

LIPIDI

Uvod

Maslo, sončnično olje, čebelji vosek, živalsko mast uvrščamo v skupino spojin, ki jih imenujemo lipidi. Lipide najdemo tudi v vseh delih organizma, saj se nam nabirajo pod kožo kot zaloga za suha leta. Lipidi sproščajo pri presnovi dvakrat več energije kot beljakovine ali ogljikovi hidrati. Tako organizem shrani v istem prostoru dvakrat več energije kot beljakovine ali ogljikovi hidrati. Visoka vrednost maščob kot vira energije pa tudi razloži, zakaj tako težko shujšamo. 1g beljakovin in ogljikovih hidratov sprosti pri presnovi manj kot 20×10^3 J, 1g maščob pa blizu 40×10^3 J. Lipidi so odlični izolator za telo. Lipidi bistveno pripomorejo k delovanju našega živčevja, saj so živčna vlakna obdana z lipidno oblogo, ki ščiti pred izgubo električnih impulzov na njihovi poti od možganov k sprejemniku in nazaj. Raziskave možganov jim pripisujejo pomembno vlogo tudi pri spominu.

Lipidi so kemijsko raznolike spojine, ki jih razdelimo v dve skupini: lipidi, ki imajo estersko strukturo; mednje uvrščamo: masti in olja, voske, fosfolipide in glikolipide, in pa lipidi, ki niso estri; to pa so steroidi, terpeni in prostaglandini. Tudi funkcije lipidov so raznolike. Predstavljajo zalogo energije (masti in olja), ščitijo organizme pred vplivi okolja (voski), sestavljajo celično membrano (fosfolipidi in sfingolipidi) in se uporabljajo kot čistila in emulgatorji (maščobne kisline oz. njihove soli).



Iz semen sončnic pridobivajo sončnično olje



Dlake živali so prevlečene z voski.

Skupna lastnost lipidov

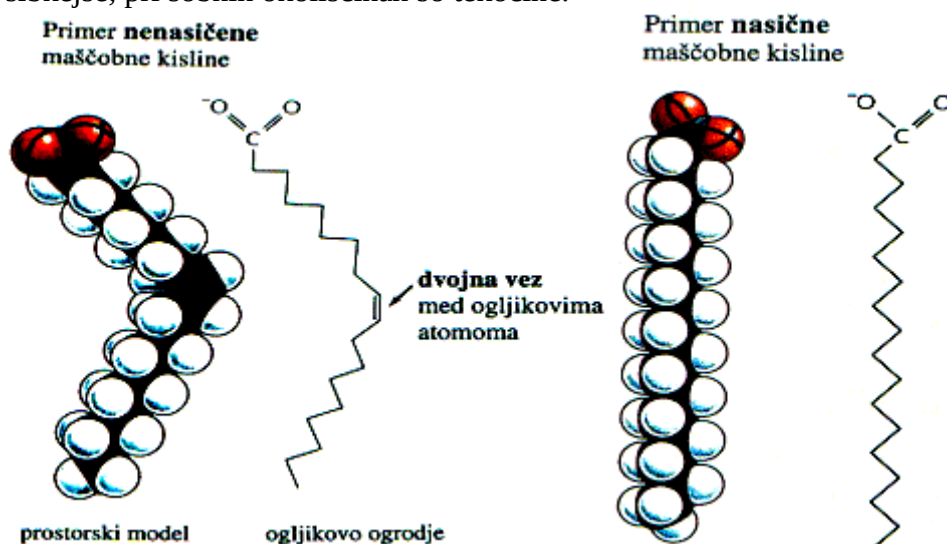
Lipidi so netopni v vodi, topni pa so v nepolarnih organskih topilih; heksanu, benzenu, toluenu... Lipidi imajo tudi nižjo gostoto kot voda (olje, slanina, vosek,...plavajo na vodi).

LIPIDI Z ESTERSKO STRUKTURO

Triacilgliceroli

Triacilgliceroli so najbolj razširjeni naravni lipidi. So estri glicerola in maščobnih kislin. Pogosto jih imenujemo trigliceridi.

Trigliceridi višjih rastlin in živali vsebujejo maščobne kisline s po 10 do 20 ogljikovimi atomi. Nenasičene maščobne kisline nastopajo kot cis izomeri. Nasičene maščobne kisline imajo nerazvejano zgradbo, zato se lahko molekule zlagajo v strukturo, ki je pri sobnih okoliščinah trdna. Molekule nenasičenih maščobnih kislin, ki so npr. sestavine oljčnega olja, so znatno bolj upognjene, zato se molekule težje približajo druga drugi, vezi med njimi so šibkeje, pri sobnih okoliščinah so tekočine.

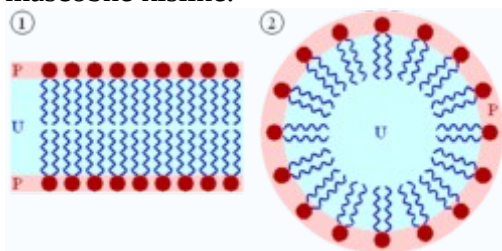


Polarna glava – nepolarni rep

Maščobne kisline so zgrajene iz polarne glave in nepolarnega radikala, pravimo mu rep. Elektrostatični potencial na polarni glavi je pri karboksilni kislini močno negativen, na vodiku hidroksilne skupine je pozitiven. Preostala molekula pa nima izraženega ne pozitivnega ne negativnega potenciala.

Maščobne kisline tvorijo v polarnih topilih plastovite strukture ali pa micelle. Plastovite in micelne strukture se stabilizirajo tako, da polarne glave tvorijo vodikove vezi z molekulami vode, med nepolarnimi repi pa možne šibke van der Waalsove interakcije.

Človeško telo je sposobno iz ogljikovih hidratov in proteinov sintetizirati nasičene in mononenasičene maščobne kisline, ni pa sposobno sintetizirati polinenasičenih maščobnih kislin, kot sta npr. linolna (9,12-oktadekadienojska kislina) in linolenska kislina (9,12,15-oktadekatrienojska kislina). Polinenasičene maščobne kisline zato uvrščamo med esencialne maščobne kisline.



Lipidni dvosloj

Micel

Masti in olja

Masti in olja so estri glicerola (1,2,3-propantriola) in maščobnih kislin. Te estre imenujemo gliceride.

Lahko so vse tri hidroksilne skupine glicerola zaestrene z enako maščobno kislino, lahko pa v molekuli glicerida nastopajo različne maščobne kisline.

Masti in olja so praviloma sestavljeni iz 95 do 97% trigliceridov.

Triacilgliceroli ki vsebujejo nasičene maščobne kisline, znaten delež palmitinske, stearinske ali drugih nasičenih maščobnih kislin, so pri sobni temperaturi trdni jih imenujemo masti.

Masti so v glavnem živilskega izvora (kopenske živali vsebujejo od 40 do 50 masnih odstotkov nasičenih maščobnih kislin). Glavna funkcija masti je energijska zaloga. Človek lahko uskladišči v maščevju zaloge maščob, da zadosti potrebi po energije za 2-3 mesece.

Ogljikovih hidratov lahko shranimo samo za 24 ur.

Triacilgliceroli, ki vsebujejo znaten delež oleinske, linolen ali drugih nenasičenih maščobnih kislin, so pri sobni temperaturi tekoči, imenujemo jih olja. Olja so praviloma rastinskega izvora (vsebujejo manj kot 20 masnih odstotkov nasičenih in več kot 80 masnih odstotkov nenasičenih maščobnih kislin).

Olja in masti so bolj nepolarne kot maščobne kisline in celo micelle ne tvorijo tako zlahka kot maščobne kisline. Na fazni meji med zrakom in vodo se molekule olja in masti uredijo v enojno monomolekularno plast. Polarne glave estrikih vezi so obrnjene proti vodni plasti, nepolarne akilne skupine pa so v stiku z zrakom.

Katalitsko hidrogeniranje nenasičenih maščobnih kislin

To je pretvorba olj v masti in je v industriji zelo pomembna reakcija. Reakcija poteče z vodikom v prisotnosti kovin prehoda kot katalizatorjev.

Margarino, ki jo uporabljamo v prehrani, pripravijo s hidrogeniranjem koruznega ali sojinega olja, ki mu dodajo vodo, mleko v prahu, vitamine, barvila in dišave.

Žarkost maščob

Gotovo ste opazili, da maslo na zraku in vlagi zelo hitro razvije neprijeten, oster vonj, pravimo, da je postalo žarko. Tudi olje pri nepravilnem hranjenju postane žarko. Od kod ta neprijeten vonj?

Žarkost maščob je posledica avtooksidacije- je počasna oksidacija spojin s kisikom iz zraka. Nenasičene maščobne kisline se oksidirajo in razgradijo do karboksilnih kislin z nižjimi molekulskimi masami, ki imajo neprijeten vonj.

Da bi preprečili žarkost maščob, dodajajo v prehranski industriji izdelkom antiokside. Znana antioksidanta sta vitamin C in vitamin E.

Vitamina hitreje reagirata z zračnim kisikom kot dvojne vezi v molekuli nenasičenih maščobnih kislin in s tem upočasnita oksidacijo nenasičenih maščobnih kislin.

Pri razgradnji maščobe ob premočnem segrevanju nastaja tudi propenal, ki je rakotvoren in daje prežgani maščobi značilen, zelo neprijeten vonj. Zato pregretih maščob ne uporabljamo.

Kako pridobivamo milo?

Surovine za pripravo mil so masti in olja ter različne maščobne kisline. Iz masti in olja poteka sinteza mil z bazično hidrolizo. Še bolj enostavno pa pridobivamo mila iz maščobnih kislin. Izvedemo nevtralizacijo z vodno raztopino natrijevega ali kalijevega hidroksida. Trigliceridi, ki se danes uporabljajo za proizvodnjo mil, so iz goveje maščobe, kokosovega ali palmovega olja. Po končani hidrolizi milo izsilijo z dodatkom natrijevega klorida. Surovo milo je treba dodatno čistiti, saj vsebuje številne nečistoče, med drugim tudi natrijev hidroksid in natrijev klorid. Z nadaljnjo obdelavo pretvorijo surovo milo v pH-kontrolirano milo, medicinsko milo itd.

Površinsko aktivna sredstva

To so snovi, ki znižajo površinsko napetost vode in hkrati omogočajo odstranjevanje madežev iz različnih površin. Površinsko napetost vode zmanjšajo maščobne kisline oz. njihove soli, mila, ter sintetične spojine podobne zgradbe, ki jih imenujemo detergenti. Čistilni učinek mil in detergentov je povezan z njihovo zgradbo, to je polarno – hidrofilno glavo in nepolarnim – hidrofobnim repom. S hidrofobnim repom se vežejo na umazanijo, s hidrofilno glavo pa na molekule vode, na tak način tvorijo micelle, ki predstavljajo vodotopno obliko mila. Milo odstrani umazanijo s površine s pomočjo nepolarnega repa, ki umazanijo odda, polarna glava pa omogoči, da jo spere.

Površinsko aktivna sredstva glede na zgradbo polarne glave razdelimo na štiri skupine: anionska (negativna), neionska (brez naboja), kationska (pozitivna) in amfotermna (pozitivna/negativna).

Polarna glava ima lahko negativen naboj – to so anionska površinsko aktivna sredstva. Med anionska sredstva sodijo mila in sintetični detergenti npr. natrijev sulfat. Neionska površinska sredstva imajo nevtralno polarno glavo. So najbolj številna med površinsko aktivnimi molekulami, mednje sodijo spojine, ki so derivati ogljikovih hidratov, pa tudi povsem sintetične spojine na osnovi etilenglikola. Kationska površinska sredstva imajo glavo s pozitivnim nabojem. Kationska čistilna sredstva so zelo agresivna in se uporabljajo predvsem kot industrijska čistila. Amfotermna površinsko aktivna sredstva imajo dvojni naboj na polarni glavi, pozitivnega in negativnega, uporabljajo jih zlasti za detergente in kot emulgatorje.

Površinsko aktivna sredstva in okolje

Mila in detergenti, ki nam jih ponujajo različni proizvajalci, so v bistvu formulacije, kar pomeni, da so poleg aktivne komponente v mešanici še dodatki. Dodatki so nevtralna polnila in topila, ki proizvodom znižujejo ceno ter aktivni dodatki, ki povečajo učinek čiščenja. Kot aktivne dodatke dodajajo detergentom encime, optična belilna sredstva ter sredstva za mehčanje vode. Zlasti slednja imajo negativen učinek na okolje. Fosfate dodajajo detergentom kot mehčalo za vodo in dispergantne za umazanijo. Ti dve funkciji opravljajo fosfati izredno učinkovito; zazdaj še niso našli enakovrednih nadomestil za fosfate. Uporaba fosfatov kot dodatkov detergentom se je zelo razširila, zato so s pranjem prišle v naravne vode velike količine fosfatov, ki so povzročile povečano eutrofikacijo voda. V vodi, ki je eutrofična (bogata s hranilnimi snovmi), se zelo hitro razraščajo alge. Okolju pa niso nevarni le dodatki, ampak tudi aktivne komponente površinsko aktivnega sredstva. Da bi povečali čistilni učinek površinsko aktivnih sredstev, so pripravili detergente, ki imajo razvejan polarni rep. Molekule takega detergenta imajo terciarne in kvaterne ogljikove atome. Take strukture mikroorganizmi težko razgradijo, zato se kopičijo v okolju.

Fosfolipidi

Fosfolipidi ali fosfoacilgliceroli so sestavljeni lipidi in druga najbolj razširjena skupina naravnih lipidov. V fosfolipidih je glicerol zaestren z maščobnima kislinama in fosforjevo (V) kislino. Najpogostejše maščobne kisline v fosfolipidih so palmitinska, stearinska in oleinska kislina. Fosforjeva kislina je zaestrena še z nizkomolekularnim aminoalkoholom: etanolaminom ali holinom.

Fosfolipidi skupaj s sfingolipidi sestavljajo celične membrane. Fosfolipidi imajo zantno bolj polarno glavo kot običajno masti in olja, njihov rep pa je sestavljen le iz dveh alkilnih verig. Zaradi dveh repov v vodnem mediju težko tvorijo micelne strukture, kar je značilno za maščobne kisline, pač pa se stabilizirajo tako, da tvorijo dvojne plasti. Značilno dvojno plastovito zgradbo imajo tudi celične membrane, ki pa poleg lipidne osnove vključujejo še druge makromolekule. Nepolarne ogljikovodikove verige maščobnih kislin predstavljajo hidrofobne dele molekul fosfolipida, fosfatne esterske skupine pa polarne (hidrofilne) dele molekul.

Glikolipidi

Vsebujejo ogljikove hidrate, največkrat galaktozo, redkeje glukozo ali aminosladkorje. Alkoholna komponenta je lahko glicerol, lahko pa tudi sfingozin.

Če je alkoholna skupina glicerol, sta dve hidroksilni skupini zaestreni z maščobnima kislinama, ena pa je povezana z estersko vezjo z anomerno (anomera- α in β izomera) skupino -OH sladkorja.

Če pa je alkoholna skupina sfingozin, je ena hidroksilna skupina povezana z estersko vezjo z molekulo sladkorja, amino skupina pa je povezana z molekulo maščobne kisline z amidno vezjo.

Voski

Voski so estri višjih maščobnih kislin in višjih alkoholov. Višji alkoholi imajo v molekuli več kot deset ogljikovih atomov. Organizmi proizvajajo voske zaradi vrste razlogov. Eden glavnih razlogov je zaščita pred vplivi okolja. Voski so bolj odporni proti hidrolizi kot masti in olja, hidroliza poteče pri višjih temperaturah in koncentracijah hidroksidov. Naravni voski so zmesi, ki vsebujejo tudi parafin, maščobne kisline, sekundarne alkohole in ketone. Voski prekrivajo dlako, perje in volno živali (race, ptice, ovce,...) in jih ščitijo pred omočitvijo z vodo, izgubo toplote in napadi zajedavcev. V rastlinskem svetu pa voski prekrivajo liste, sadeže in semena, ki jih ščitijo pred izsušitvijo, napadi plesni in jim dajejo tudi lepši, vabeč videz. Sadni voski vsebujejo ciklične spojine.

Zelo razširjena je uporaba čebeljega voska (gradijo satovje), katerega glavna sestavina je ester miricil alkohola in palmitinske kisline (trivialno ime: miricil palmitat).

Kemijsko je čebeljemu vosku podoben spermacet, ki se nahaja v glavi kitov glavačev. Lanolin ali vosek volne je zmes lipidov, ki jo dobe z ekstrakcijo volne z nepolarnimi in nizkopolarnimi topili. Zanimivo je, da vsebujejo estri, ki sestavljajo lanolin, v pretežni meri razvejane ogljikove verige, ki jih sicer med lipidi redko srečamo.

Voske uporabljajo v svečarski, kozmetični in prehranski industriji, iz njih izdelujejo loščila za pohištvo in čistila.

LIPIDI, KI NIMAJO ESTERSKE STRUKTURE

Steroidi

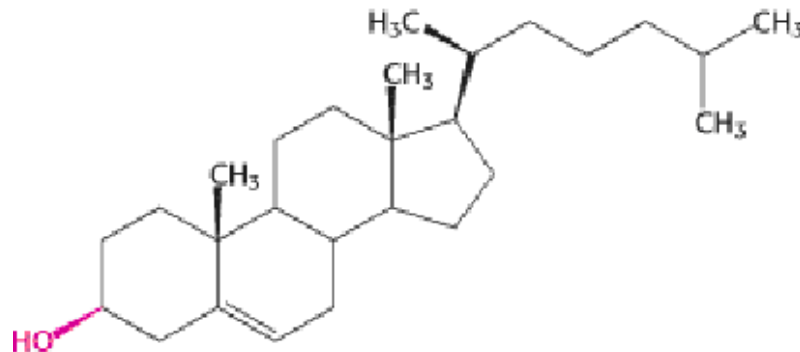
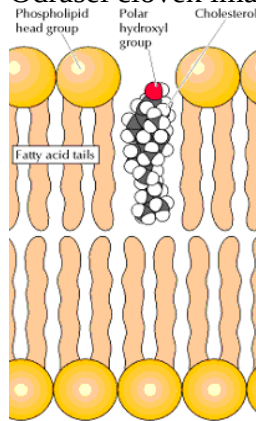
Med lipide uvrščamo tudi steroide, čeprav sta njihova zgradba precej različni od zgradbe drugih lipidov. Osnovno strukturo steroidov predstavljajo trije šestčlenski in en petčlenski kondenzirani obroči.

Pomembnejši steroidi: testosteroni, androsteron, progesteron, estron, kortizon in kortizol.

Značilni predstavnik steroidov pa je holesterol. To je bela, v vodi netopna in vosku podobna trdna spojina v krvni plazmi in v vseh živalskih tkivih.

Sinteza holesterola poteka v jetrih iz nasičenih maščobnih kislin. Znatne količine pa ga organizem dobi tudi z uživanjem s holesterolom bogatih živil, kot so jajca, meso in mlečni izdelki. Z uživanjem s holesterolom bogate hrane se količina holesterola v krvi poveča. Holesterol potuje po krvi vezan na lipoproteinske molekule.

Odrasel človek ima približno 140g holesterola, od tega ga je okoli 120g v membranah.



Holesterol

Biološke membrane

Večina membran vsebuje 60% proteinov in 40% lipidov. Toda pri živčnih celicah najdemo kar do 75% lipidov. Med lipidi so najbolj pomembne sestavine membran fosfolipidi in glikolipidi, pa tudi steroidi.

V bioloških membranah se lipidi uredijo tako, da se usmerijo s polarnimi glavami navzven in z nepolarnimi repi navznoter.

Za prehajanje snovi skozi membrano v celico in iz nje so odgovorni predvsem proteini.

Nekateri proteini sežejo le delno v membrano, nekateri pa skozi njo. Prisotnost holesterola poveča togost membrane.

