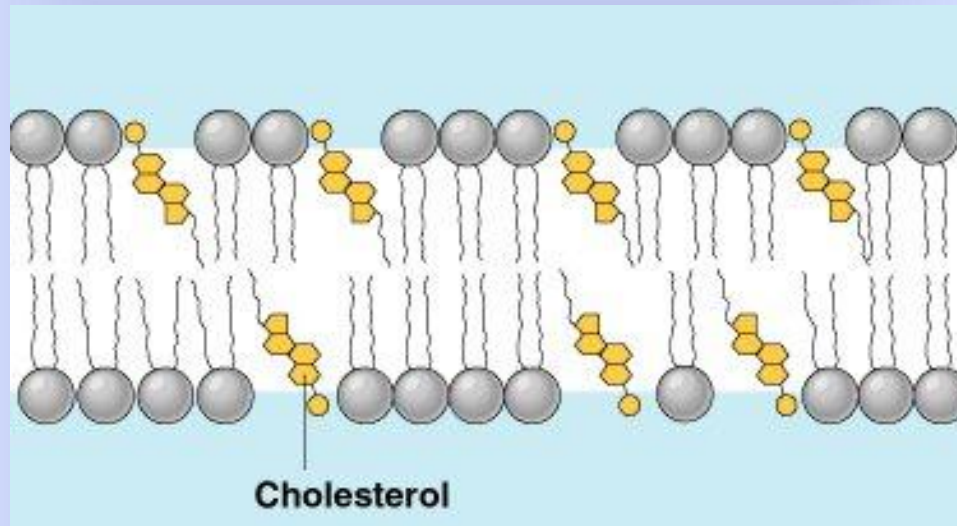


Copyright © 2005 Pearson Education, Inc. Publishing as Pearson Benjamin Cummings. All rights reserved.

- **podstawowymi składnikami** błon komórek zwierzęcych są fosfolipidy, glikosfingolipidy i cholesterol (w sumie 20-75%), białka (ok. 50%), sacharydy
- podwójna warstwa lipidowa ma **charakter płynno-krystaliczny**
- ze względu na **wysoki stopień uporządkowania** ma właściwości krystaliczne; fosfolipidy uporządkowane są w szeregi, w których *cząsteczki zwrócone są hydrofilowymi głowami na zewnątrz, a hydrofobowymi ogonami do środka*. Z drugiej strony, **łańcuchy węglowodorowe fosfolipidów** pozostają w **ciągłym ruchu**, nadając błonie płynny charakter

Podwójna warstwa lipidowa

- Rolę regulatora płynności i elastyczności błony komórkowej pełni cholesterol. Jego cząsteczka zaburza uporządkowanie błony, izolując od siebie pewną liczbę alifatycznych łańcuchów fosfolipidowych.

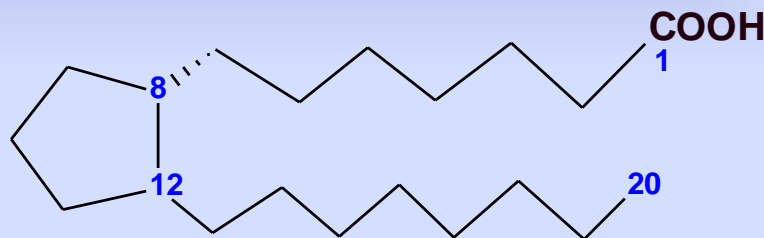


- Cholesterol przeciwdziała krystalizacji błony oraz ogranicza ruchy i przemieszczanie się cząsteczek fosfolipidów w ruchu bocznym i poprzecznym (*flip-flop*) oraz ruch białek.

Prostaglandyny-prostanoidy (ejkozanoidy)



- **Prostaglandyny** to cykliczne 20-węglowe kwasy karboksylowe, pełniące rolę bardzo aktywnych przekaźników biologicznych
- **Prostaglandyny** występują u ssaków obok innych, podobnych związków, ogólnie zwanych **prostanoidami**, takimi jak *prostacykliny*, *tromboksany* i *leukotrieny*
- Prostaglandyny i ich analogi nazywane są również *hormonami lokalnymi*, *cząsteczkami sygnałowymi* lub *ejkozanoidami*
- Szkielet węglowy prostaglandyn wywodzi się od niewystępującego w naturze **kwasu prostanowego**



Prostaglandyny-prostanoidy (eikozanoidy)

➤ **Działanie** prostaglandyn jest bardzo zróżnicowane, często antagonistyczne w stosunku do znanych hormonów lub innych prostaglandyn:

- rozszerzanie/obkurczanie obwodowych naczyń krwionośnych
- regulacja perystaltyki układu pokarmowego oraz kurczenia mięśni jelit i żołądka
- wywoływanie miejscowych odczynów zapalnych/działanie przeciwzapalne
- regulacja przepływu krwi
- kontrola transportu przez błony
- działanie synergicznie z oksytocyną (*prostaglandyna PGE₂, PGF₂*)
- hamowanie (*PGI₂*) lub inicjowanie (*tromboksan*) agregacji płytek krwi

➤ **Wytwarzanie** prostaglandyn **jest stymulowane** pobudzeniem nerwów, w tym przez niektóre hormony, leki, akupunkturę, masaż, drapanie, noszenie „gryzącej” odzieży. *Biosynteza zachodzi w mikrosomach.*

➤ **Wytwarzanie jest hamowane** przez niesteroidowe i steroidowe leki przeciwzapalne (np. aspirynę, fenylobutazon, hydroksykortyzon)

Prostaglandyny-prostanoidy (eikozanoidy)

