

LIPIDY (TŁUSZCZE)

I. Wprowadzenie teoretyczne

Nazwą tą obejmujemy szereg różnie zbudowanych biocząsteczek, spełniających ważną rolę w świecie mikroorganizmów, roślin i zwierząt. Jako elementy żywych organizmów spełniają rolę materiału energetycznego, zapasowego i ochronnego oraz biorą udział w przemianie materii jako substraty lub składniki biokatalizatorów.

Pod względem chemicznym lipidy stanowią grupę związków o budowie glicerydowej, jak również grupę związków o właściwościach podobnych do glicerydów, lecz o bardziej złożonej strukturze.

Lipidy są to substancje nierozpuszczalne w wodzie. Można je wyekstrahować z komórek słabo polarnymi rozpuszczalnikami takimi jak: eter, chloroform, benzen, aceton. Różną rozpuszczalność lipidów w rozpuszczalnikach organicznych można wykorzystać do ich rozdzielenia i wyodrębniania.

Lipidy ze względu na różnice budowy i właściwości dzielimy na:

1. Lipidy proste

1.1. Tłuszcze właściwe

1.2. Woski

2. Lipidy złożone

2.1. Fosfolipidy (zawierają fosfor, nie zawierają cukru)

2.1.1. Glicerydy

a. glicerydy estrowe (kefaliny, fosfatydylocholina)

b. glicerydy enoloeterowe (plazmalogeny)

2.1.2. Sfingomieliny

2.2. Glikolipidy (nie zawierają fosforu, zawierają cukier)

2.2.1. Glikoglicerolipidy

2.2.2. Glikosfingolipidy

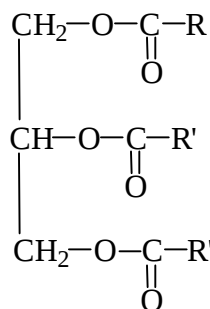
3. Prostaglandyny

1. Lipidy proste

1.1. Tłuszcze właściwe są to znane z życia codziennego oleje roślinne (olej rzepakowy, słonecznikowy, sojowy i inne) i tłuszcze zwierzęce (smalec, masło, łój). W organizmie człowieka najczęściej gromadzą się w tkance podskórnej, w tkance tłuszczowej jamy

brzuszej, w tkance łącznej oraz w stanach patologicznych otluszczają serce, wątrobę, nerki. Tłuszcze proste pełnią w przyrodzie funkcje materiałów zapasowych, w postaci których organizmy magazynują energię. Tłuszcze mają ciepło spalania prawie dwa razy większe niż węglowodany i białka. W porównaniu z innymi składnikami żywności tłuszcze są najbardziej kaloryczne.

Tłuszcze właściwe zbudowane są z glicerolu (gliceryny) i wyższych kwasów tłuszczowych.



$R = R' = R''$ w tłuszczach syntetycznych

$R \neq R' \neq R''$ w tłuszczach naturalnych

$R, R', R'' =$ kwasy tłuszczowe

np. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

$n = 2, 4, 6, 8, 14, 16$ kwas masłowy

kwas kapronowy

kwas kaprylowy

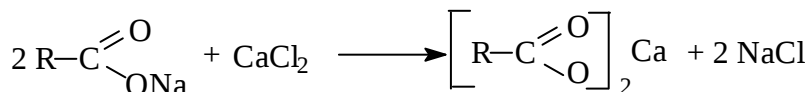
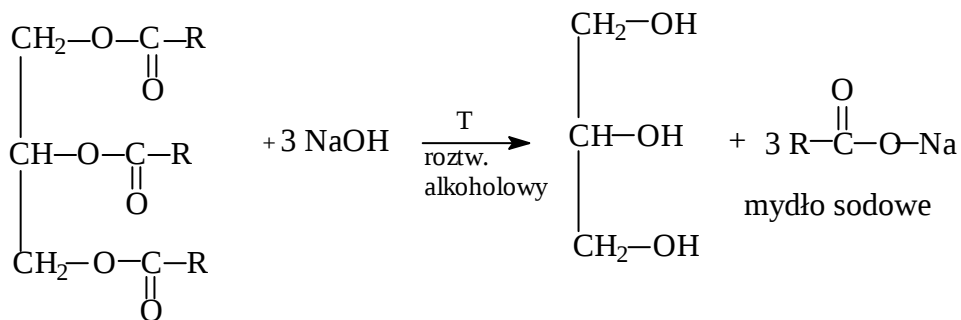
kwas kaprynowy

kwas palmitynowy

kwas stearynowy

Proporcje poszczególnych kwasów zmieniają się w zależności od rodzaju tłuszczu. Tłuszcze stałe o wyższej temperaturze topnienia mają przewagę kwasów tłuszczowych nasyconych np. tristéarynian gliceryny – ciało stałe o t.t. = 71°C. Obecność natomiast kwasów nienasyconych świadczy o tym, iż mamy do czynienia z tłuszczami płynnymi, np. trioleinian gliceryny – temperatura krzepnięcia równa jest –17°C. Zmianie charakteru tłuszczu z nienasyconego na nasycony towarzyszy zmiana stanu skupienia z ciekłego na stały. Z tego względu proces uwodornienia przeprowadzany na skalę przemysłową nosi nazwę utwardzania tłuszczów. Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności katalizatora niklowego.

Tłuszcze właściwe łatwo ulegają hydrolizie w środowisku alkalicznym. Proces ten nazywa się zmydleniem tłuszczów. W wyniku tego procesu powstaje glicerol oraz rozpuszczalne mydła sodowe lub potasowe. Mydła nierozpuszczalne (wapniowe, barowe, ołowiowe), otrzymuje się działając solami tych jonów na roztwory wodne mydeł rozpuszczalnych. Hydroliza tłuszczów zachodzi także w przewodzie pokarmowym zwierząt i człowieka. Tłuszcze wprowadzone z pokarmem ulegają hydrolizie pod wpływem katalizatorów biochemicznych – lipaz.



roztwór wodny

mydło wapniowe

mydła sodowego

Właściwości tłuszczów określają reakcje, które ustalają zawartość w tłuszczach kwasów tłuszczowych, jak też ich rodzaj. Najważniejsze reakcje wyrażone są za pomocą tzw. liczb:

- liczba kwasowości
- liczba zmydlenia
- liczba estrowa
- liczba Reicherta-Meissla
- liczba jodowa

Liczba kwasowości – to liczba mg KOH potrzebna do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych, zawartych w 1 g tłuszczu. Liczba ta jest tym mniejsza, im świeższy jest tłuszcz.

Liczba zmydlenia – przedstawia liczbę mg KOH potrzebną do zobojętnienia wszystkich kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g tłuszczu, zarówno wolnych jak i otrzymanych po zmydleniu

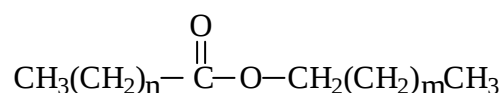
Liczba estrowa – to liczba mg KOH potrzebna do zobojętnienia kwasów tłuszczowych związanych estrowo, a powstałych przy zmydleniu 1 g tłuszczu. Liczbę estrową otrzymujemy odejmując od liczby zmydlenia liczbę kwasowości. W tłuszczach obojętnych, tj. nie zawierających wolnych kwasów tłuszczowych, liczba estrowa równa się liczbie zmydlenia.

Liczba Reicherta-Meissla – oznacza liczbę cm³ 0.1 M KOH i NaOH potrzebną do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych po jego zmydleniu. Liczba ta ma szczególne znaczenie w badaniu masła.

Liczba jodowa – ilość jodu w gramach, jaka wiąże 100 g tłuszczu. Liczba ta wykazuje ilościowo zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych.

1. 2. Woski

Są to nierozpuszczalne w wodzie tłuszczopodobne substancje stałe, służące często w świecie roślinnym i zwierzęcym jako powłoki ochronne. Substancje te zamiast glicerolu zawierają wyższe alifatyczne jednowodorotlenowe alkohole np. alkohol cetylowy, alkohol mirycylowy.



wosk pszczeli

$n = 24$ lub 26 ,

$m = 28$ lub 30

Często kwas i alkohol mają tę samą ilość atomów węgla. Fakt ten może wskazywać, że oba te składniki powstały z dwóch cząsteczek tego samego aldehydu w wyniku reakcji Cannizzaro. Jedna cząsteczka aldehydu utlenia się do kwasu, druga redukuje się do alkoholu, po czym następuje estryfikacja.

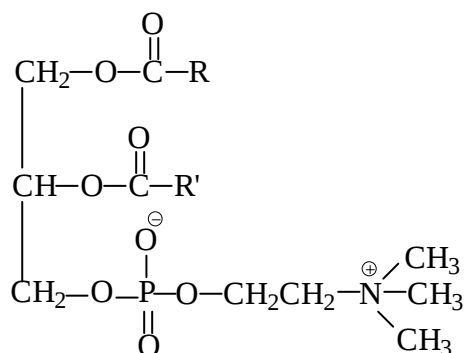
Niektóre woski są zbudowane z kwasów tłuszczowych i steroli (cholesterolu, lanosterolu).

2. Lipidy złożone

Są to substancje o właściwościach fizycznych podobnych do tłuszczów właściwych. Różnią się od lipidów prostych tym, iż poza kwasem tłuszczowym i alkoholem zawierają składniki azotowe, fosforowe, a niekiedy węglowodanowe. Przy rozdzielaniu lipidów złożonych wykorzystuje się nieznaczne różnice w rozpuszczalności.

2.1. Fosfolipidy

Związki te ulegając hydrolizie dają: kwasy tłuszczowe, alkohol, kwas ortofosforowy oraz związek zawierający azot. Fosfolipidy obok białek złożonych wchodzi w skład struktur membranowych oddzielających poszczególne elementy w komórce (błony komórkowe, mitochondrialne i mikrosomowe). Nadają pewne właściwości fizyczne tym strukturom np. wysoką przepuszczalność dla niepolarnych cząsteczek, a także lizę powodowaną przez czynniki powierzchniowo aktywne. Przedstawicielami fosfolipidów są lecytyny, związki o wzorze:



R, R' – reszty kwasów tłuszczowych

Fosfatydylocholina (lecytyna) tworzy się w organizmie z tłuszczów. Jest ona dobrym czynnikiem emulgującym i prawdopodobnie ułatwia wprowadzenie tłuszczów do tkanek. Lecytyny występują w żółtku jaja kurzego i w tkance nerwowej.

II. Część praktyczna

Właściwości kwasów tłuszczowych

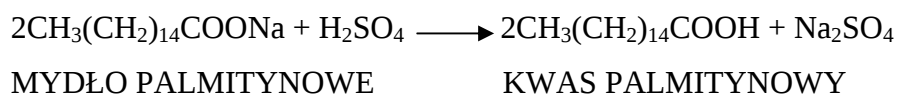
1. Powstawanie mydeł.

Wyjaśnienie: Ogrzewanie tłuszczu w środowisku alkalicznym doprowadza do hydrolizy wiązań estrowych. Uwolnione kwasy tłuszczowe dają rozpuszczalne mydła.

Wykonanie: Do kilku kropel oliwy dodać parę kropeli 20% NaOH lub 5 M KOH. Mieszaninę ogrzewać kilka minut we wrzącej łaźni wodnej. Do mieszaniny dodać 10 cm³ wody i wstrząsnąć. Pienienie świadczy o obecności mydeł, czyli soli wyższych kwasów tłuszczowych.

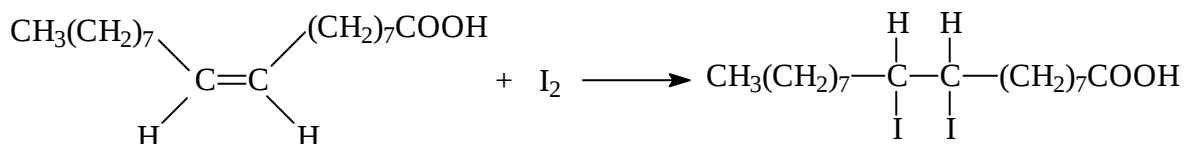
2. Wydzielanie wolnych kwasów tłuszczowych.

Wykonanie: Do około 100 cm³ roztworu mydła umieszczonego w zlewce dodawać po kropli stężonego H₂SO₄, aż roztwór wykaże odczyn kwasowy (uniwersalny papierek wskaźnikowy). Roztwór przy tym mętnieje z powodu wydzielania się wolnych kwasów tłuszczowych. Wydzielone kwasy tłuszczowe ogrzewać przez kilka minut do wrzenia w celu zebrania ich w jedną warstwę na powierzchni płynu. Po oziębieniu pozostaje na powierzchni wody plaster kwasów tłuszczowych.



3. Przyłączanie fluorowca do nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Wyjaśnienie: Jod, a także inne fluorowce łatwo ulegają przyłączeniu w miejscu wiązania podwójnego.



Przy tym brązowy roztwór jodu traci barwę przechodząc w bezbarwny związek organicznie związanego jodu.

Wykonanie: Rozpuścić 3 krople kwasu olejowego w alkoholu etylowym, dodawać kroplami odczynnika Hübbla (roztwór jodu i chlorku rtęciowego w alkoholu). Płyn odbarwia się.

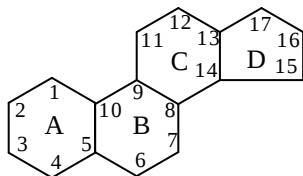
Izoprenoidy

Jednostką budulcową wszystkich izoprenoidów jest 2-metylo-1,3-butadien (izopren). Związek ten polimeryzując lub oligomeryzując tworzy ogromną grupę związków naturalnych, tzw. izoprenoidów. Izoprenoidy dzielimy na następujące grupy:

- I. Terpenoidy
- II. Kauczuk
- III. Gutaperka
- IV. Karotenoidy
- V. Witamina A i jej pochodne
- VI. Steroidy:
 1. Sterole
 2. Witamina D
 3. Hormony płciowe żeńskie rujotwórcze
 4. Hormony płciowe żeńskie ciążowe
 5. Hormony płciowe męskie
 6. Hormony kory nadnercza
 7. Kwasy żółciowe
 8. Glikozydy nasercowe
 9. Saponiny
 10. Niektóre alkaloidy oraz jady ropuch.

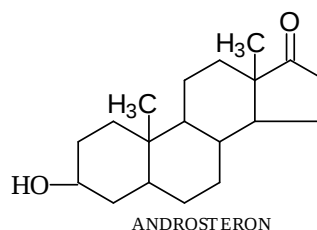
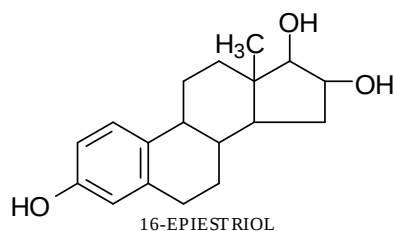
Steroidy

Steroidy są związkami, zbudowanymi z trzech pierścieni sześciocłonowych, skondensowanych ze sobą w taki sam sposób jak w fenantrenie, oraz z jednego pierścienia pięciowęglowego.



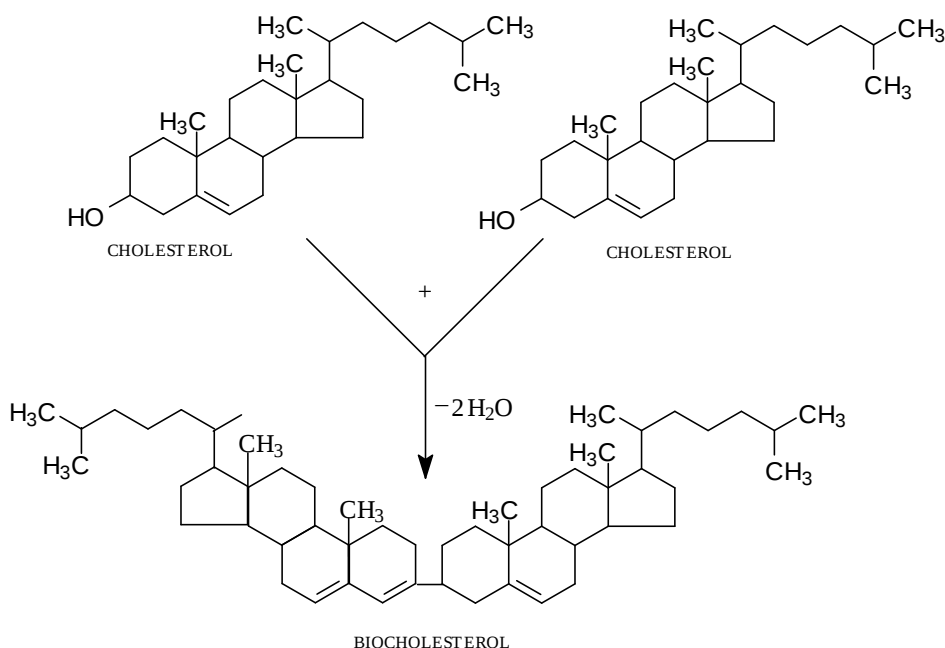
W zależności od rodzaju rodników dołączonych do układu gonanu wyróżnia się: cholestan, pregnan, androstan, kwas cholanowy, estran. W zależności od rodzaju grupy funkcyjnej sterydy dzielimy na: alkohole (sterole), kwasy i alkoholokwasy (kwasy żółciowe), fenole i ketony (hormony sterydowe).

Wszystkie steroidy przy C_{10} i C_{13} posiadają grupę metylową, a przy C_{17} łańcuch boczny lub podstawnik. Wyjątek stanowią estrogeny, u których pierścień A jest aromatyczny, a zatem C_{10} nie posiada grupy CH_3 .



III. Część praktyczna

1. Wykrywanie i właściwości cholesterolu.



Wyjaśnienie: Przedstawicielem steroli jest cholesterol. Podobnie jak lipidy nie rozpuszcza się on w wodzie, lecz rozpuszcza się w eterze, benzenie i innych rozpuszczalnikach organicznych. Sterole zawierające podwójne wiązanie w reakcji z mocnymi kwasami dają barwne produkty. Ślady wody uniemożliwiają te reakcje. Cholesterol należy rozpuścić w bezwodnym chloroformie lub eterze, a reakcję należy przeprowadzić w suchej probówce. Pod wpływem stężonego H_2SO_4 dochodzi do odłączenia dwóch cząsteczek wody z dwóch cząsteczek cholesterolu. W wyniku tej reakcji powstaje jedna cząsteczka biocholesterolu. Pochodne sulfonowe tego związku są barwne: zielone w reakcji Liebermana-Burcharda i czerwone w reakcji Salkowskiego.

Uwaga! Reakcje przeprowadzamy pod dygestorium, w suchych probówkach.

a. próba Salkowskiego ze stężonym H_2SO_4

Wykonanie: Do suchej probówki odmierzyć około 1 cm^3 chloroformowego roztworu cholesterolu i podwarstwić ostrożnie 1 cm^3 stężonego H_2SO_4 . Warstwa kwasu fluoryzuje jasno-zielono, a warstwa chloroformowa barwi się po paru minutach na kolor czerwony.

b. próba Liebermana-Burcharda

Wykonanie: Do około 1 cm^3 chloroformowego roztworu cholesterolu dodać 10 kropli bezwodnika octowego i 1 kroplę stężonego H_2SO_4 . Roztwór przybiera zabarwienie czerwone przechodzące w niebieskie zabarwienie, a następnie w zielone

c. reakcja cholesterolu z bromem

Wykonanie: Kilka kryształków cholesterolu rozpuścić w 2 cm^3 lodowatego kwasu octowego i dodawać roztwór bromu w kwasie octowym do momentu aż próbka przestanie się odbarwiać. Po chwili wydziela się krystaliczny dibromocholesterol.