

SEC IX.	Biochémia, látky v živých sústavách
SEC IX. 1	Lipidy

Cieľové požiadavky:

Obsahový štandard: Lipidy, jednoduché lipidy. Acylglyceroly. Tuky, oleje. Vosky. ω -3-mastné kyseliny, ω -6-mastné kyseliny. Esenciálne mastné kyseliny. Stužovanie olejov. Zmydelňovanie lipidov, mydlá. Zložené lipidy, fosfolipidy, glykolipidy. Hydrofóbné vlastnosti. Cholesterol, LDLcholesterol, HDL-cholesterol. Triacylglycerol. Hydrolýza lipidov (kyslá, zásaditá).

Výkonový štandard:

- Charakterizovať lipidy z hľadiska výskytu, významu a zastúpenia vo výžive človeka.
- Klasifikovať lipidy na základe ich zloženia a štruktúry.
- Uviesť výskyt cholesterolu v potravinách a vysvetliť jeho význam pre organizmus.
- Porovnať oleje a tuky z hľadiska štruktúry (obsahu mastných kyselín) a z hľadiska ich významu pre organizmus (zdravá výživa, obezita).
- Zdôvodniť rozpustnosť lipidov vo vode a v nepolárnych rozpúšťadlách.
- Vysvetliť podstatu žltnutia lipidov.
- Poznať vosky z hľadiska výskytu a významu.
- Charakterizovať výskyt, význam a zloženie glykolipidov a fosfolipidov.
- Vysvetliť podstatu čistiacich účinkov mydiel.
- Vysvetliť rozdiel medzi mydlami a saponátmi z hľadiska chemického zloženia.
- Poznať význam ω -3-mastných kyselín pre človeka a vymenovať potraviny s ich výskytom.
- Poznať názvy a vzorce najbežnejších alkoholov a karboxylových kyselín, ktoré tvoria molekuly lipidov (kyselina palmitová, stearová, olejová, linolová, linolénová, glycerol, stearylalkohol, cetylalkohol)
- Napísať vzorec triacylglycerolu z daných kyselín
- Napísať chemickú rovnicu hydrolýzy lipidu v kyslom alebo zásaditom prostredí

Biochémia- vedný odbor skúmajúci molekulovú úroveň živých organizmov (*chémia prírodných látok*)

Prírodné látky- organické látky, ktoré sú produktom živých organizmov a zúčastňujú sa na ich stavbe a životných pochodoch (*bielkoviny, tuky, cukry, nukleové kyseliny*)

Lipidy (*gr. lipos- tuk*)

- Estery vyšších karboxylových kyselín
- Súčasť rastlinných a živočíšnych tiel

Biologická funkcia a význam

1. **Stavebná-** súčasť biologických membrán
2. **Energetická-** najbohatší zdroj energie
3. **Ochranná-** ochrana orgánov pred mechanickým poškodením
4. **Termoregulačná-** tepelná izolácia
5. **Rozpúšťadlá-** hydrofóbná vlastnosť, rozpúšťadlo pre vitamíny ADEK
6. **Špecifická-** súčasť vitamínov, pigmentov, kofaktory enzýmov, hormónov

Rozdelenie lipidov

1.jednoduché		2.zložené			3.izoprénové		
A.acylglyceroly		B. vosky	A. fosfolipidy		B. glykolipidy	A.terpény	B.steroidy
tuky	oleje		glycerol-fosfolipidy	sfgingolipidy			

1.Jednoduché lipidy

Štruktúra - okrem alkoholu a masnej karboxylovej kyseliny neobsahujú inú zložku



Mastné kyseliny- karboxylové kyseliny s vyšším počtom atómov uhlíka (v lipidoch od C_{12}), monokarboxylové, alifatické, párný počet atómov uhlíka (na výživu preferované cis izoméry kyselín)

Rozdelenie mastných kyselín:

nasýtené	palmitová	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
	stearová	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
nenasýtená	olejová	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
	linolová	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
	linolénová	$CH_3CH_2(CH=CHCH_2)_3(CH_2)_6COOH$

Esenciálne mastné kyseliny

- mastné karboxylové kyseliny s viac ako jednou násobnou väzbou medzi atómami uhlíka
- organizmus ich nedokáže syntetizovať (*potrebný príjem potravou*)
- čím vyšší obsah v lipidoch , tým biologická hodnota lipidov väčšia
- neukladajú sa vo forme telesného tuku
- protizápalový, ochranný a stimulačný účinok na telo

ω -3, 6-mastné kyseliny

- esenciálne mastné kyseliny (jedna z násobných väzieb v polohe 3 alebo 6 na omega-konci uhľovodíkového reťazca)
- v metabolizme si konkurujú, výživovo vhodnejšie ω -3 kyseliny
- **význam**- pozitívny účinok na imunitu, úprava hladiny cholesterolu, protizápalový účinok, prevencia voči kardiovaskulárnym ochoreniam
- **zdroj**- ryby, ľanové semená, rybací tuk, vajcia, mlieko
- *napr. kyselina alfa- linolénová (oktadeka-9,12,15-triénová)*

Rozdelenie jednoduchých lipidov- podľa alkoholovej zložky

A. acylglyceroly (tuky)	B.vosky
trojsýtny alkohol + mastná kyselina	jednosýtny alkohol + mastná kyselina

A. Acylglyceroly

- Estery vyšších karboxylových kyselín a trojsýtného alkoholu glycerolu



- Vznikajú **esterifikáciou**

Esterová väzba- jednoduchá väzba v štruktúre lipidov medzi hydroxylovou skupinou alkoholu a karboxylovou skupinou karboxylovej kyseliny

Rozdelenie acylglycerolov

1.podľa počtu esterifikovaný –OH skupín	monoacylglyceroly	
	diacylglyceroly	
	triacylglyceroly	
2.podľa počtu druhov mastnej kyseliny	jednoduché	
	zmiešané	
3.podľa druhu mastnej kyseliny	tuky	<i>Tuhé, prevládajú nasýtené mastné kyseliny</i>
	oleje	<i>Kvapalné, prevládajú nenasýtené mastné kyseliny</i>
4.podľa pôvodu	rastlinné	<i>Väčšinou kvapalné(okrem kakaového masla), viac nenasýtených mastných kyselín</i>
	živočíšne	<i>Tuhé, viac nasýtených mastných kyselín</i>

Spôsoby získavania lipidov

1. **lisovanie**- za studena alebo pri vyššej teplote, biologicky výhodnejší
2. **extrakcia organickým rozpúšťadlom**
3. **vyškvarovanie**- príprava živočíšnych tukov

Vlastnosti

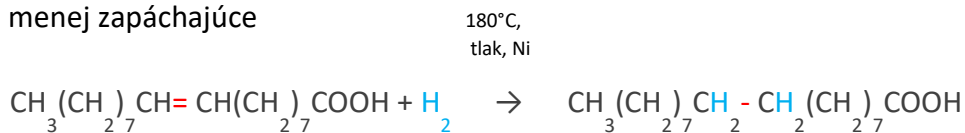
- **Vzhľad**- bezfarebné, bez zápachu a chute (*bez prímiesí*), žlté, zapáchajúce (*vystavené pôsobeniu kyslíka, baktériám*)
- **Skupenstvo**- závisí od typu väzieb (*tuhé- s jednoduchými väzbami, kvapalné- s násobnými väzbami*)
- **Rozpustnosť**- hydrofóbné, v organických rozpúšťadlách (*benzén, éter, chloroform*)
- **Hustota**- menšia ako voda, pri zapálení horia (*nehasiť vodou*)
- **Teplota topenia**- závisí od dĺžky reťazca a počtu násobných väzieb (*čím viac, tým násobných väzieb a kratší reťazec tým nižšia*)

Žltnutie tukov- oxidácia (starnutie) tukov

- vzdušným kyslíkom, baktériami v teplom a vlhkom prostredí
- oxidácia násobnej väzby a štiepenie reťazca kyselín na aldehydy, ketóny a nižšie karboxylové kyseliny- zapáchajú (*nekonsumovať pripálené tuky, skladovať v chlade a tme*)
- Strata biologickej hodnoty a hodnoty vitamínov
- Na ochranu proti žltnutiu stužovanie alebo antioxidanty (*vitamín A, E*)

Stužovanie tukov- katalytická hydrogenácia tukov

- Pod tlakom, pôsobením vodíka, za katalýzy Ni
- Adícia vodíka na násobné väzby, premena nenasýtených na nasýtené mastné kyseliny
- Z kvapalných olejov vznikajú tuhé tuky (*napr. margaríny*)- odolnejšie proti žltnutiu, menej zapáchajúce



Vysychanie tukov- znehodnotenie olejov pôsobením vzduchu

- Zmena olejov na tuhé a pružné látky
- Oxidácia a polymerizácia molekúl
- Výroba fermeží- nátery dreva

Hydrolyza lipidov- hydrolytické štiepenie esterovej väzby

- Pôsobením minerálnych kyselín, alkalických hydroxidov, lipáz

A. Alkalická hydrolyza- zmydelňovanie (saponifikácia)- vznik sodných a draselných solí karboxylových kyselín (mydiel)

B. Kyslá hydrolyza- vznik glycerolu a kyseliny (napr. pri výrobe sviečok, v tráviacej sústave)

Mydlá- sodné a draselné soli mastných kyselín, vznikajúce alkalickou hydrolyzou tukov

Rozdelenie

1. **Sodné-** tuhé, čistiace alebo pracie prostriedky
2. **Draselné-** mazľavé, dezinfekčné prostriedky, lepšie rozpustné vo vode, viac penia, no nižšia pracia účinnosť
 - pH (mydla)= 8-12

Zloženie mydla

Hydrofilná časť	Hydrofóbná časť
<ul style="list-style-type: none"> • záporne nabitý koniec (polárna karboxylová skupina) • Priťahuje vodu a umožňuje rozptýlenie nečistoty do vody 	<ul style="list-style-type: none"> • kladne nabitá časť (nepolárny uhľovodíkový reťazec mastnej kyseliny) • Odpudzuje vodu a priľne k nečistote

Čistiace účinky mydla

- zvyšuje čistiaci účinok vody znížením jej povrchového napätia
- uľahčuje zmáčanie povrchu nečistoty a uvoľní nečistotu do roztoku (*emulgácia*)
- zhoršenie jeho účinkov tvrdá voda a kyslé prostredie

Zhoršenie pracích účinkov mydla

1. **V tvrdej vode** -obsahuje rozpustené soli Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , pri reakcii solí s mydlami vznikajú zrazeniny

2. V kyslom prostredí- vznik vo vode nerozpustnej karboxylovej kyseliny (zrazenina)

Nevýhody mydla

- odmasťuje pokožku, páli v očiach, spôsobuje splstnatenie vlny
- stráca účinnosť v tvrdej vode (vznik zrazeniny), stúpa spotreba mydla, v mäkkej vode lepšie pení
- prací účinok sa znižujú aj soli, kyseliny(pot)

Príprava mydla

- V porcelovej miske zmiešame 5g živočíšneho tuku + 30cm³ vody + 1g NaOH
- Zmes povaríme za stáleho miešania na azbestovej sieťke
- Po 5minútach niekoľkokrát pridajte 1g NaOH(zmes po každom pridaní vzkypí)
- Postupne tyčinkou odoberáme vzorku roztoku a ochladíme- ak sa vzorka drobí proces je ukončený
- Pridaním 3g NaCl mydlo vyzrážame
- Po vychladnutí rozdelenie zmesi hore- tuhé mydlo, dole kvapalná (prebytok NaOH, NaCl, glycerol)

Priemyselná výroba mydla

1. stupeň- Hydrolýza

- štiepenie tukov horúcou parou (180°C) v tlakových kotloch
- oddelenie nerozpustných mastných kyselín a ich oddelenie od glycerolu

2. stupeň

- Reakcia mastnej kyseliny s hydroxidom alebo lacnejším uhličitanom sodným a vznik mydla

B. Vosky

Štruktúra: Jednoduché lipidy obsahujúce vyššie jednosýtné alkoholy



Prehľad jednosýtnych alkoholov

cetylaalkohol	$C_{16}H_{33}OH$
stearylalkohol	$C_{18}H_{37}OH$
myricylalkohol	$C_{30}H_{61}OH$

Vlastnosti : Odolnejšie a stálejšie ako acylglyceroly, odpudzujú vodu

Rozdelenie

Rastlinné vosky	na povrchu orgánov (napr. listov), ochrana pred vyschnutím, nadmernému zmáčaniu, pred mikroorganizmami
Živočíšne vosky	vo vlasoch, vlne , koži, srsti, kožušine, príprava kozmetických a farmaceutických prípravkov (včelí vosk , lanonín - vosk z ovčej vlny, vorvaňovina - z lebečnej dutiny vorvaňa)

Využitie- zdravotníctvo, kozmetika(*maste, krémy*), výroba sviečok

Obezita- nadmerný príjem tukov (*telo si tuky ukladá do zásoby*)

- cukrovka, kardiovaskulárne problémy, bolesti kĺbov, vysoký tlak, nádory, psychické problémy

2. Izoprenoidné lipidy

- prírodné organické zlúčeniny lipidovej povahy
- vznikajú v rastlinných a živočíšnych telách, v mikroorganizmoch

Chemické zloženie

- zložené z 2 alebo viacerých **izoprénových jednotiek**

Rozdelenie (podľa základnej stavebnej jednotky)

A. terpény	B. steroidy
izoprén (2-metyl-buta-1,3- dién)	sterán (hexadekahydro- cyklopentafenantrén)

Terpény

- obsahujú **izoprénovú jednotku**
- Väčšinou v rastlinných bunkách
- Súčasť silíc, balzamov, živíc
- Môžu byť alifatické alebo cyklické

Vlastnosti

- **Lipofilný charakter**- nerozpustné vo vode, rozpustné v tukoch (*viažu sa preto na fosfolipidoch biomembrán*)
- Charakteristická vôňa

silice (éterické oleje)	voňavé prchavé olejové látky (v kvetoch, listoch, plodoch)	výroba parfumov, potravinárstvo, liečenie
živice	tuhé, lepkavé látky, ktoré vznikajú oxidáciou silíc (miestach porušenia kôry ihličnanov), zahrievaním mäknú	medicína, výroba parfumov, dekorácii...
balzamy	polotekuté zmesi živíc a silíc	kozmetika, medicína

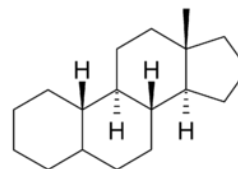
Rozdelenie (podľa počtu izoprénových jednotiek)

	Počet izoprénových jednotiek	Názov terpénu	Význam a výskyt
monoterpény	2	linalol	kvety konvalinky, pomarančovej a koriandrovej silice, broskyňovej vône
		geraniol	v eukalyptovom a ružovom oleji)
		limonén	v rasci, kôpri, citrusových plodoch
		mentol	v mäte, na sliznici pocit chladu, na koži potláča svrbenie
		gáfor	V dreve gáfrovníka, plasty, medicína
seskviterpény	3	kyselina abscisová	rastlinný inhibítor, spôsobuje opadávanie listov
diterpény	4	fytol	v chlorofyle a fylochinóne(súčasť vitamínu K)
		vitamín A(retinol)	potrebný pre zrak, vitamín rozpustný v tukoch
triterpény	6	skvalén	medziprodukt vzniku cholesterolu, súčasť živočíšnych tukov a olejov)
tetraterpény	8	karotenoidy	spôsobujú žltú, oranžovú až červenú farbu časti rastlín (vďaka konjugácii = väzieb)
		lykopen	červený v paradajkách
		β- karotén	provitamín A(štiepením vznik 2 vitamínov A) xantofyl- žltý
polyterpény	n	prírodný kaučuk	súčasť latexu, cis izomér-elastický, výroba gummy
		gutaperča	trans izomér- nie je elastický, golfové loptičky izolátor, výplne zubných kanálikov

1. izoprénová jednotka= 5atómov uhlíka

Steroidy

- najrozšírenejšia skupina izoprenoidov
- fyziologicky účinné
- základnou stavebnou jednotkou je **sterán**

**Rozdelenie steroidov**

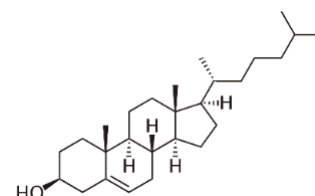
A.Steroly	B.Žlčové kyseliny	C.Steroidné hormóny
s hydrolovou skupinou	s karboxylovou skupinou	s hydroxylovou a ketoskupinou

Steroly- steroidy obsahujúce hydroxylovú skupinu**Rozdelenie**

1. Zoosteroly	2.Fytosteroly	3. Mykosteroly
V živočíchoch	V rastlinách	V hubách
cholesterol	Ergosterol (aj v kvasniciach) pomocou UV premena na ergokalciferol- vitamín D ₂	

Cholesterol

- steroid nachádzajúci sa v živočíšnych tkanivách
- voľný alebo estericky viazaný s mastnou kyselinou (*acylcholesterol*)

**Význam**

- Tvorba plazmatickej membrány (*spôsobuje ich polopriepustnosť*)
- Biosyntéza žlčových kyselín (*vstrebávanie tukov*) a steroidných hormónov

V ľudskom tele

- Zdroj: príjem v potrave a syntéza v pečeni
- výskyt v tele vo forme esteru cholesterolu
- prenášaný krvou pomocou lipoproteínových častíc
- hladina prísne sledovaná, stúpa s vekom (*u mužov 45-64 rokov, u žien v menopauze kvôli ukončenej estrogénovej ochrane*)
- Neprimeraná konzumácia škodlivá

Typy cholesterolu

1. HDL viazaný cholesterol <i>high density lipoprotein</i>	zdravý	prenášaný z tkanív do pečene
2. LDL viazaný cholesterol <i>low density lipoprotein</i>	nezdravý	prenášaný z pečene do tkanív

Hodnoty celkového cholesterolu

hladina	mmol/l
odporúčaná	Do 5
zvýšená	5,1-6
riziko	nad 6

Ochorenia

1. **Hyperlipidémia**- zvýšené množstvo lipidov v krvi (triacylglyceroly, cholesterol)
2. **Hypercholesterolémia**- zvýšený hladina cholesterolu v krvi

Riziká vysokého LDL- ukladá sa v stenách ciev a spôsobuje kôrnatenie a upchávanie ciev, tvorbu žilových kameňov, najrizikovejší faktor vzniku srdcovo-cievnych ochorení

Príznaky vysokého cholesterolu- riedka stolica, slabá chuť do jedla, únava, depresie, priberanie, hrbolčky, rozťahnutie žalúdka, bolesti srdca, bolesť kolena

Prevenca

- Zdravý životný štýl a pitný režim
- Viac pohybu a obmedziť stres
- Uprednostňovať oleje a tuky s vyšším obsahom omega 3 a 6 mastných kyselín
- Dostatočný príjem ovocia a zeleniny, cesnaku, vlákniny, strukovín, lecitínu
- Obmedziť solenie a vyprážené jedlá
- Obmedziť potraviny s vysokým obsahom tukov(masť, maslo, údeniny, mäso, plnotučné mlieko, tučné syry)

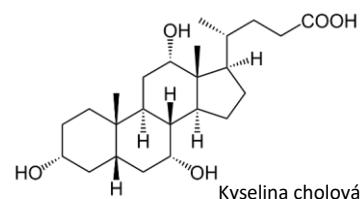
CSI (cholesterol saturated fat index)- udáva obsahu cholesterolu v potravinách(čím nižšia hodnota, tým potravinu zdravšia)

Liečba

- úprava životosprávy a životného štýlu
- **statíny** (lieky blokujúce tvorbu LDL cholesterolu v pečeni, vedľajšie účinky- zvýšené riziko rakoviny, cukrovky, znižujú hladinu vitamínu K2, koenzým Q10....)

Žlčové kyseliny- steroidy obsahujúce karboxylovú skupinu

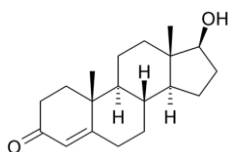
- Tvoria sa v pečeni z cholesterolu a sú súčasťou žlče
- **Emulgácia tukov**- trávenie a vstrebávanie tukov
- Napr. kyselina cholová a deoxycholová



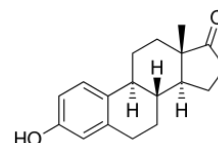
Steroidné hormóny- steroidy obsahujúce hydroxylovú a ketoskupinu

1. **pohlavné hormóny (testosterón, estrogény, gestagény)**- produkované pohlavnými žľazami, zodpovedajú za pohlavné pochody a sekundárne pohlavné znaky
2. **hormóny kôry nadobličiek (kortikoidy)**- riadia metabolizmus jednotlivých živín, minerálov(napr. **kortizol**- glukokortikoid, **aldosterón**- mineralokortikoid)

testosterón

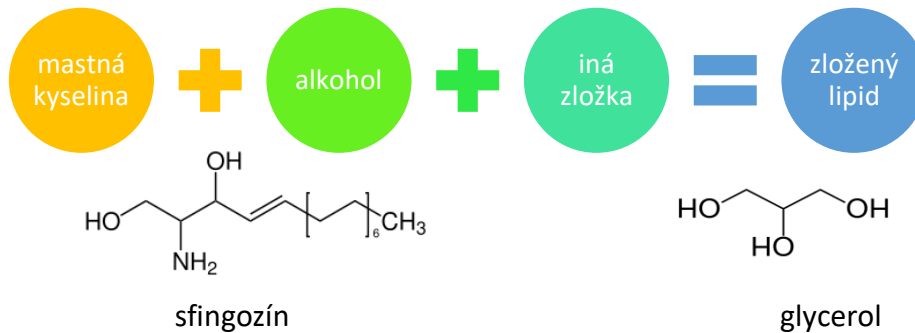


estrogén



3. Zložené lipidy

- Okrem mastných kyselín a alkoholu (**glycerol/ sfingozín**) obsahujú ešte tretiu zložku



Význam: základná stavebná zložka biomembrán (*preto membránové lipidy*)

Biomembrána

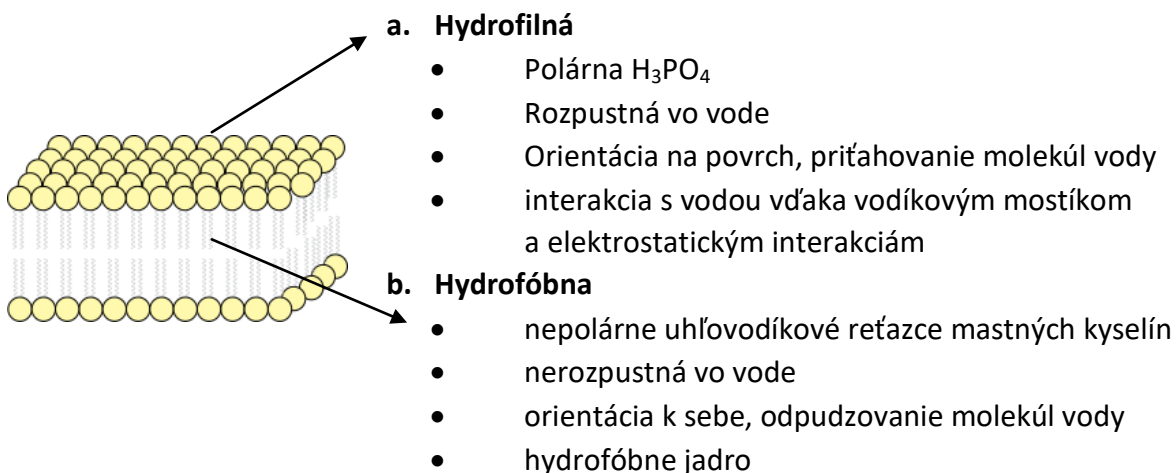
- Trojvrstvová (2 vrstvy fosfolipidov a jedna vrstva bielkovín)
- Semipermeabilná (polopriepustná)- *priepustná pre vodu a malé molekuly*

Význam

- Ohraničuje a oddeľuje bunku od okolia
- Tvorí heterogénnosť prostredia v bunke
- Metabolické pochody
- Zabezpečuje komunikáciu bunky s okolím

Zloženie

1. Štruktúrna zložka- 2 vrstvy fosfolipidov



2. Funkčná zložka- vrstva bielkovín

Vlastnosti zložených lipidov

- Amfifilné**- hydrofilný a hydrofóbný charakter
- Vo vode tvoria micely (*koloidné častice*)

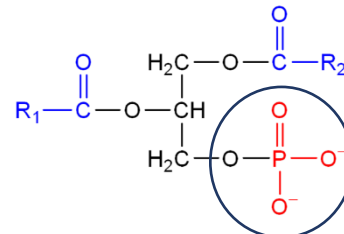
Zdroje- pečeň, obličky, mozog, sója

Rozdelenie zložených lipidov

A.fosfolipidy		B.glykolipidy
+ estericky viazaná H_3PO_4		+ glykozidovou väzbou viazaný sacharid
1.Glycerolfosfolipidy (Fosfoglyceridy)	2.Sfingofosfolipidy (Sfingolipidy)	
Alkohol- glycerol	Alkohol- sfingozín	

A.Fosfolipidy

- zložené lipidy s estericky viazanou H_3PO_4



Rozdelenie:

1. Glycerolfosfolipidy (Fosfoglyceridy)- alkoholom- **glycerol**

- lecitín** (stavba myelínu, biomembrán, E322, vaječný a sójový lecitín uľahčuje miesenie, nahrádza lepok v bezlepkovom pečive, krmivo pre hospodárske zvieratá)

2. Sfingofosfolipidy (Sfingolipidy)- alkoholom – **sfingozín**

- sfingomyelín** (myelínová pošva dendritov, ochrana pred škodlivými faktormi, signalizácia a rozpoznávanie buniek)

B.Glykolipidy

- zložený lipid s glykozidovou väzbou viazaný **sacharidom** (najčastejšie glukóza, galaktóza)
- Poruchy odbúravania alebo ich nahromadenie spôsobujú ochorenia NS
- cerebrosidy, gangliosidy** (biomembrány, šedá a biela hmota NS, nešpecifická imunitná odpoveď na povrchu buniek, pamäťové bunky, prenášače nervového vzruchu)

