

LIPIDY

Lipidy sú po chemickej stránke **estery vyšších karboxylových kyselín a alkoholov**, ich molekuly sú pomerne chudobné na kyslík. Lipidy tvoria veľmi rozmanitú skupinu látok, ktorej spoločnou vlastnosťou je ich **rozpustnosť v organických rozpúšťadlách, ale len čiastočná rozpustnosť, resp. úplná nerozpustnosť vo vode. Majú pomerne nízku teplotu topenia.**

Lipidy sú nevyhnutné:

- pre **stavbu** bunkových štruktúr a tkanív,
- sú **zdrojom energie** pre organizmus,
- chránia organizmus **pred stratou tepla** ako aj pred **mechanickým poškodením**,
- zúčastňujú sa na **stavbe nervových buniek** a **obaľujú nervové vlákna**,
- vytvárajú prostredie, v ktorom sú rozpustné látky inak nerozpustné vo vode (niektoré vitamíny, hormóny, liečivá, farbivá).

ROZDELENIE LIPIDOV

Podľa pôvodu delíme lipidy na **živočíšne a rastlinné lipidy**

Podľa samotného molekulového zloženia lipidov ich delíme :

1. **masťné kyseliny** - vyššie karboxylové kyseliny, podľa počtu dvojitých väzieb:
 - **nasýtené masťné kyseliny** - obsahujú v molekule len jednoduché väzby,
 - **nenasýtené masťné kyseliny** - obsahujú v molekule 1 alebo viac dvojitých väzieb,
2. **jednoduché lipidy** - estery vyšších masťných kyselín a alkoholu:
 - **tuky a oleje** - estery vyšších masťných kyselín a trojsýtného alkoholu glycerolu,
 - **vosky** - estery vyšších masťných kyselín a jednosýtného alkoholu s dlhým reťazcom,
3. **zložené lipidy** - v molekule sa nachádza "nelipidická" časť:
 - **fosfolipidy** - obsahujú v molekule zvyšok kyseliny H_3PO_4 ,
 - **glykolipidy** - obsahujú v molekule sacharid,
4. **izoprenoidné lipidy** - lipidy odvodené od izoprénu:
 - **terpény a steroidy**,
 - **karotenoidy**.

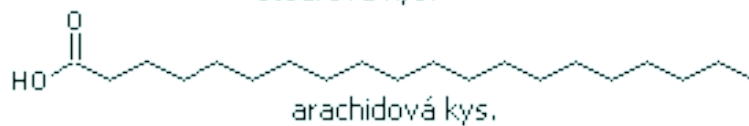
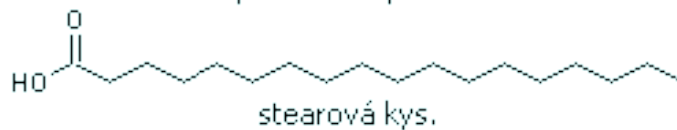
MASTNÉ KYSELINY

Mastné kyseliny po chemickej stránke predstavujú **karboxylové kyseliny s dlhým postranným reťazcom**, nazývané sú preto aj **vyššie karboxylové kyseliny**. Viac ako polovica živočíšnych a rastlinných mastných kyselín sú **nenasýtené** (obsahujú dvojitú väzbu), **väčšinou sú niekoľkonásobne nenасыtené** (2 a viac dvojitých väzieb).

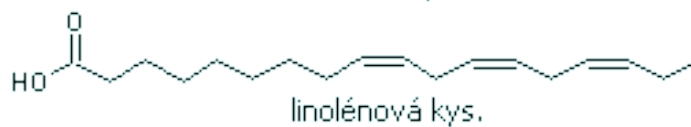
Tab. Prehľad niektorých mastných kyselín			
## C : ## =	Bežný názov	Štruktúra	Bod topenia (°C)
<i>Nasýtené mastné kyseliny</i>			
12 : 0	laurová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44,2
14 : 0	myristová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	52,0
16 : 0	palmitová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63,1
18 : 0	stearová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69,6
20 : 0	arachidová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	74,4
22 : 0	behenová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	81,0
24 : 0	lignocerová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	84,2
<i>Nenasýtené mastné kyseliny</i>			
16 : 1	palmitoolejová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-0,5
18 : 1	olejová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13,4
18 : 2	linolová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-9,0
18 : 3	linolénová	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-17,0
20 : 4	arachidonová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-49,5
24 : 1	nervonová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	39,0

Prvý stĺpec značí pomer počtu uhlíkov (C) k počtu dvojitých väzieb (=) v molekule mastnej kyseliny, čo má priamy vzťah k jej teplote topenia.

NASÝTENÉ MASTNÉ KYSELINY:



NENASÝTENÉ MASTNÉ KYSELINY:



Esenciálne mastné kyseliny sú mastné nenasýtené kyseliny (najmä v rozmedzí 16 až 20 uhlíkových atómov v molekule), ktoré **sú nevyhnutné a je ich potrebné dodávať do organizmu v potrave, lebo si ich organizmus nevie sám vyrobiť**. Pri chýbaní mastných esenciálnych kyselín sa už dávnejšie pozorovalo viacero príznakov, ako sú napr. zastavenie rastu živočíchov, poruchy obličiek, zápaly kože, zníženie pohlavných funkcií. Esenciálne mastné kyseliny sa preto niekedy označujú aj ako **vitamíny F**.

JEDNODUCHÉ LIPIDY

Jednoduché lipidy predstavujú estery vyšších mastných kyselín s alkoholom.

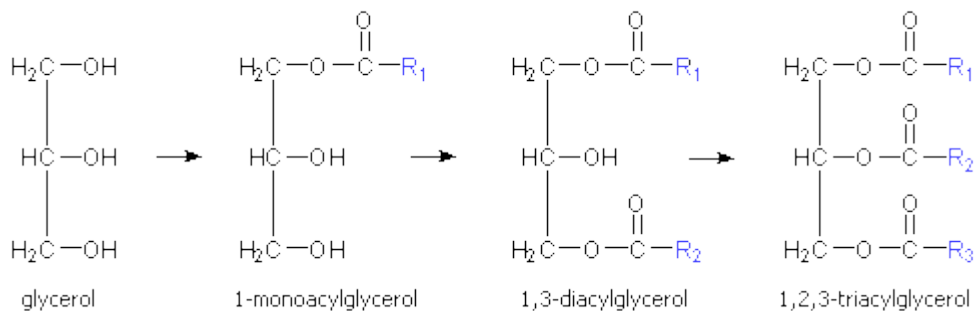
Podľa typu alkoholu ich rozdeľujeme:

1. **acylglyceroly** (tuky a oleje)
2. **vosky**

Najčastejšie sa v lipidoch vyskytuje alkohol glycerol (C₃), cetylalkohol (C₁₆), sfingozín (C₁₈), a melisilalkohol (C₃₀).

ACYLGLYCEROLY – TUKY A OLEJE

Sú estery vyšších karboxylových kyselín, ktoré majú vo svojej molekule alkohol **propantriol**, čiže **glycerol**. Je to trojsýtny alkohol, preto sa môže esterifikovať jedna, dve alebo aj všetky tri hydroxylové skupiny. Podľa toho poznáme acylglyceroly:



Ak sú všetky zvyšky karboxylových kyselín -R rovnaké, ide o **jednoduché acylglyceroly**. V prípade, že zvyšky karboxylových skupín -R nie sú rovnaké, hovoríme o **zmiešaných acylglyceroloch**. **Energetická hodnota** na 1g tuku je 38 kJ.

VLASTNOSTI A VÝZNAM

Tuky sú tuhé látky, pretože ich mastné kyseliny neobsahujú (alebo len veľmi málo) dvojité väzby. Čím je **obsah dvojitých väzieb vo zvyškoch mastných kyselín vyšší**, klesá u nich **teplota topenia**, a vtedy sú to **kvapalné oleje**.

ŽLTNUTIE TUKOV

Žltnutie alebo **starnutie** lipidov - nevýhodou nenasýtených karboxylových kyselín je, že **na vzduchu sa dvojité väzby oxidujú kyslíkom, dlhé reťazce sa štiepia na nižšie aldehydy a ketóny, ktoré zapáchajú**. Účinnou ochranou pred starnutím je **stužovanie tukov**. Nasýtením

dvojitých väzieb vodíkom (katalytická hydrogenácia) sa z olejov stávajú tuhé látky - tuky, pričom sa ale stráca ich pôvodná biologická hodnota pre náš organizmus.

HYDROLÝZA TUKOV

KYSLÁ HYDROLÝZA

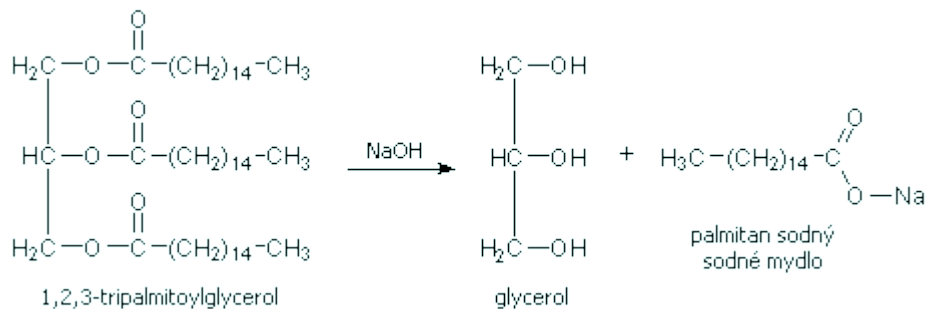
Pri kyslej hydrolýze tukov dochádza k spätnej reakcii vzniku tukov a znovu nám vznikajú východiskové produkty, t. j. **glycerol a karboxylová kyselina**.

ZÁSADITÁ HYDROLÝZA

Zásaditá hydrolýza sa uskutočňuje pomocou alkalických hydroxidov. Pomocou KOH alebo NaOH vznikajú **mydlá**.

Zmydelňovanie - hydrolýzou tukov môžeme dosiahnuť rozpad molekuly lipidu na jednotlivé zložky, t.j. glycerol a masťné kyseliny. V prípade, že lipidy hydrolyzujeme pôsobením **NaOH alebo KOH**, vzniká okrem glycerolu aj soľ karboxylovej kyseliny. Vzniknutá soľ je vlastne mydlo.

Hydrolýzou s NaOH dostaneme tzv. **suché sodné mydlo**, vhodné na výrobu čistiacich a pracích prostriedkov, použitím **KOH** bude produktom hydrolýzy **mazľavé draselné mydlo**, ktoré môžeme použiť na výrobu dezinfekčných prostriedkov.



VYSYCHANIE OLEJOV

Vysychanie olejov je proces, ktorý je spôsobený **polymerizáciou a oxidáciou molekúl**. Toto „vysychanie“ sa týka olejov, ktoré **obsahujú nenasýtené karboxylové kyseliny s viacerými dvojitými väzbami** (ľanový). Na vzduchu sa menia na tuhú a pružnú látku, ktorá sa používa na výrobu fermeží. Tie sa používajú na výrobu náterov na drevo. **Pridaním katalyzátorov (oxid mangánu, oxid chrómu) môžeme vysychanie urýchliť.**

V organizme sa tuk vyskytuje v dvoch formách :

Rezervný (zásobný) tuk sa v organizme ukladá vtedy, keď je v potrave veľa lipidov, alebo iných látok, z ktorých tuk môže vzniknúť. U živočíchov sa tento tuk ukladá v tele najmä v mimoriadnych životných obdobiach (napr. pred migráciou alebo zimným spánkom).

Rozloženie tukových zásob býva hlavne v podkožnom väzive a v medzisvalových priestoroch. Tento druh tuku slúži predovšetkým ako zdroj energie (v porovnaní so sacharidmi sa z tukov uvoľňuje asi 4,5x viac energie).

Naopak **štruktúrny tuk** sa nikdy v organizme nespotrebuje, pretože tvorí základ biologických membrán.

STUŽOVANIE TUKOV

Stužovanie tukov je proces, ktorého základom je **katalytická hydrogenácia na dvojitých väzbách**, ktorá prebieha **pod tlakom, pôsobením vodíka**. Katalyzátorom pri tejto reakcii je práškový nikel. Vodík sa pri tomto procese aduje na dvojité väzby nenasýtených karboxylových kyselín (viaže sa na atómy C, ktoré sa spájajú dvojitou väzbou) a dochádza k vzniku nasýtených karboxylových kyselín. V praxi to znamená, že **oleje sa menia na tuky**. Stužené tuky sú odolné voči žltnutiu a nezapáchajú. Hydrogenáciou vznikajú **tzv. trans izoméry mastných kyselín**, ktoré majú výrazne **negatívne účinky na ľudské zdravie** :

- zvyšujú hladinu cholesterolu

- **negatívne ovplyvňujú funkcie membrán všetkých buniek organizmu človeka** (keďže nenasýtené mastné kyseliny sú aj súčasťou bunkových membrán, „cudzí“ trans mastná kyselina vložená do „múrka“ membrány namiesto cis molekuly, pôsobí ako jedna tehla položená naopak. Čím ich bude viac, tým je celá membrána zraniteľnejšia...

V súčasnosti sa práve vzhľadom **na snahu o elimináciu týchto negatívnych účinkov hydrogenácie používa nová metóda – interesterifikácia**. Pri tomto procese dochádza k **presunu jednotlivých mastných kyselín v rámci molekuly triglyceridu ale bez zmeny zloženia a geometrie molekuly**. Pri interesterifikácii sa výrazne znižuje podiel trans-mastných kyselín v konečnom produkte.

VOSKY

Vosky majú vo svojich molekulách **esterifikovaný jednosýtny alkohol s dlhším uhlíkovým reťazcom**, napr. cetylalkohol (C₁₆), stearylalkohol (C₁₈), myricylalkohol (C₂₂).

Vosky sú známe predovšetkým z rastlinnej ríše, nachádzajú sa na povrchu listov a plodov a účinne chránia rastlinný organizmus pred neregulovaným výdajom vody a tým pred vysychaním. Živočíšne vosky produkujú napr. vodné vtáky, ktoré ich využívajú proti zmáčaniu peria vodou, hmyz chráni vosky pred vyschnutím.

Pre človeka má hospodársky význam **včelí vosk**, ktorý včely používajú pri výrobe plástov a **lanolín**, ktorý sa vyrába z ovčej vlny. Vorvaň tuponosý (*Physeter catodon*) má v lebečnej dutine a dutinách pozdĺž chrbtice žltkastú tekutinu, ktorá obsahuje vosk **vorvaňovinu (cetaceum, spermacet)**. Má široké využitie v lekárstve a kozmetickom priemysle, ale aj pri

výrobe sviečok. Živočíšny vosk **pižmo**, ktorý sa nachádza v tukových váčkoch pižmoňa severského (*Ovibos moschatus*), používa sa pri výrobe parfumov.

ZLOŽENÉ LIPIDY

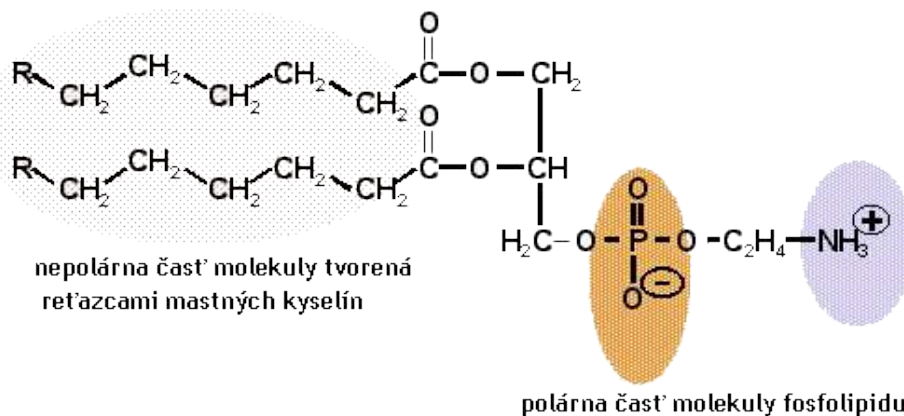
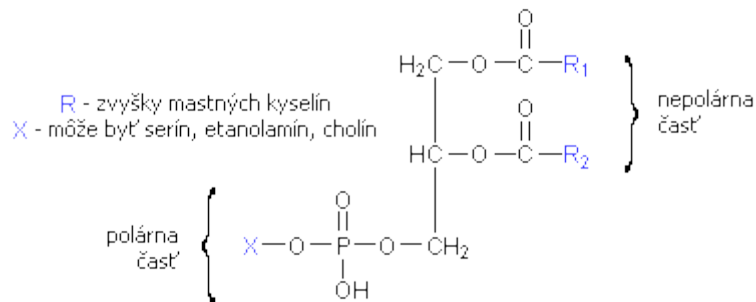
V molekule zložených lipidov sa **okrem zvyšku alkoholu a vyššej karboxylovej kyseliny nachádzajú aj ďalšie zložky**, podľa ktorých rozlišujeme zložené lipidy, napríklad:

- **fosfolipidy** obsahujú v molekule aj estericky viazanú kyselinu trihydrogenfosforečnú,
- **glykolipidy** majú v molekule aj sacharidovú zložku, najčastejšie glukózu alebo galaktóru...

FOSFOLIPIDY

Fosfolipidy (fosfatidy, glycerofosfolipidy) sú zložené z **glycerol-3-fosfátu**, ktoré je na uhlíkových atómoch C₁ a C₂ esterifikovaný masnými kyselinami.

Sú hlavné lipidové zložky biomembrán, preto ich označujeme aj ako **membránové lipidy**. Ich molekuly sú **amfifilné**, tzn. že majú polárnu (hydrofilnú) a nepolárnu (hydrofóbnú) časť, čo podmieňuje vznik fosfolipidových dvojvrstiev. Nepolárne reťazce masných kyselín sú orientované k sebe a polárne časti fosfolipidov smerujú do vodného prostredia. Takýmto spôsobom membrána neumožňuje samovoľný prenos polárnych zlúčenín cez membránu.



GLYKOLIPIDY

V molekule glykolipidov sa nachádza **zvyšok monosacharidov**, ktorým môže byť napríklad galaktóza alebo glukóza. Tieto zvyšky sú **viazané glykozidovou väzbou na časť lipidov**. Nájde ich napríklad v sivej mozgovej kôre alebo v bunkovej membráne. Napríklad: kerazín, cerebrón, nervón a podobne.

Pozn. :

Medzi najtypickejšie a najrozšírenejšie fosfolipidy patria **lecitíny** (fosfatidylcholíny), ktoré majú na mieste **X-** naviazaný **cholín**. Vyskytujú sa v červených krvinkách, nadobličkách, pečeni, veľa je ich vo vaječnom žĺtku, v mozgovom tkanive, mieche, srdcovom svale. **Etanolamín** namiesto cholínu majú v molekule **kefalíny**, druhé najrozšírenejšie fosfolipidy. **Inositol-3-fosfát (IP₃)** a **diacylglycerol (DAG)** sú druhí poslovia v niektorých signálnych dráhach. Odvodzujú sa štiepením fosfatidylinositolu-1,4,5-trifosfátu (PIP₃).

IZOPRENOIDNÉ LIPIDY

TERPÉNY A STEROIDY

Terpény sú prevažne látky **rastlinného pôvodu**, ktoré sú dôležité pre rastliny napr. ako lákače opel'ovačov, lebo sú **farebné a voňavé**.

Steroidy (steroly) sú typické molekulové štruktúry **živočíchov a človeka**, niektoré sa však nachádzajú aj v hubách (ergosterol) a v rastlinách (stigmasterol). K steroidom patrí veľa fyziologicky účinných látok: **cholesterol, kalciferoly (sem patrí vitamín D), steroidné hormóny, žlčové kyseliny, jedovaté sekréty a iné**.

Kalciferoly (vitamíny D) sú dôležité steroidné látky najmä pre metabolizmus minerálnych látok v organizme.

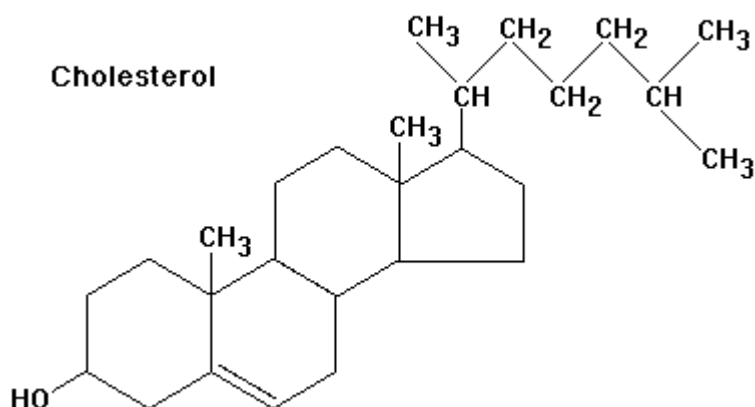
Steroidné hormóny - patria sem ženské aj mužské pohlavné hormóny, ktorými sú napríklad testosterón, progesterón, estradiol a hormóny kôry nadobličiek – kortikoidy. Steroidné hormóny sú produkované pohlavnými žľazami, kontrolujú pohlavné pochody a nástup sekundárnych pohlavných znakov.

Žlčové kyseliny sú významnými látkami, ktoré vplývajú na metabolizmus tukov. Vylučujú sa žlčou, ktorá spôsobuje **emulgáciu tukov**, t.j. rozpad veľkých čiastočiek tukov na menšie, ľahšie stráviteľné kvapôčky. Niektoré jedovaté látky rastlín (náprsník) a živočíchov (ropucha) sú taktiež steroidné charakteru.

CHOLESTEROL

Cholesterol je typickým **živočíšnym sterolom**, ktorý sa vyskytuje vo všetkých bunkách a tekutinách. Izolovaný bol po prvýkrát v roku 1784 zo žlčových kameňov.

Cholesterol je **vo vode nerozpustná zlúčenina**. Jeho molekula je amfifilná, nepolárnu časť predstavuje "chvostík" dlhého uhlíkového reťazca, slabý polárny charakter má OH skupina umiestnená na opačnom konci molekuly. **Kondenzované cykly dodávajú molekule cholesterolu väčšiu pevnosť** ako majú ostatné membránové lipidy.



V ľudskom organizme sú dva zdroje cholesterolu:

- 1. vonkajší** (exogénny), pochádzajúci z potravy
- 2. vnútorný** (endogénny), syntetizovaný v prevažnej miere bunkami pečene.

VÝZNAM LDL a HDL CHOLESTEROLU

Keďže je cholesterol nerozpustný vo vode (a teda aj v krvi), jeho prenos je viazaný na **lipoproteínové komplexy**, čo sú akési guľaté vaky (vezikuly), vo vnútri ktorých sa nachádzajú molekuly cholesterolu. A tu sa stretávame s fenoménom "dobrého" a "zlého" cholesterolu.

Cholesterol, ktorý putuje **z pečene do cieľových tkanív** krvným riečišťom, je viazaný na tzv. **LDL** lipoproteínové častice s nízkou hustotou (*angl.* low density lipoprotein), zatiaľ čo opačný prenos cholesterolu (**z tkanív do pečene**) sa zabezpečuje cez **HDL** častice o vysokej hustoty (*angl.* high density lipoprotein).

Nadbytočný cholesterol sa z tela vylučuje vo forme žlčových kyselín, čím sa telo bráni pred jeho nadbytočným hromadením. Pri dlhodobejšom veľkom príjme exogénneho cholesterolu (masťné jedlá a pod.) dochádza k **nadbytku LDL** častíc, ktoré sa v krvnom riečišti **hromadia a**

môžu spôsobiť zužovanie (arterioskleróza) a následné upchatie ciev, hlavne v mozgu alebo v srdci - infarkt.

Cholesterol prenášaný LDL časticami sa preto nazýva "zlým", zatiaľčo **cholesterol prenášaný HDL časticami sa označuje ako "dobrý"**, pretože **úlohou HDL častíc je vychytávať nadbytočný cholesterol** z krvi a transportovať ho do pečene na spracovanie.

Okrem toho, že je cholesterol nevyhnutnou súčasťou **bunkových membrán**, ktorým dodáva vhodnú konzistenciu, je potrebný aj na správne fungovanie **fagocytujúcich buniek zabezpečujúcich imunitu**. Podieľa sa na stavbe buniek. Bez cholesterolu tuhnú a strácajú svoje funkcie aj červené krvinky, znižuje sa činnosť srdca, mäknú kosti, zvyšuje sa náklonnosť k zápalom. Nadbytok cholesterol má za následok spomínané kritické zužovanie ciev a hrozí riziko infarktu (ak je pomer LDL : HDL väčší ako 3,5).

Cholesterol je východiskovou zlúčeninou na syntézu **steroidných hormónov a žlčových kyselín**. Jeho derivát – 7-dehydrocholesterol sa pôsobením ultrafialového žiarenia v pokožke mení na vitamín **D₃- cholekalciferol**.

KAROTENOIDY

Karotenoidy vznikajú v organizmoch rastlín a mikroorganizmov ako žlté, oranžové, červené alebo fialové farbivá dobre rozpustné v lipidoch. U živočíchov a človeka sa tieto látky menia na rozmanité a fyziologicky významné zlúčeniny, napr. β -karotén je prekursorom vitamínu A.

