

## DUM č. 9 v sadě

### 22. Ch-1 Biochemie

Autor: Martin Krejčí

Datum: 04.03.2014

Ročník: 6AF, 6BF

Anotace DUMu: Jednoduché lipidy – acylglyceroly + vosky

Materiály jsou určeny pro bezplatné používání pro potřeby výuky a vzdělávání na všech typech škol a školských zařízení. Jakékoliv další využití podléhá autorskému zákonu.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

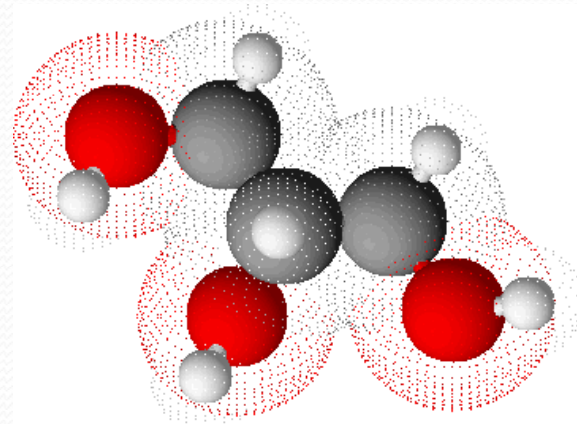
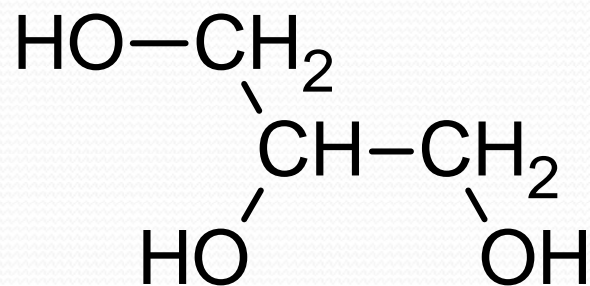
# LIPIDY

## Lipidy II.

Jednoduché lipidy – acylglyceroly + vosky

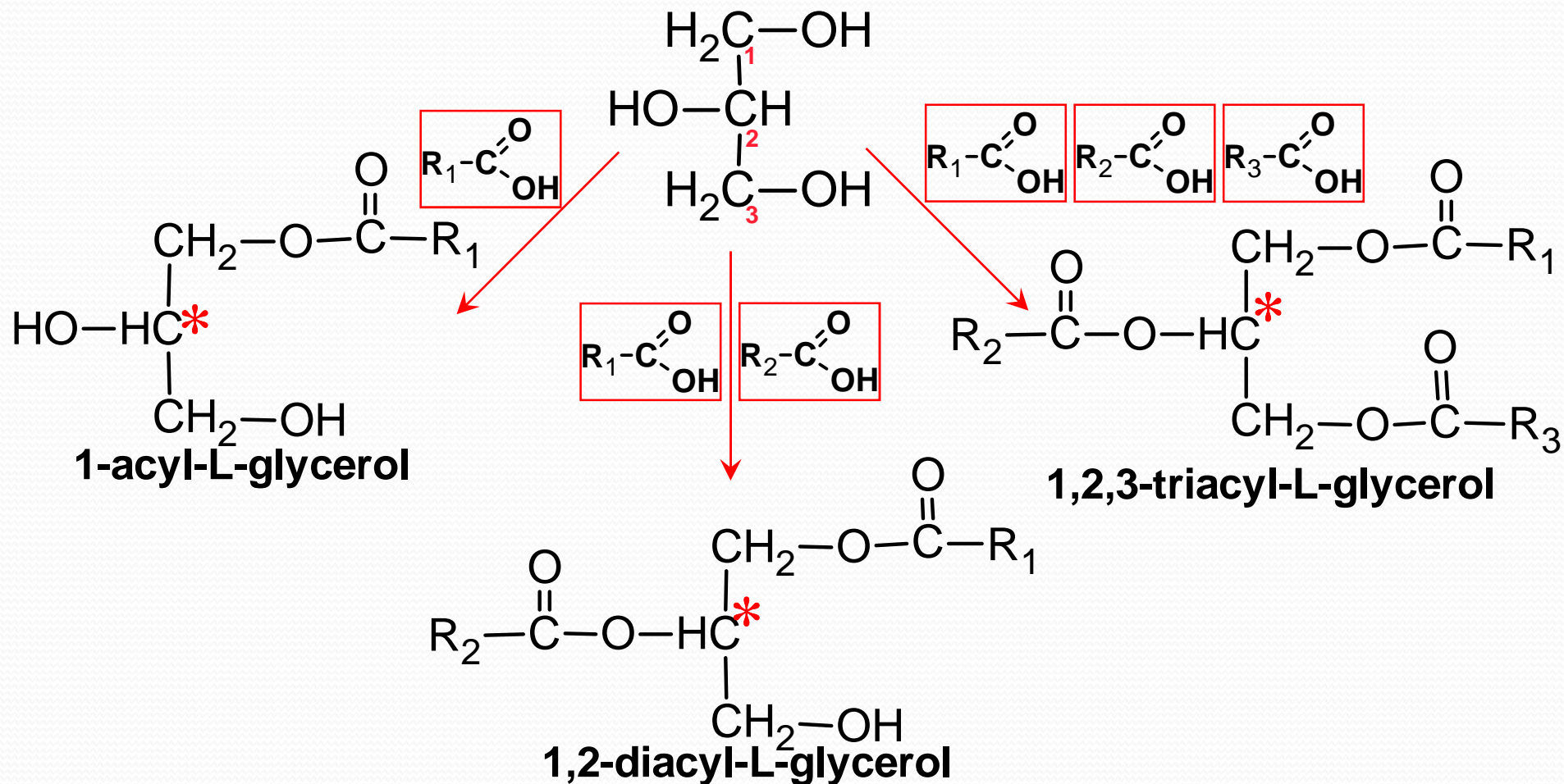
# JEDNODUCHÉ LIPIDY

- Jednoduché lipidy – estery vyšších mastných karboxylových kyselin (FA) s alkoholy
- **ACYLGLYCEROLY** (*triglyceridy*) **TAG(TG)**: alkohol = glycerol (*propan-1,2,3-triol*)



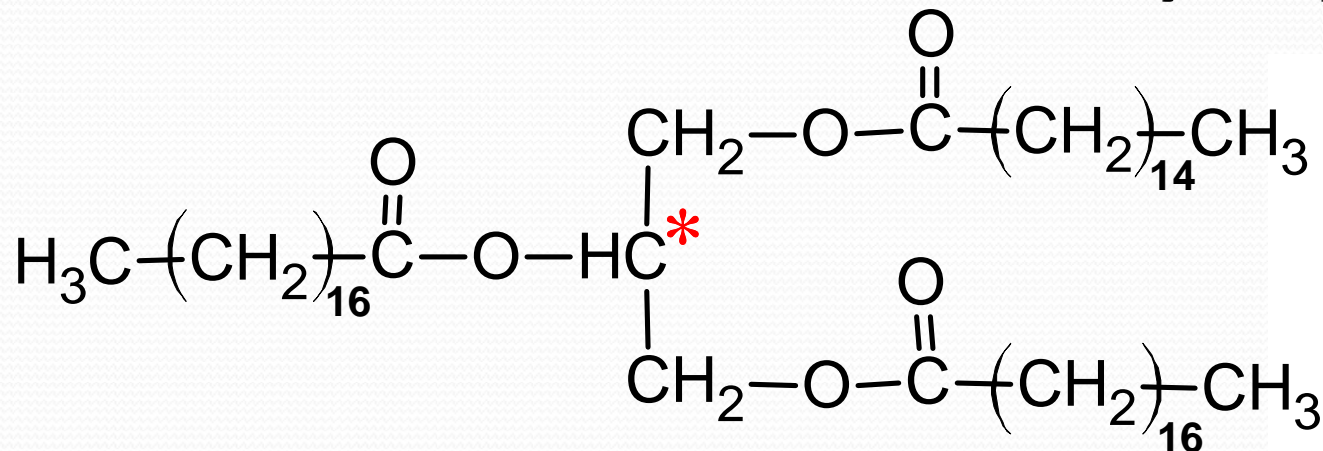
- **VOSKY** (*ceridy*): alkohol = jednosytné alifatické alkoholy s dlouhým uhlíkatým řetězcem (nejčastěji 24 – 36 uhlíků v řetězci).

# ACYLGLYCEROLY - struktura

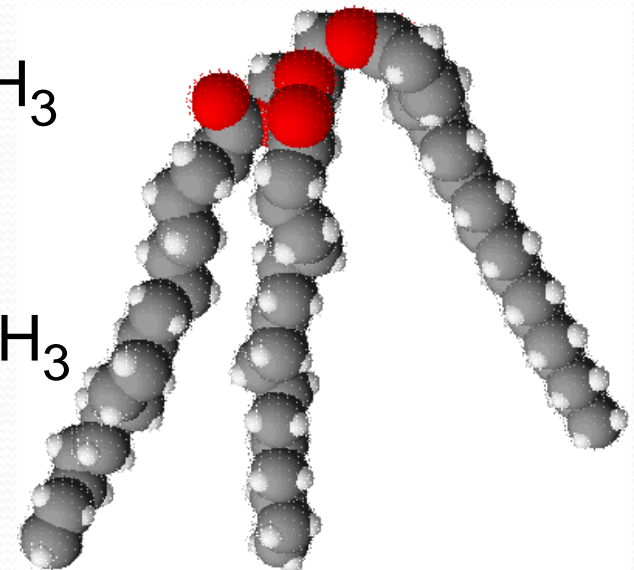


# ACYLGLYCEROLY - struktura

- Nejběžnější lipidy v potravě.
- Zásoba energie.
- Ochranné vrstvy.
- Glycerolová „páteř“ + až 3x esterifikovaná vyššími mastnými kyselinami (FA)
- Většinou „smíšené“ (různé mastné kyseliny).



**1-palmytoyl-2,3-distearoyl-L-glycerol**



# ACYLGLYCEROLY - struktura

- Absence jakékoliv ionizovatelné charakteristické funkční skupiny v molekule  $\Rightarrow$  tzv. **neutrální lipidy**.
- V závislosti na typu a množství obsažených vyšších mastných karboxylových kyselin rozdělení:
  1. Neutrální tuky (pevné)
  2. Neutrální oleje (kapalné)
- V živočišných buňkách triacylglyceroly 3 hlavní funkce:
  1. V hnědé tukové tkáni tvoří tzv. tukovou zásobu (zásobní formu uhlíku a energie). Do té je přeměňován jakýkoliv nadměrný přísun uhlíku a energie v potravě (především cukry a tuky).
  2. Ve formě **CHILOMIKRONŮ** – lipoproteinových partikulí transport mastných kyselin lymfatickým a cévním systémem v těle.
  3. Fyzická ochrana a tepelná izolace tělesných orgánů (ledviny, střevo apod.).

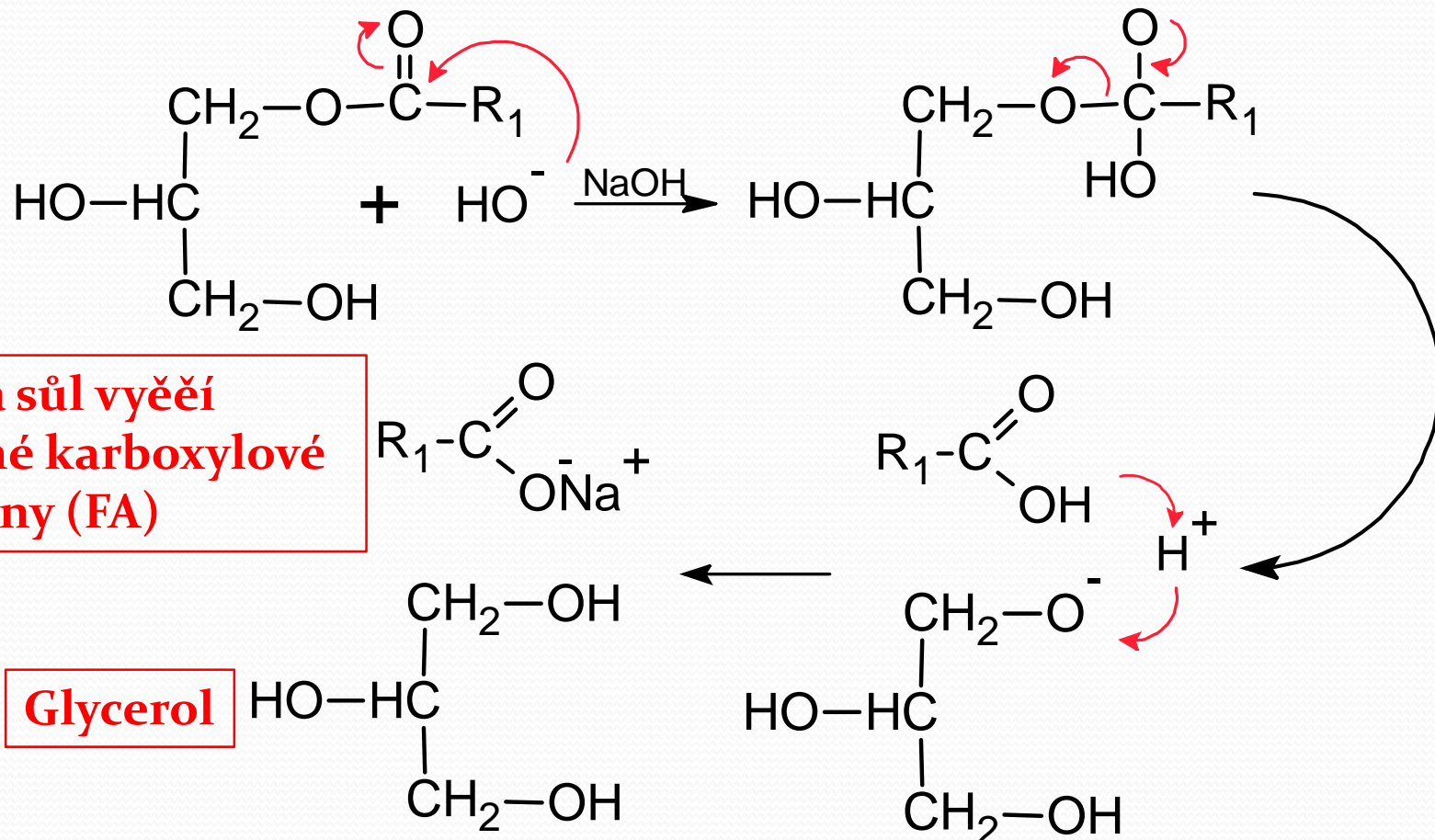
# ACYLGLYCEROLY - struktura

TABULKA 27.2 Přibližné složení některých tuků a olejů

Zdroj	Nasycené mastné kyseliny (%)				Nenasycené mastné kyseliny (%)	
	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$	$C_{18}$	$C_{18}$
	laurová	myristová	palmitová	stearová	olejová	linolová
<b>Živočišné tuky</b>						
sádlo	—	1	25	15	50	6
máslo	2	10	25	10	25	5
lidský tuk	1	3	25	8	46	10
velrybí tuk	—	8	12	3	35	10
<b>Rostlinné oleje</b>						
kokosový	50	18	8	2	6	1
kukuřičný	—	1	10	4	35	45
olivový	—	1	5	5	80	7
arašídový	—	—	7	5	60	20
lněný	—	—	5	3	20	20

# CHEMICKÉ REAKCE TAG

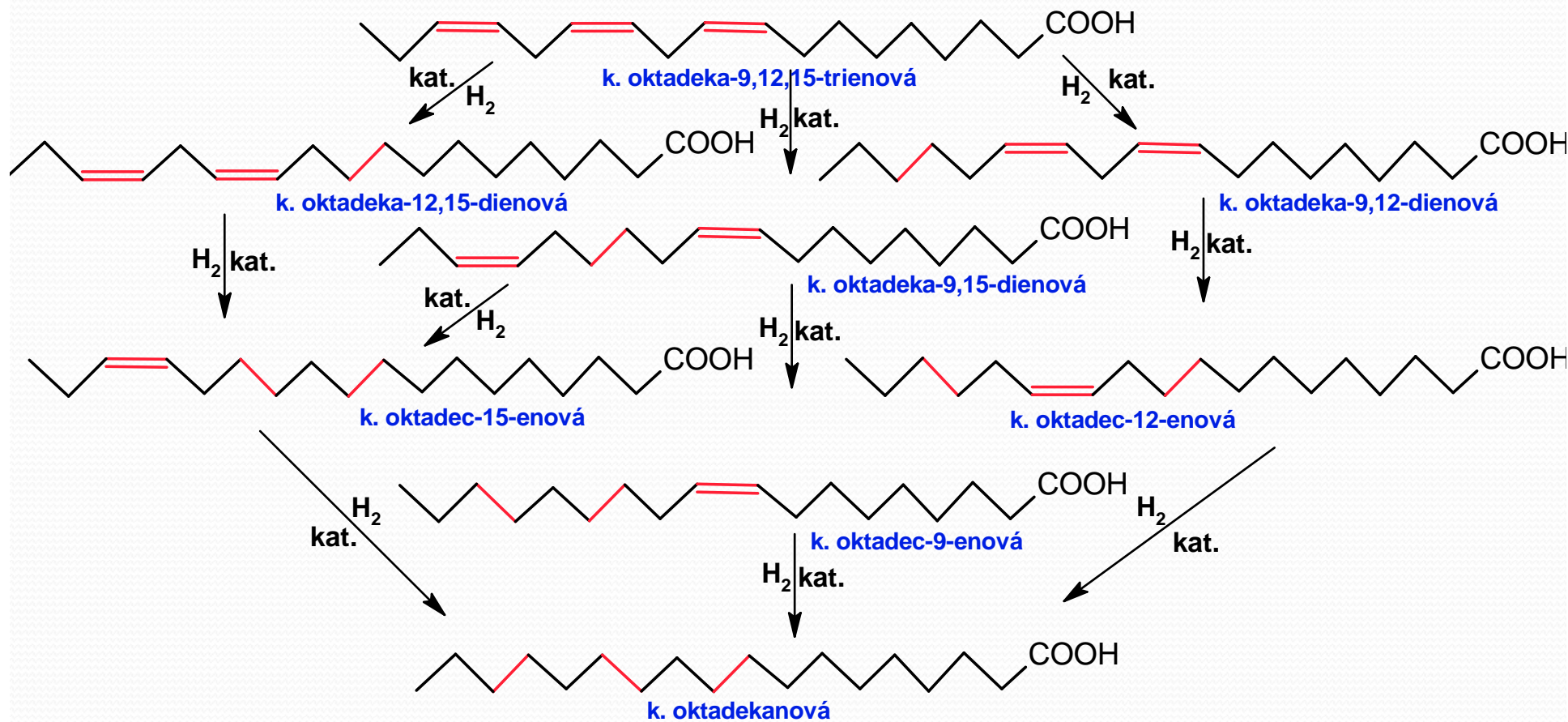
- zmýdelňování tuků: alkalická hydrolýza -  
 $\text{TAG} + \text{Na(K)OH} \rightarrow \text{solí FA (mýdla)} + \text{glycerol}$





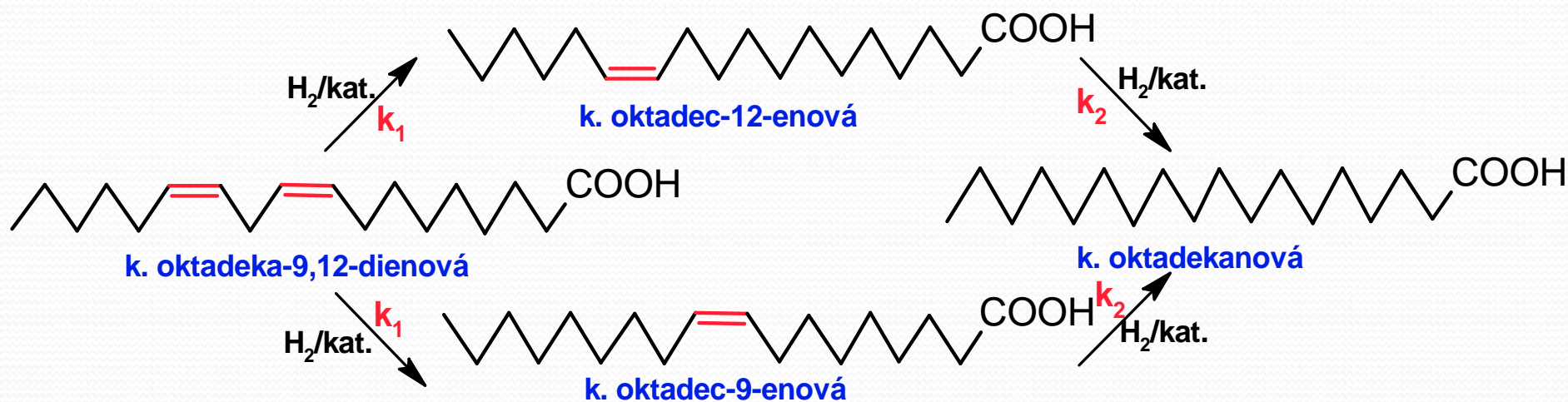
# CHEMICKÉ REAKCE TAG

- ztužování tuků: katalytická hydrogenace  
nenasyčená MK + H<sub>2</sub> → nasycená MK



# CHEMICKÉ REAKCE TAG

- V potravinářství se pro ztužování tuků používá pouze parciální hydrogenace u polyenových kyselin. Bod tání výsledného tuku nesmí překročit teplotu ústní dutiny.
- Snaha o dosažení vhodných vlastností  $\Rightarrow$  **selektivní hydrogenaci.**



# CHEMICKÉ REAKCE TAG

- Nežádoucími ději probíhajícími při ztužování lipidů jsou vedlejší reakce – k nejvýznamnějším patří **IZOMERAČNÍ REAKCE:**

a) Vznik polohových izomerů – dochází pouze k změně polohy násobné vazby bez její hydrogenace  $\Rightarrow$  nasycení.

b) Změna konfigurace na násobné vazbě – v průběhu reakce dojde k adsorpci FA na povrch katalyzátoru a bez hydrogenace dochází k změně konfigurace z **CIS** na **TRANS** FA (energetická výhodnost).

(pozn 1. % zastoupení trans-FA v ztužených tucích 40-50%, možno snížit vhodnými katalyzátory).

(pozn 2. Trans-nenasycené FA mají vážný dopad na zdraví člověka – onemocnění srdce a cév).

# CHEMICKÉ REAKCE TAG

- žluknutí tuků: nevratné změny ve struktuře lipidů vedoucí k zhoršení jejich kvality (chuť, vůně), změně jejich konzistence a celkového vzhledu.
- Typy žluknutí:
  1. hydrolytické žluknutí (enzymová reakce: **lipasy**, chemická reakce: smažení).
  2. **oxidační žluknutí** (AUTOOXIDACE – oxidace vzdušným (tripletovým)  $O_2$  – chová se jako biradikál).
  3. ketonické žluknutí (Způsobeno činností mikroorganismů, které degradují řetězce mastných kyselin na methylketony).

# CHEMICKÉ REAKCE TAG- AUTOOXIDACE

- Oxidace uhlíkatého skeletu vyšších mastných karboxylových kyselin vázaných v TAG i volných.
- Při běžných teplotách oxidace nenasycených FA.
- Při vyšších teplotách ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) oxidace i nasycených FA.
- Citlivost k oxidaci roste s počtem násobných vazeb.

Disociační energie vazeb C-H v FA	
<b>H</b> -CH <sub>2</sub> - (na konci řetězce)	422 kJ.mol <sup>-1</sup>
-(CH- <b>H</b> )- (uprostřed řetězce)	410 kJ.mol <sup>-1</sup>
-(CH- <b>H</b> )-CH=CH-	322 kJ.mol <sup>-1</sup>
-CH=CH-(CH- <b>H</b> )-CH=CH-	272 kJ.mol <sup>-1</sup>

# CHEMICKÉ REAKCE TAG- AUTOOXIDACE

- Radikálový mechanismus autooxidace uhlovodíkového řetězce (řetězová r.)

## Iniciace:



## Propagace – atak tripletového dikyslíku



- (vliv teploty,  $p\text{O}_2$  aj.)
- hydroperoxid = primární produkt oxidace

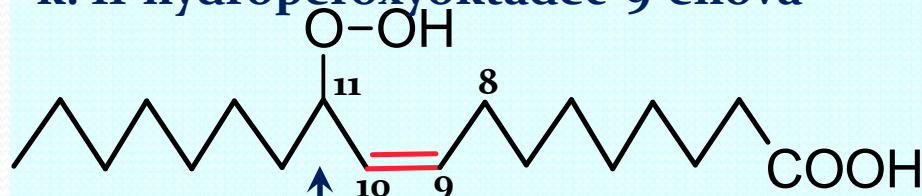
## Terminace - vzájemné reakce radikálů



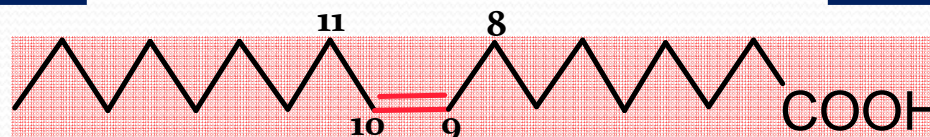
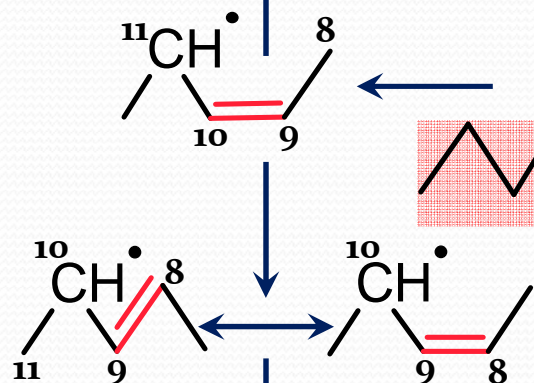
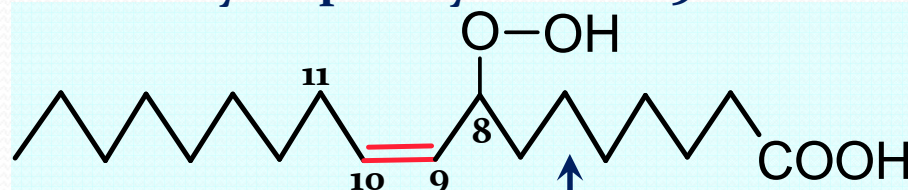
# CHEMICKÉ REAKCE TAG- AUTOOXIDACE

Primárními produkty jsou **hydroperoxydy** (velice labilní nestálé).

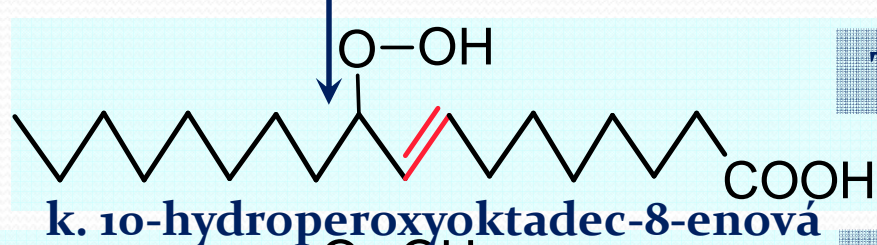
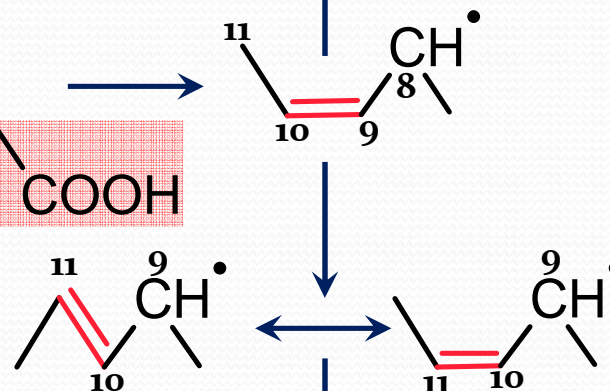
k. 11-hydroperoxyoktadec-9-enová



k. 8-hydroperoxyoktadec-9-enová

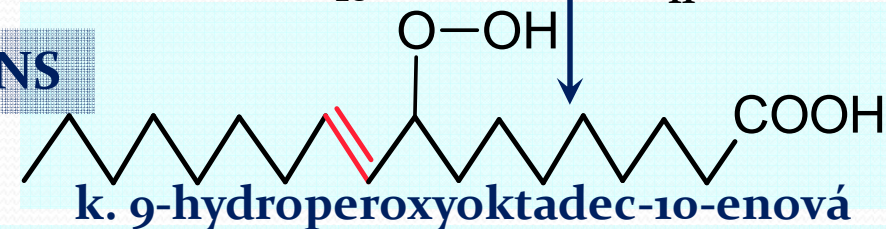


k. olejová



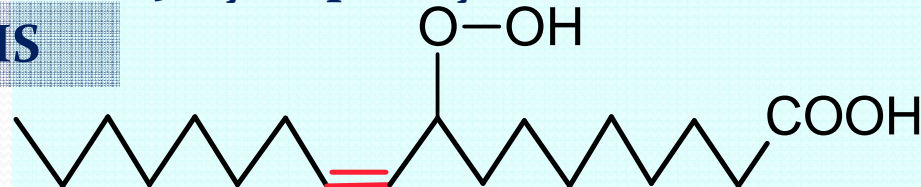
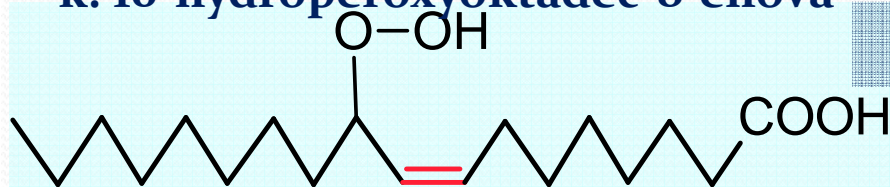
k. 10-hydroperoxyoktadec-8-enová

TRANS



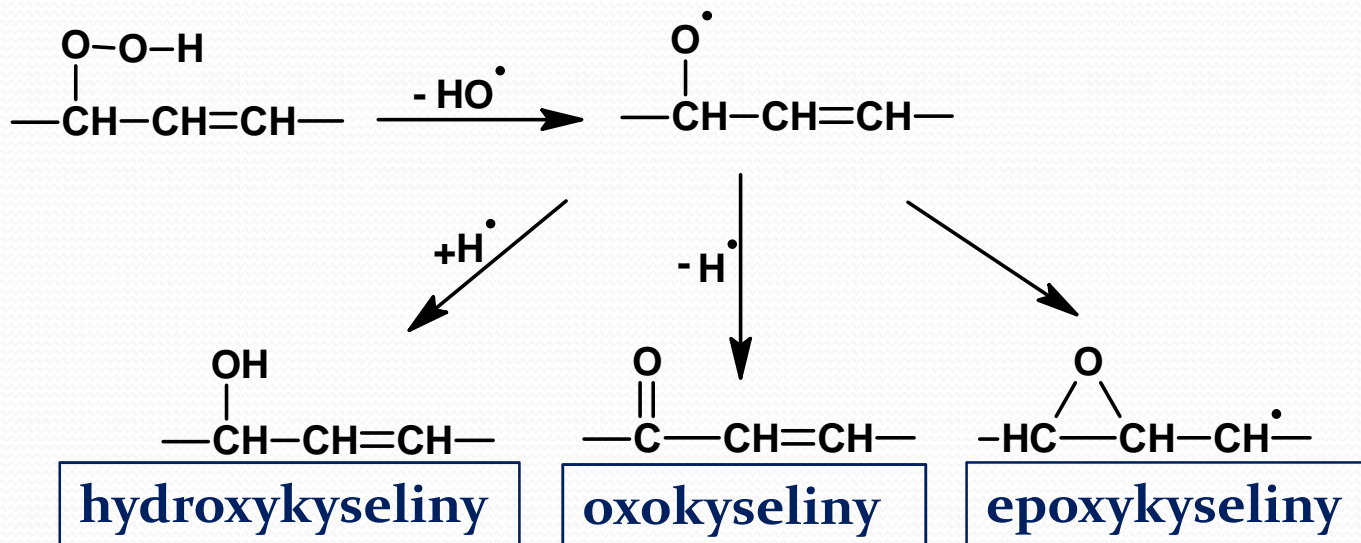
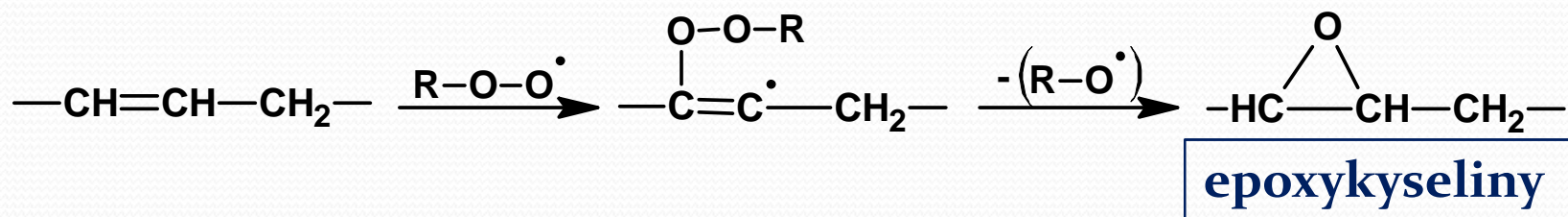
k. 9-hydroperoxyoktadec-10-enová

CIS



# CHEMICKÉ REAKCE TAG- AUTOOXIDACE

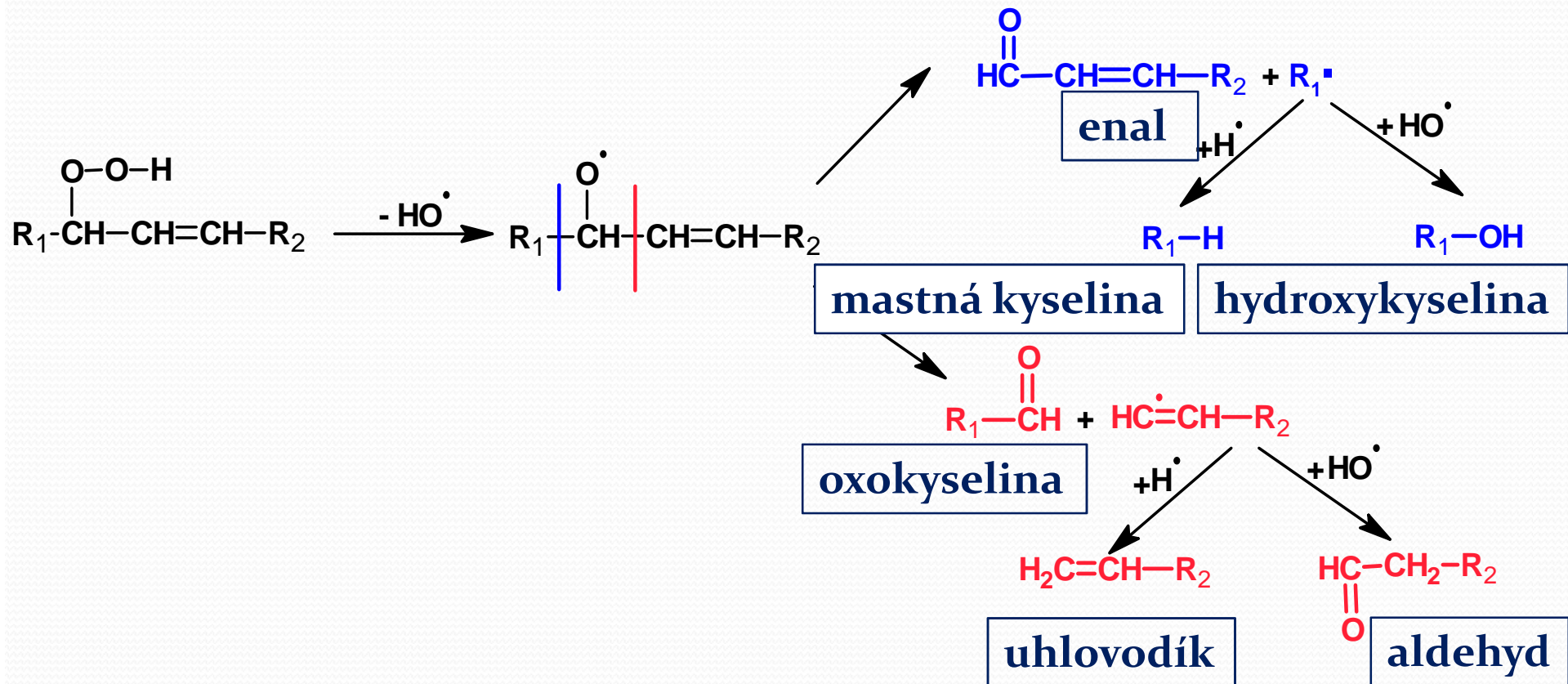
- Následné reakce dávají vznik sekundárním až terciárním produktům hromadícím se v žluklých tucích. (např. aldehydy, oxokyseliny, hydroxykyseliny, epoxykyseliny apod.).





# CHEMICKÉ REAKCE TAG- AUTOOXIDACE

- Následné reakce dávají vznik sekundárním až terciárním produktům hromadícím se v žluklých tucích. (např. aldehydy, oxokyseliny, hydroxykyseliny, epoxykyseliny apod.).



# **CHEMICKÉ REAKCE TAG-AUTOOXIDACE**

- **Inhibice autooxidace**

- teplota (uchovávání, zpracovávání apod.)
- kontakt lipidu se vzduchem
- vliv záření
- přidavek inhibitorů do lipidu (antioxidanty)

- **Antioxidanty**

Podle původu

- přirozené (např. tokoferoly, fenoly...)
- syntetické (hlavně fenoly)

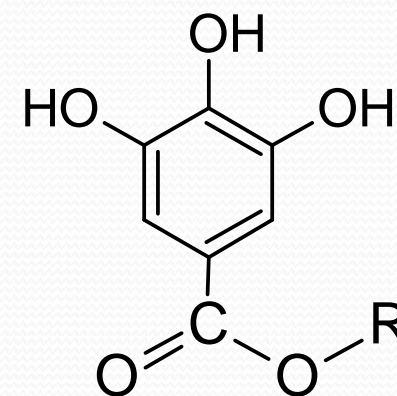
Podle účinku (mechanismu působení)

- primární (reakce s radikály)
- sekundární (redukce hydroperoxidů R-O-OH)

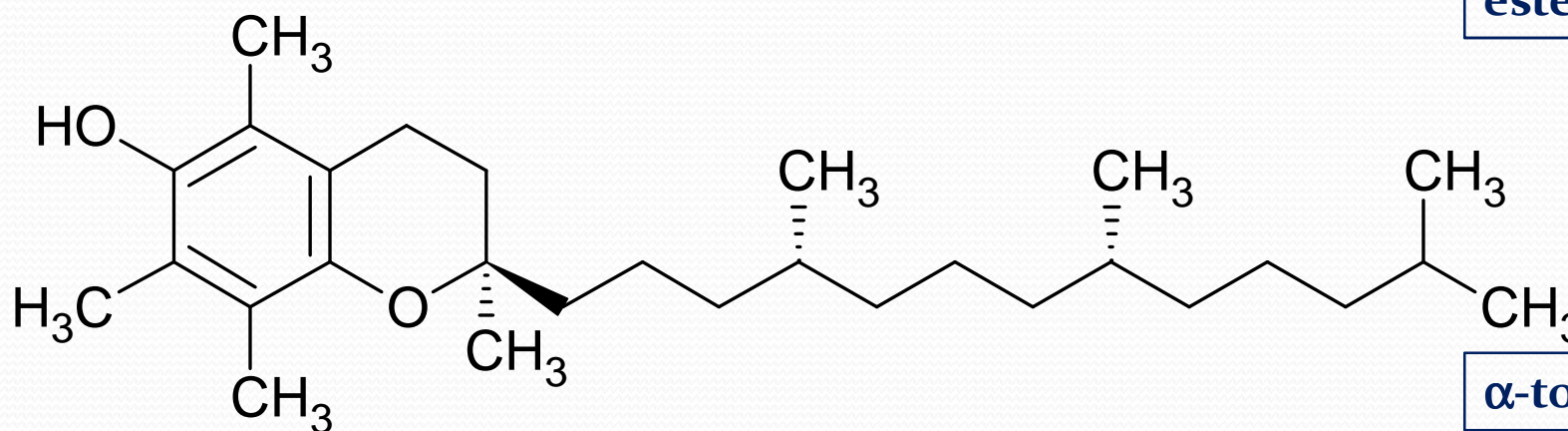
# CHEMICKÉ REAKCE TAG- AUTOOXIDACE

K potlačení oxidace tuků – žluknutí se do tuků přidávají **antioxidanty** (např. tokoferoly, galláty apod.).

TOKOFEROL	CHEMICKÝ NÁZEV
$\alpha$ - tokoferol E 307	5,7,8-trimethyltokol
$\beta$ - tokoferol	5,8-dimethyltokol
$\gamma$ - tokoferol E 308	7,8-dimethyltokol
$\delta$ - tokoferol E 309	8-methyltokol



estery k. gallové



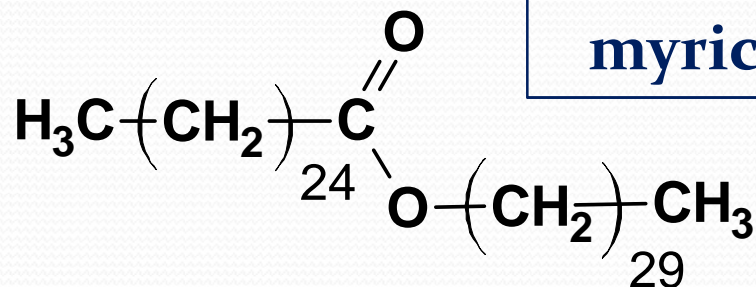
$\alpha$ -tokoferol

# CHEMICKÉ REAKCE TAG- VYSYCHÁNÍ TUKŮ

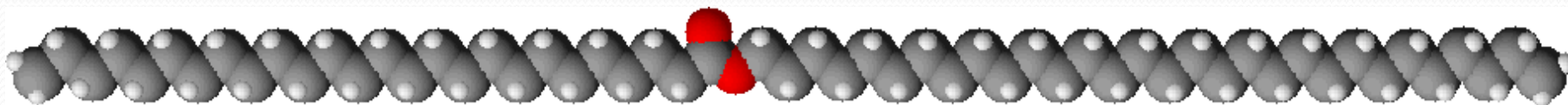
- Vysýchání olejů: radikálová oxidační polymerace
- Reakce se týká tuků s vyšším obsahem nenasycených mastných kyselin (k. linolová, linolenová apod.) – oleje (lněný, konopný, makový, sojový apod.)
- Dochází k propojení několika molekul nenasycených kyselin pomocí **kyslíkových můstků** nebo **přímým spojením uhlíků**.
- K urychlení vysychání se používají **sikativa**, což jsou přísady urychlující oxidaci. (např. oxidy manganu, chromu, naftenáty olova a mědi, popřípadě pigmenty).
- **Důsledek:** Po rozetření na plochu vytvářejí na vzduchu suché a trvalé filmy (pevná, pružná hmota).
- Využití: výroba **fermeží**. Nátěrové hmoty na dřevo. Jsou podobně jako tuky hydrofobní.

# VOSKY (CERIDY)

- Vosky - estery vyšších mastných kyselin (FA) a vyšších jednosytných alkoholů.



myricyl-cerotát  
myricylester kyseliny cerotové



- **Vlastnosti:**
  - Tuhé látky.
  - Silně hydrofobní, nerozpustné ve vodě, rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (benzín, chloroform,...).
  - Odolné vůči oxidaci a hydrolýze.
  - Hořlavé a spalují se dokonaleji než parafín.

## Struktura:

# VOSKY (CERIDY)

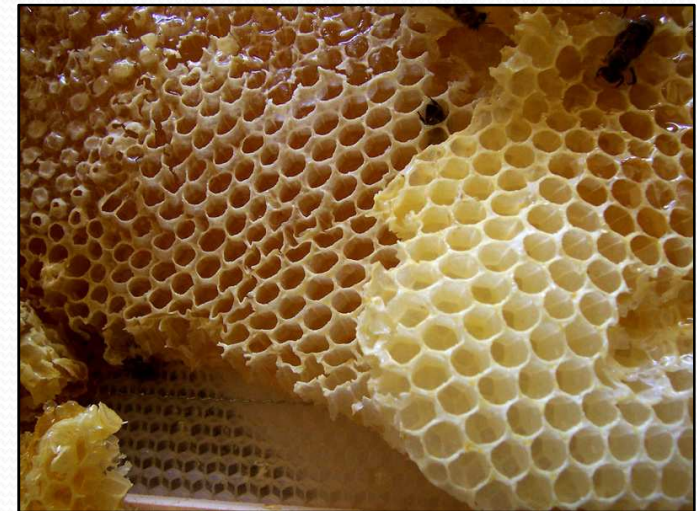
- Nejčastějšími FA obsaženými ve voscích:
  - k. laurová -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
  - k. myristová -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
  - k. palmitová -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
  - k. stearová -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
- + nasycené kyseliny (C<sub>24</sub>-C<sub>30</sub>).
  - k. lignocerová -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
  - k. cerotová -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$
  - k. montanová -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$
  - k. melissová -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$
- Alkoholy jsou jednosytné, nerozvětvené s vyšším počtem atomů uhlíku:
  - cetylalkohol(C<sub>16</sub>) -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$
  - stearylalkohol(C<sub>18</sub>) -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$
  - cerylalkohol(C<sub>20</sub>) -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{OH}$
  - myricylalkohol(C<sub>30</sub>) -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{OH}$

# VOSKY (CERIDY)

- Přírodní vosky tvořené směsí různých esterů a příměsí dalších látek (volné karboxylové kyseliny, alkoholy, steroly atd.).
- Výskyt v přírodě u rostlin i u živočichů.
  - Odolné vůči hydrolýze i enzymatickému působení živočichy nestravitelné.
  - Slouží k ochraně před vysycháním i před průnikem patogenů. (Rostliny na povrchu tenkou ochrannou vrstvou - **kutikula**), Živočichové také na povrchu (obvykle v srsti, případně stavební materiál (hmyz)).

# VOSKY (CERIDY) – Včelí vosk

- Vosk obsahuje až **284** různých složek. Z kvantitativního hlediska jsou nejvýznamnější **monoestery** a **diestery** nasycených a nenasycených **alkoholů** , **volných mastných kyselin** a **hydroxypolyesterů**.
- Hlavní složky:
  - alkylestery mastných kyselin (*myricyl-palmitát*)
  - hlavní kyselinou je *kyselina cerotová* a *neocerotová*, hlavními alkoholy jsou *myricylalkohol* a *cerylalkohol*.



[wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f7/Honey\\_comb.jpg](http://wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f7/Honey_comb.jpg)

**Pozn.** Včelí vosk vzniká metabolickou přestavbou medu a pylu v těle včel. U včely medonosné je producentem dělnice ve 12. až 18. dni svého života.



Frakce	Podíl frakce (%)	Poznámka
Uhlovodíky	14	nasycené uhlovodíky C <sub>13-39</sub> (cca 66%) cis-alkeny C <sub>31-33</sub> rozvětvené uhlovodíky nemetabolizovatelné běžnými mikroorganismy
Monoestery	35	hlavně kyselina palmitová s C <sub>24-32</sub> alkoholy
Diestery	14	obsahují 15-hydroxypalmitovou kyselinu vázanou α, ω 1-dioly s palmitovou nebo nenasycenou kyselinou
Triestery	3	obsahují 2 hydroxykyseliny nebo hydroxykyselinu s diolem uprostřed
Hydroxymonoestery	4	estery diolu s kyselinou nebo hydroxykyselinou s jednosytným alkoholem (C <sub>40-50</sub> ) hydroxypolyestery mají větší molekulovou hmotnost a délku řetězce
Hydroxypolyestery	8	
Estery kyselin	1	hl. estery kys. 15-hydroxypalmitové s C <sub>32-44</sub>
Polyestery kyselin	2	dtto, ale řetězec je delší
Volné kyseliny	12	hlavně C <sub>24</sub> , méně C <sub>26</sub> a C <sub>28</sub>
Volné alkoholy	1	
Neidentifikované	6	
<b>CELKEM</b>	<b>100</b>	

# VOSKY (CERIDY) – Lanolin

- **Lanolin** - látka vylučovaná mazovými žlázami ovcí.
- Hydrofobní vlastnosti lanolinu chrání ovce proti promočení jejich vlny. Získává se lisováním vlny.
- Chemické složení:
  - Estery tvoří cca 97% hmotnostních, zbytek tvoří alkoholy, kyseliny a uhlovodíky.
  - Odhad: 8000 až 20000 různých typů esterů ( kombinace mezi 200 FA a 100 různými alkoholy.).  
Barnett G (1986),



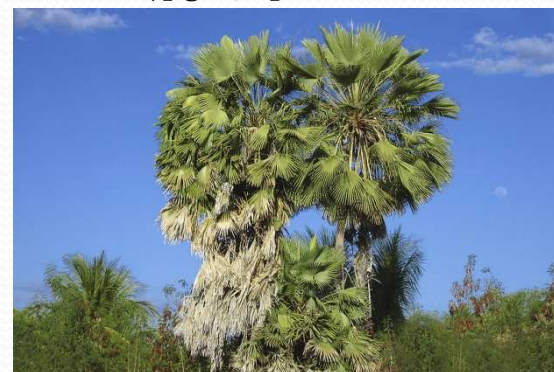
# VOSKY (CERIDY) – KARNAUBSKÝ VOSK (E 903)

## Složení:

- **alifatické estery** ( $w=40\%$  ). např. myricyl-cerotát ( triakontyl-hexakosanoát resp.hentriakontyl-hexakosanoát).  
 $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$  resp.  $C_{25}H_{51}COOC_{31}H_{63}$
- **diestery kyseliny 4-hydroxyskořicové** ( $w=21,0\%$  )
- **$\omega$ -hydroxykarboxylové kyseliny** ( $w=13,0\%$  )
- **mastné kyseliny + alkoholy resp. dioly** ( $w=12\%$ ).
- kyseliny a alkoholy (**C26-C30**).
- charakteristický je vysoký obsah **diesterů, kyselina methoxyskořicová**.



[wikimedia.org/wiki/File:Carnauba\\_wax.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carnauba_wax.jpg)



[wikimedia.org/wiki/File:Carnauba.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carnauba.jpg)

brazilská palma *Copernicia prunifera*  
Název podle INCI  
*Copernicia cerifera (carnauba) wax*

# VOSKY (CERIDY) – KARNAUBSKÝ VOSK (E 903)

## Použití:

- Pro dosažení lesklosti v mnoha různých podobách.
- V krémech na boty
- V cukrovinkách
- Příklad: Příspěvek do svíček spolu s lojem a včelím voskem, do pečutního vosku nebo ve voscích na nábytek
- ke zvýšení bodu tání a tvrdosti voskových směsí, jejichž krystalinitu zároveň potlačí.



# VOSKY (CERIDY) – VORVAŇOVINA

- **Vorvaňovina** (syn. spermacet) – pochází z lebeční dutiny vorvaňů (cca 150l).
- **Hlavní složka:** cetyl-palmitát (hexadecyl-hexadekanoát)  
 $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$   
kyselina palmitová (hexadekanová)  $C_{15}H_{31}COOH$   
cetylalkohol (hexadekan-1-ol)  $C_{16}H_{33}OH$
- **Složení:**
  - Vorvaňovina sestává hlavně z **cetinu**, látky která je v podstatě cetyl-palmitát .
  - Obsahuje rovněž menší množství esterů **kyseliny laurové** ( $C_{12}$ ), **myristové** ( $C_{14}$ ) a **stearové** ( $C_{18}$ ).
  - Alkalickou hydrolýzou (Na(K)OH) se vorvaňovina lehce zmýdelní, z mýdlového roztoku se vyloučí **cetylalkohol**.
- **Použití:**
  - Příprava mastí (*Ceratum Cetacei* a *Ungentum leniens*)