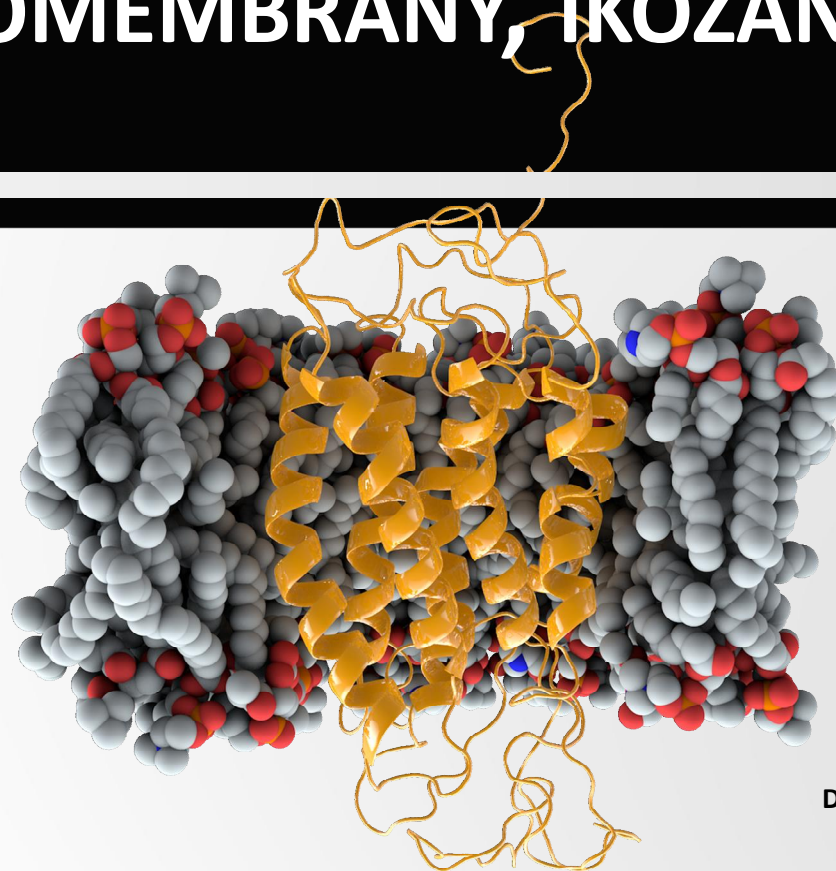


MASTNÉ KYSELINY, LIPIDY, LIPOPROTEÍNY, BIOMEMBRÁNY, IKOZANOIDY



TÉMA 03

DOC. RNDR. MAREK SKORŠEPA, PHD.

OBSAH

- I. Definícia a rozdelenie lipidov
- II. Mastné kyseliny
- III. Jednoduché lipidy
- IV. Fosfolipidy
- V. Glykolipidy
- VI. Izoprenoidné lipidy
- VII. Lipoproteíny
- VIII. Biomembrány
- IX. Ikozanoidy

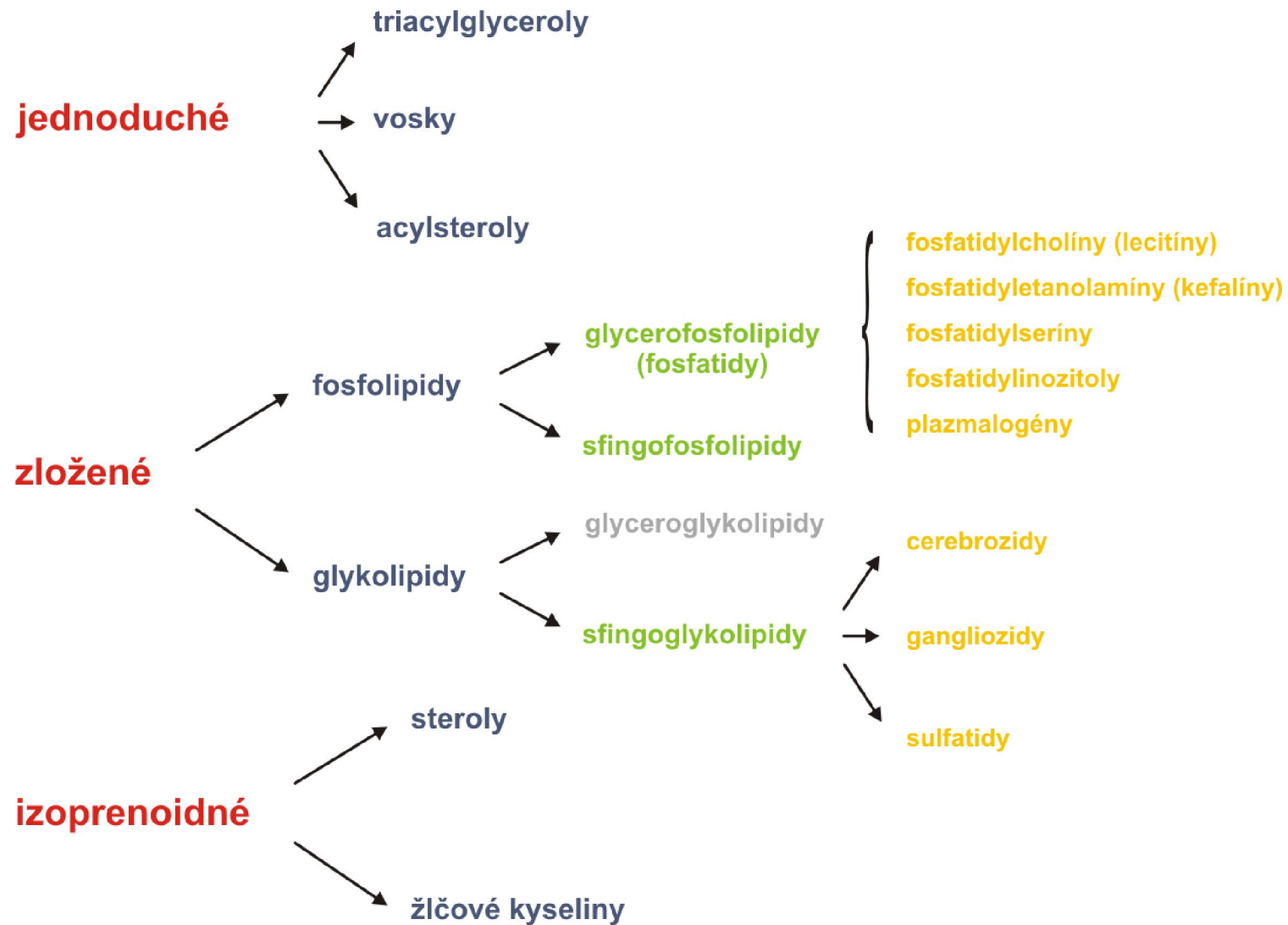
I.

DEFINÍCIA A ROZDELENIE LIPIDOV

DEFINÍCIA LIPIDOV

- gr. *lipos* = tuk
- biologicky významné nízkomolekulové láky
- patria medzi základné zložky živých sústav
- hlavné funkcie:
 - zásobný zdroj E
 - štruktúrne lipidy – súčasti biologických membrán
 - látky s výraznou fyziologickou aktivitou (hormóny, vitamíny, atď.)

ROZDELENIE LIPIDOV

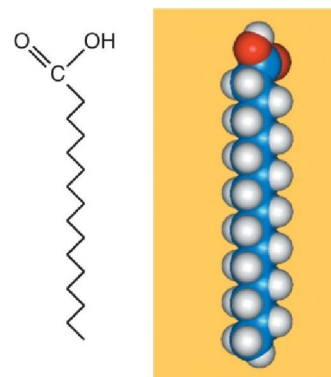


II.

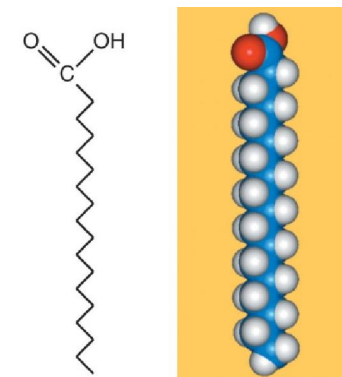
MASTNÉ KYSELINY

MASTNÉ KYSELINY

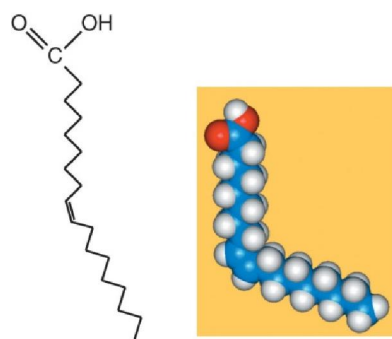
- typy mastných kyselín v lipidoch:
 - alifatické (nasýtené aj nenasýtené)
 - aromatické
 - hydroxyderiváty m. kyselín
- nenasýtené
 - rôzny počet dvojitych väzieb
 - *cis*-konfigurácia



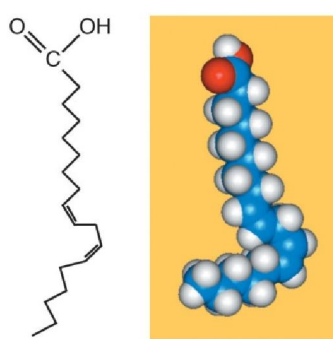
Palmitic acid



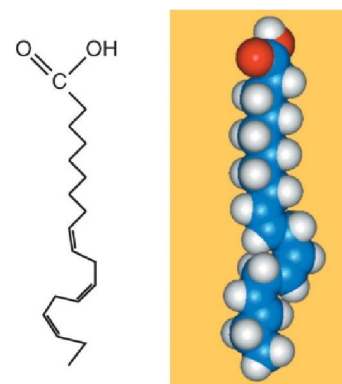
Stearic acid



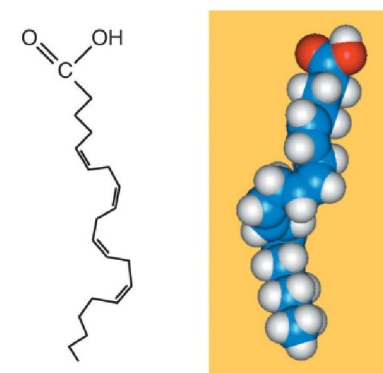
Oleic acid



Linoleic acid



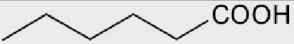
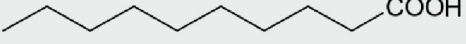
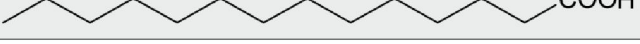
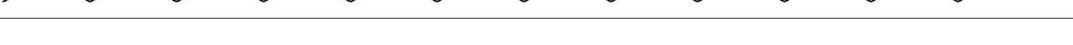
α -Linolenic acid



Arachidonic acid

NAJFREKVENTOVANEJŠIE MASTNÉ KYSELINY

Nasýtené mastné kyseliny

Názov kyseliny		Vzorec	Počet atómov C	teplota topenia [C°]
maslová	●	 COOH	4	-
kapronová	●	 COOH	6	-
kaprylová	●	 COOH	8	-
kaprinová	●	 COOH	10	-
laurová	●	 COOH	12	44,2
myristová	●	 COOH	14	52,0
palmitová	●	 COOH	16	63,1
steárová	●	 COOH	18	69,6
arachová	●	 COOH	20	74,4
behenová	●	 COOH	22	81,0
lignocerová	●	 COOH	24	84,2

Nenasýtené mastné kyseliny

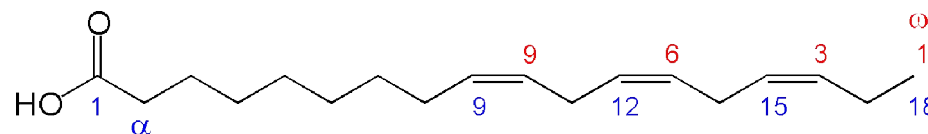
Názov kyseliny	Vzorec	N°(C):N°(=)	poloha (=)	t _{top} [C°]
myristolejová ●		14:1	9:10	
palmitolejová ●		16:1	9:10	-0,5
olejová ●		18:1 (ω-9)	9:10	13,4
linolová (LA) ●		18:2 (ω-6)	9:10 12:13	-9,0
α-linolénová (ALA) ●		18:3 (ω-3)	9:10 12:13 15:16	-17,0
γ-linolénová (GLA) ●		18:3 (ω-6)	6:7 9:10 12:13	-
oktadekatriénová (kalendová, calendová)		18:3 (ω-6)	8:9 10:11 12:13	-
stearidonová		18:4 (ω-3)	6:7 9:10 12:13 15:16	-
(e)ikozadiénová		20:2 (ω-6)	11:12 14:15	-
di homo- γ-linolénová (DGLA) ●		20:3 (ω-6)	8:9 11:12 14:15	
arachidonová (AA) ●		20:4 (ω-6)	5:6 8:9 11:12 14:15	-49,5
(e)ikozatetraénová		20:4 (ω-3)	8:9 11:12 14:15 17:18	-
(e)ikozapentaénová (EPA) (timnodonová)		20:5 (ω-3)	5:6 8:9 11:12 14:15 17:18	-
eruková ●		22:1 (ω-9)	13:14	-
dokozadiénová		22:2 (ω-6)	13:14 16:17	-
dokozatetraénová (adrenová)		22:4 (ω-6)	7:8 10:11 13:14 16:17	-
dokozapentaénová (DPA) (klupanodonová, clupano...)		22:5 (ω-3)	7:8 10:11 13:14 16:17 19:20	-
dokozapentaénová		22:5 (ω-6)	4:5 7:8 10:11 13:14 16:17	-
dokozahexaénová (DHA) (cervonová)		22:6 (ω-3)	4:5 7:8 10:11 13:14 16:17 19:20	-
nervonová ●		24:1 (ω-9)	15:16	39,0

ESENCIÁLNE MASTNÉ KYSELINY

ω-3

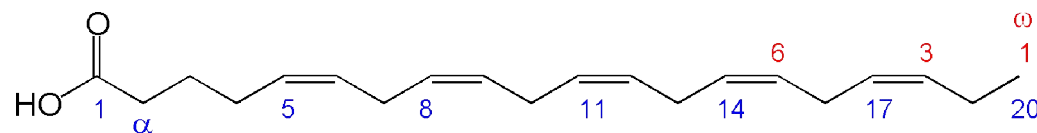
α-linolénová (ALA)

18:3 (ω-3)



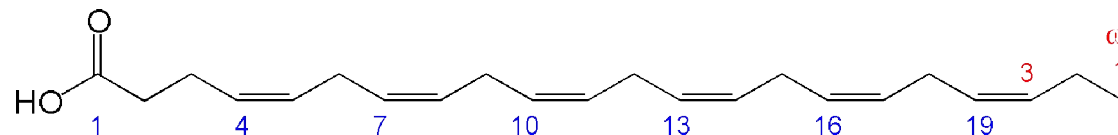
(e)ikozapentaénová (EPA)

20:5 (ω-3)



dokozahexaénová (DHA)

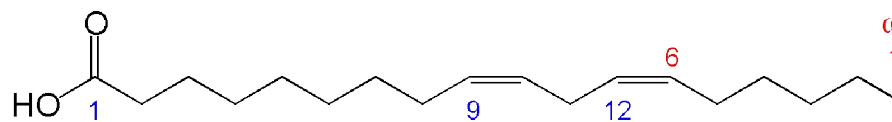
22:6 (ω-3)



ω-6

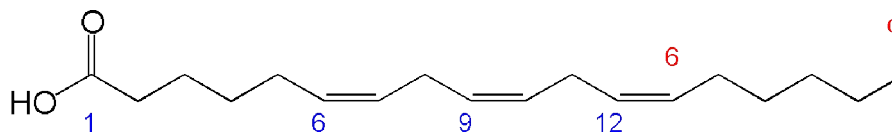
linolová (LA)

18:2 (ω-6)



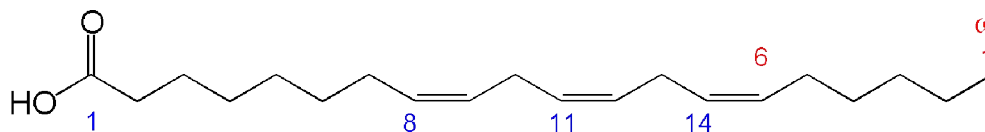
γ-linolénová (GLA)

18:3 (ω-6)



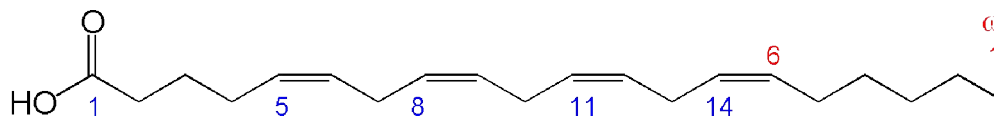
dihomo-γ-linolénová (DGLA)

20:3 (ω-6)



arachidonová (AA)

20:4 (ω-6)



III.

JEDNODUCHÉ LIPIDY

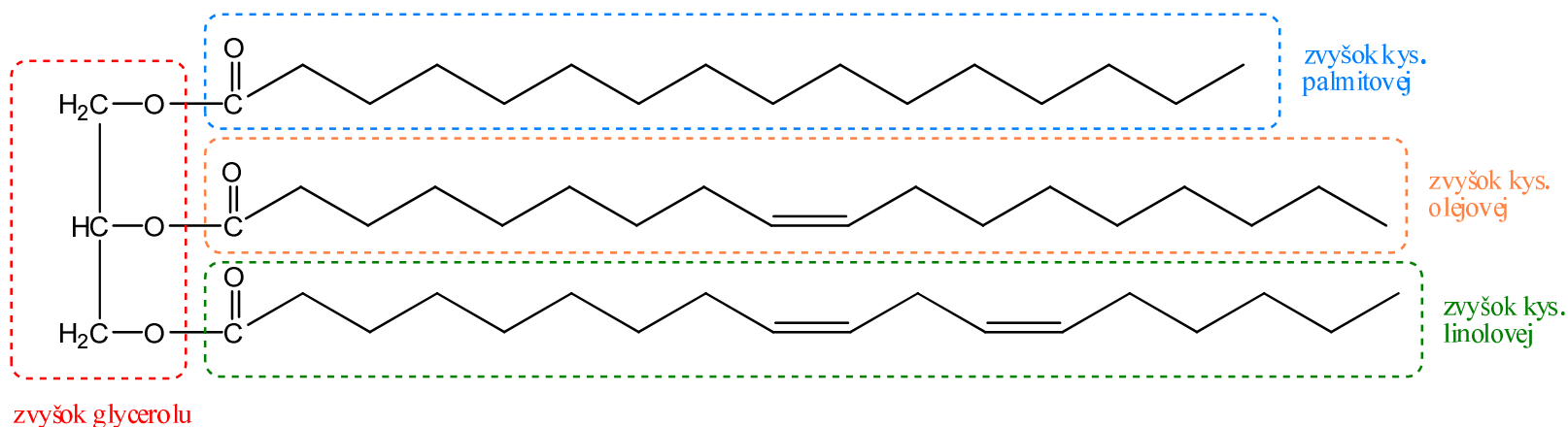
- acylglyceroly
- vosky
- acylsteroly

CHARAKTERISTIKA JEDNODUCHÝCH LIPIDOV

- estery **vyšších mastných kyselín** a **alkoholu**
- líšia sa alkoholovou zložkou
- podľa alkoholovej zložky rozlišujeme:
 - **acylglyceroly** (alkoholová zložka = glycerol)
 - **vosky** (alkoholová zložka = vyššie alkoholy)
 - **acylsteroly** (alkoholová zložka = sterol)
- sú hydrofóbne, lipofilné

ACYLGLYCEROLY (GLYCERIDY)

- estery vyšších mastných kyselín a glycerolu
- podľa počtu esterifikovaných –OH skupín v glycerole:
 - monoacylglyceroly
 - diacylglyceroly
 - triacylglyceroly (triglyceridy, najčastejšie)

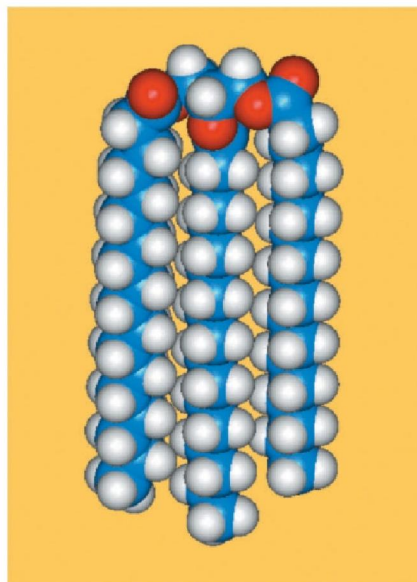
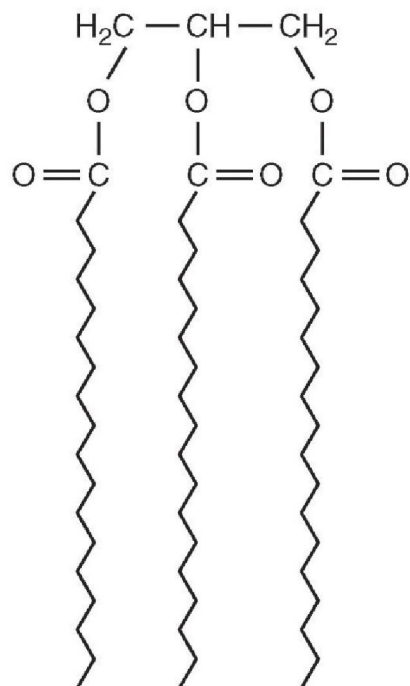


- diacyl- a triacylglyceroly podľa karboxylovej kyseliny:
 - **jednoduché** – obsahujú len jeden druh m. kyseliny
 - **zložené** – obsahujú rôzne druhy m. kyselín

JEDNODUCHÉ A ZMIEŠANÉ TRIGLYCERIDY

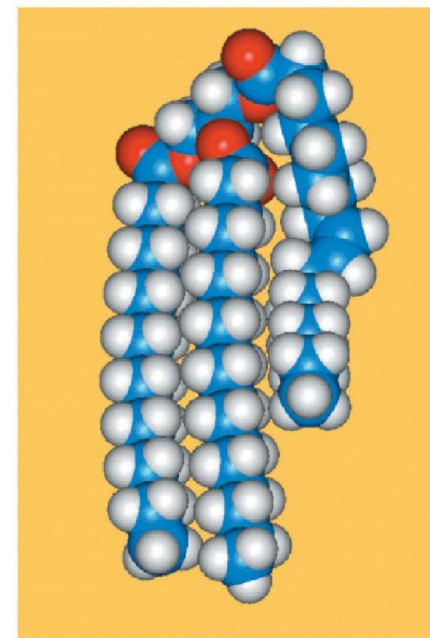
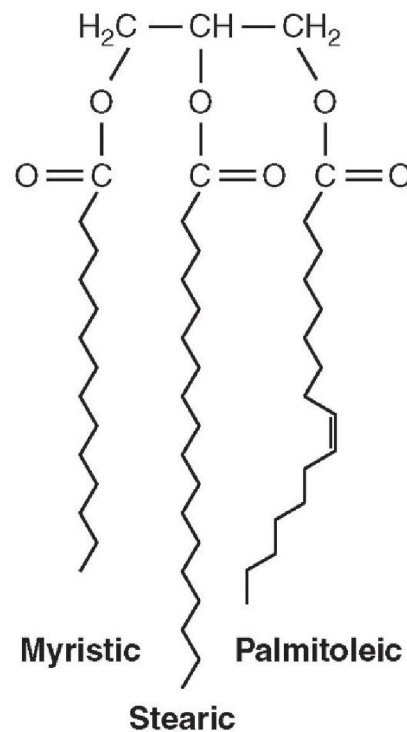
jednoduchý triacylglycerol

tristearylglycerol (tristearín)



zmiešaný triacylglycerol

myristyl-stearyl-palmitoleylglycerol



KONZISTENCIA ACYLGLYCEROLOV (TUKY VS. OLEJE)

- podľa konzistencie:
 - **tuky** – obsahujú prevažne nasýtené m. kyseliny (vyššia teplota topenia)
 - **oleje** – vyšší obsah nenasýtených m. kyselín (nižšia teplota topenia)

**vyšší obsah
nenasýtených m. kyselín**



**nižšia teplota topenia
(„tekutejší“ acylglycerol)**

ŽLTNUTIE (STARNUTIE) LIPIDOV

nenasýtené
m. kyseliny

štiepenie (oxidácia vzdušným kyslíkom)



kratšie aldehydy a ketóny
(zapáchajú)

STUŽOVANIE = OCHRANA PRED ŽLTNUTÍM LIPIDOV

- katalytická hydrogenácia nenasýtených m. kyselín

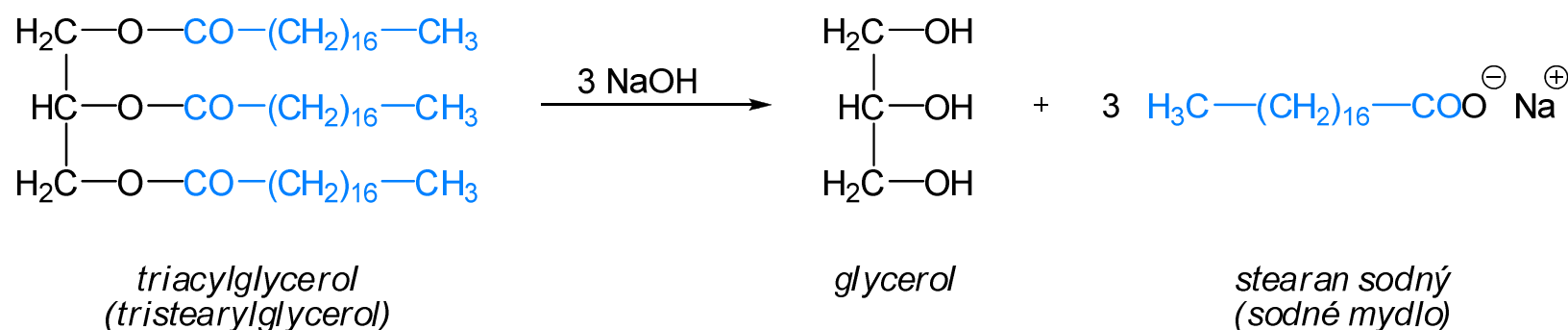
z nenasýtených m. kyselín sa stávajú nasýtené



- esenciálne m. kyseliny sa menia na neesenciálne = zníženie biologickej hodnoty
- z olejov sa stávajú tuky (= stužovanie)
- vznik istého množstva *trans*- nenasýtených m. kyselín

ZMYDELŇOVANIE (SAPONIFIKÁCIA) = VZNIK MYDIEL

- zmydelňovanie = alkalická hydrolýza acylglycerolov
- **mydlá** = sodné a draselné soli mastných kyselín
- podľa použitého hydroxidu:
 - **sodné mydlá** – tuhé jadrové mydlá
 - **draselné mydlá** – mazľavé mydlá



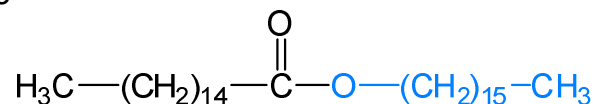
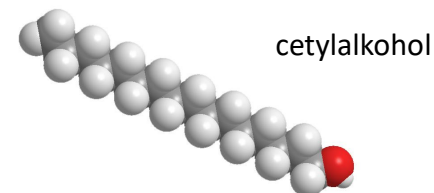
POLÁRNE MEDVEDE PREFERUJÚ NEPOLÁRNU STRAVU 😊



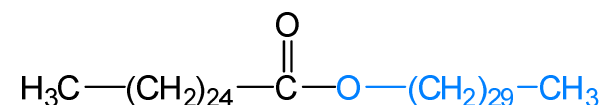
VOSKY

- estery vyšších mastných kyselin a vyšších alifatických alkoholov
- podobné alifatickým uhľovodíkom
- najčastejšie alkoholy vo voskoch:

- myristylalkohol – C₁₄
- cetylalkohol (palmitylalkohol) – C₁₆
- stearylalkohol – C₁₈
- behenylalkohol – C₂₂
- karnaubylalkohol – C₂₄
- cerylalkohol – C₂₆
- myricylalkohol (melissylalkohol) – C₃₀



cetylpalmitát
(*cetaceum*)



myricylcerotát
(*karnaubský vosk*)

Živočíšne vosky:

- včelí vosk
- lanolín (z ovčej vlny)
- vorvaňovina (cetaceum, spermacet) - Vorvaň tuponosý (*Physeter catodon*)
- pižmo - Pižmoň severský (*Ovibos moschatus*)

Rastlinné vosky:

- ochranná povrchová vrstvička listov a plodov rastlín
- karnaubský vosk (brazílsky, palmový vosk) – listy palmy *Coprenicia prunifera*

ACYLSTEROLY

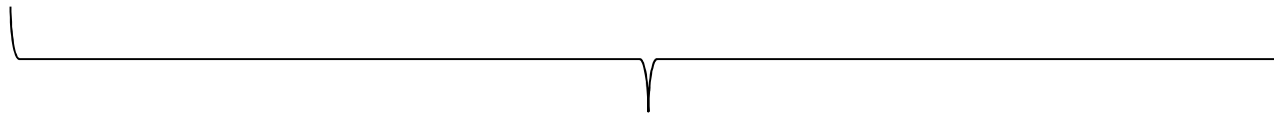
- estery vyšších mastných kyselín a cholesterolu (resp. iného sterolu)
- súčasti biomembrán a lipoproteínov

acylsterol
(lipofilný)

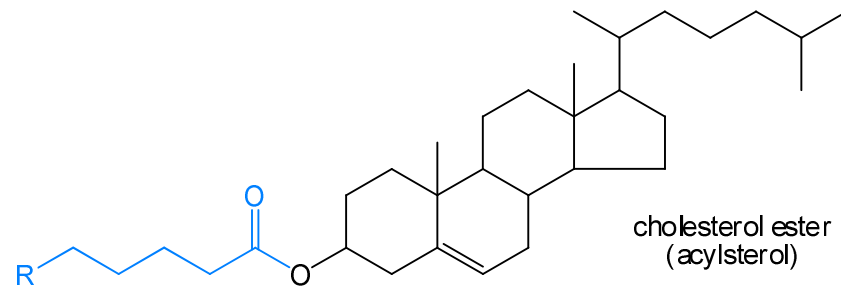
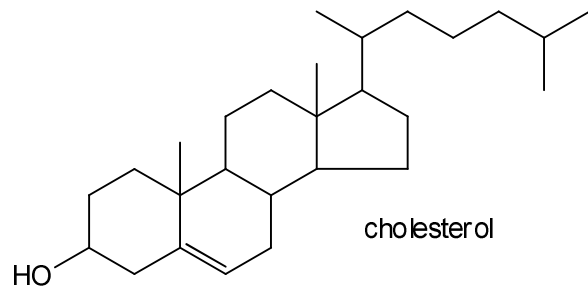
hydrolytické odštiepenie m. kyseliny



steroidný alkohol
(amfifilný)



význam v regulácii transportu lipidov



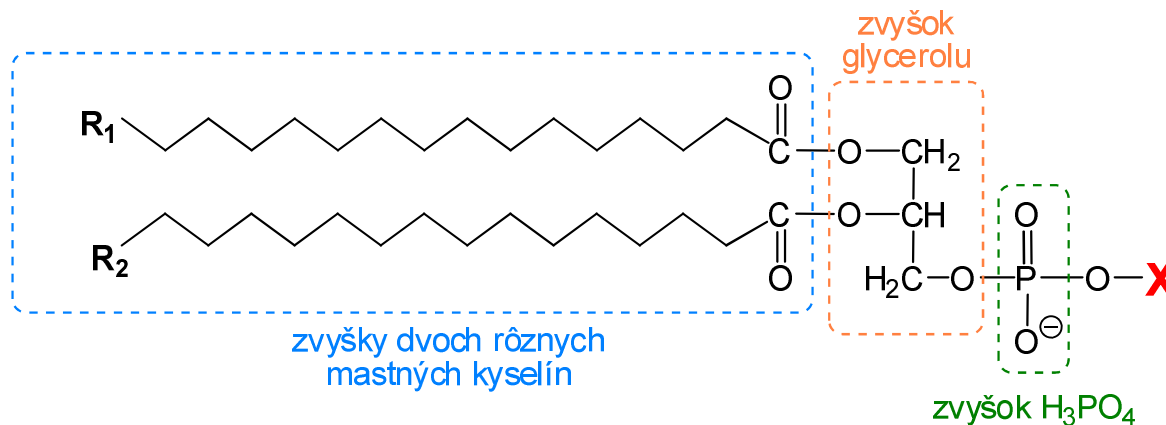
IV. FOSFOLIPIDY

- glycerofosfolipidy
- sfingofosfolipidy

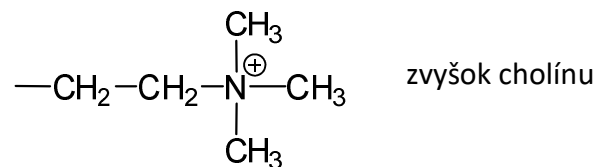
CHARAKTERISTIKA FOSFOLIPIDOV

- nelipidová zložka = **zvyšok H_3PO_4**
- sú amfifilné
- podľa alkoholovej zložky:
 - **glycerofosfolipidy** (alkoholová zložka **glycerol**)
 - **sfingofosfolipidy** (alkoholová zložka **sfingozín**)

GLYCEROFOSFOLIPIDY (FOSFATIDY)



○ fosfatidylcholíny (lecitíny)



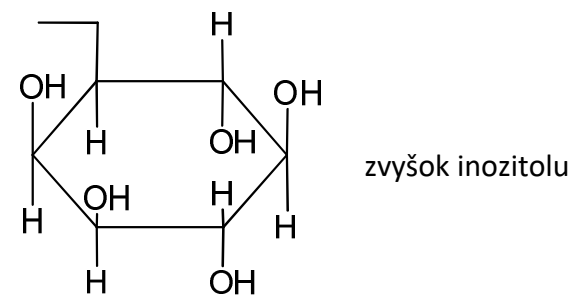
○ fosfatidyletanolamíny (kefalíny)



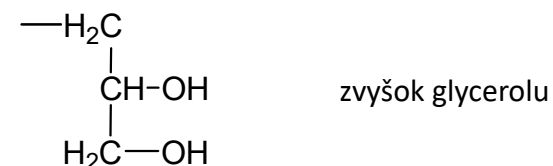
○ fosfatidylseríny



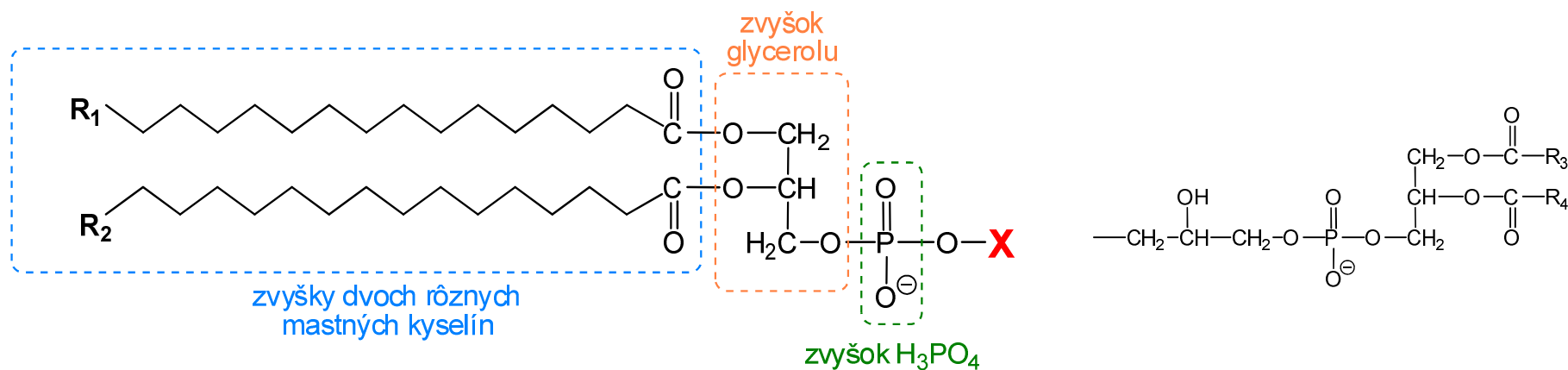
○ fosfatidylinozitoly



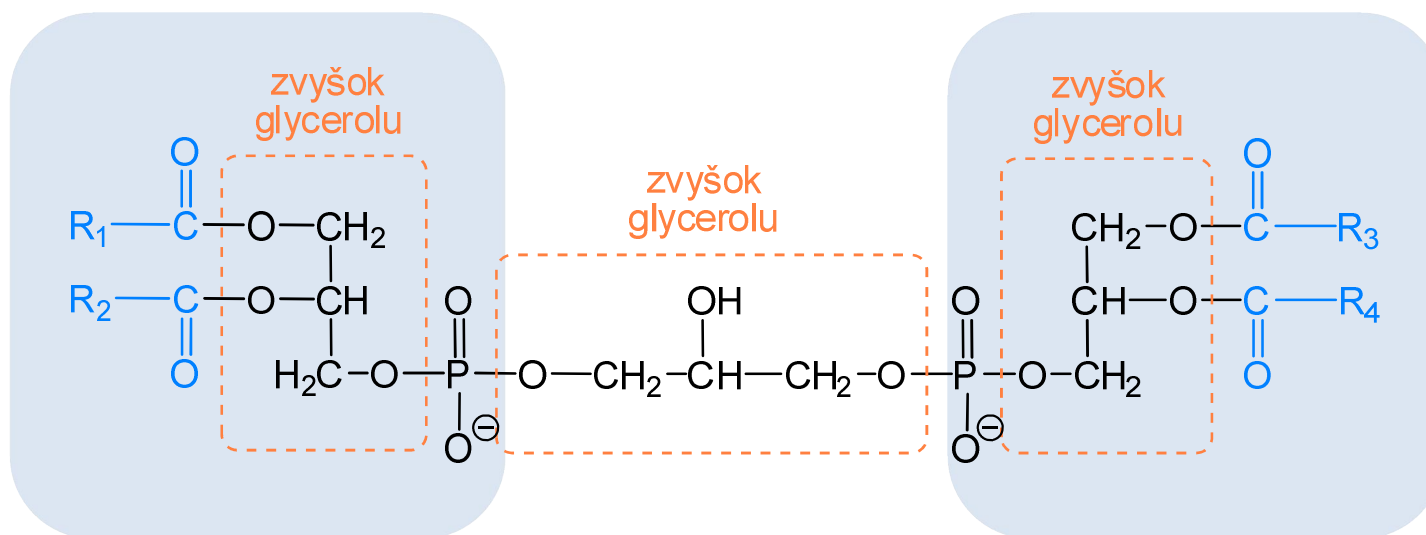
○ fosfatidylglyceroly



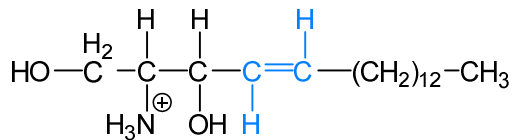
GLYCEROFOSFOLIPIDY (POKRAČOVANIE) KARDIOLIPIDY



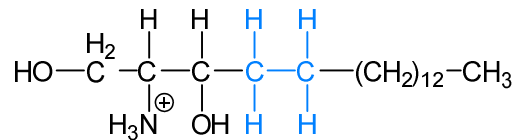
- kardiolipiny = 1,3-bisfosfatidylglyceroly



SFINGOFOSFOLIPIDY



s핑ozín

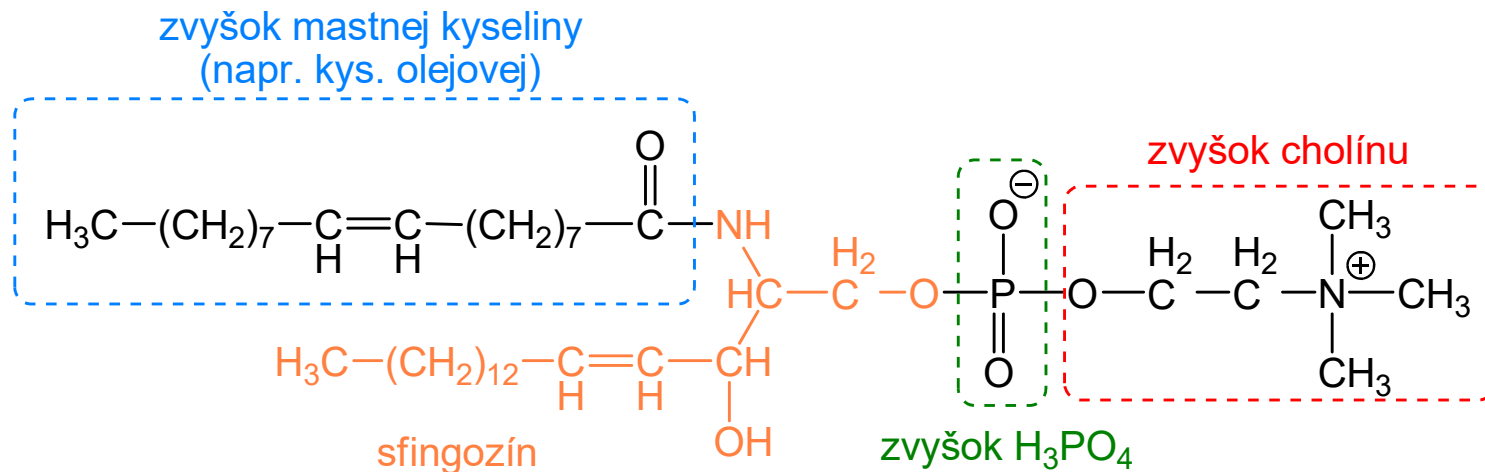


dihydros핑ozín

ceramid

- najrozšírenejší typ sfingolipidov = **s핑omyelíny** (obsahujú cholín):

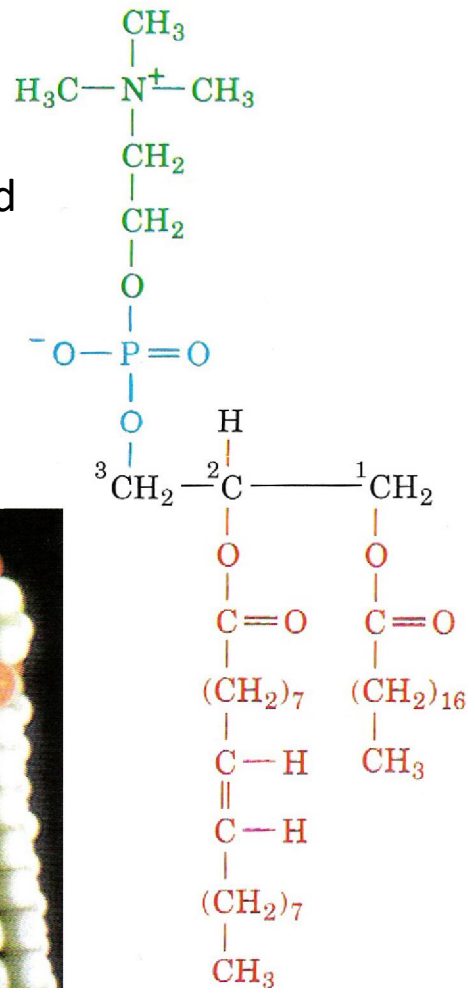
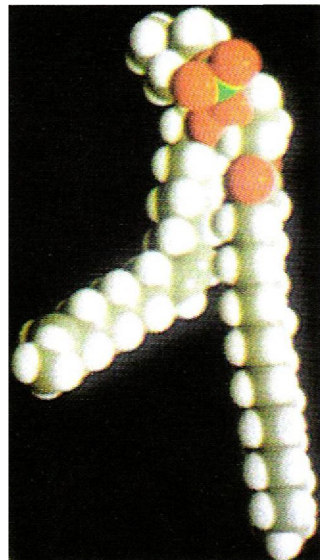
ceramid + fosfocolín = s핑omyelín



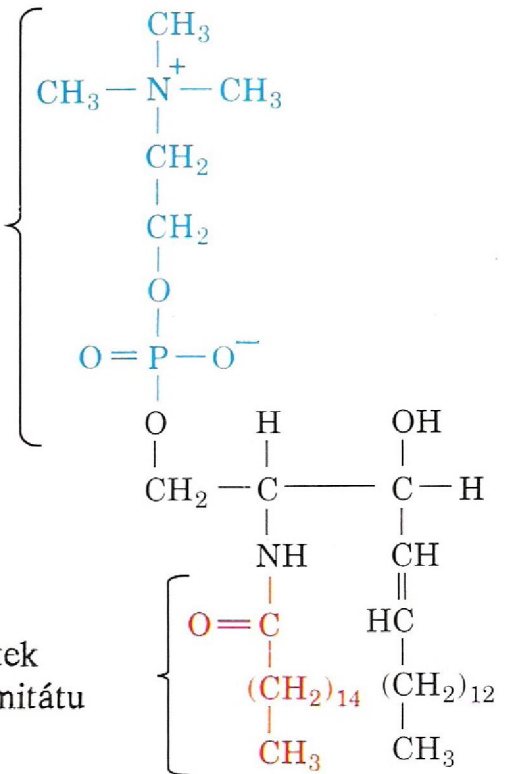
POROVNANIE GLYCERO- A SFINGOFOSFOLIPIDOV

- majú veľmi podobný celkový tvar molekuly – podobná štruktúra

glycerofosfolipid

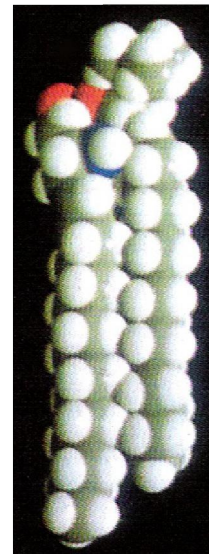


hlavička
fosfocholinu



zbytek
palmitátu

sfingofosfolipid



V. GLYKOLIPIDY

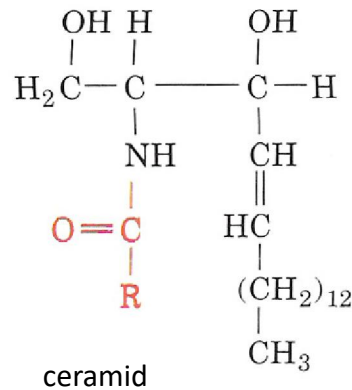
- najmä sfingoglykolipidy

CHARAKTERISTIKA GLYKOLIPIDOV

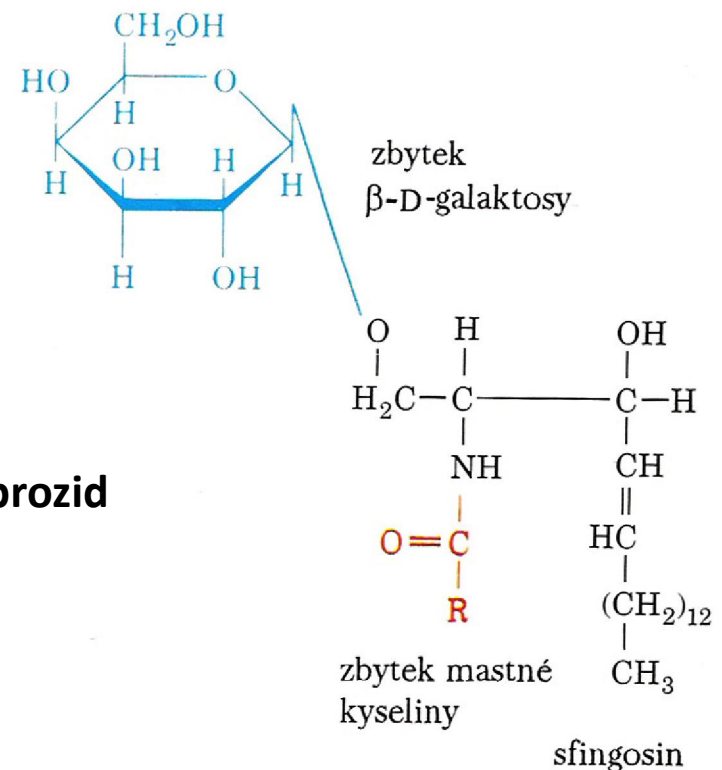
- nelipidová zložka = **sacharid**
- sacharid viazaný glykozidovou väzbou
- sú amfifilné
- podľa alkoholovej zložky:
 - **glyceroglykolipidy** (alkoholová zložka **glycerol**) – takmer sa nevyskytujú
 - **sfingoglykolipidy** (alkoholová zložka **sfingozín**)

SFINGOGLYKOLIPIDY

- **cerebrozidy** (v nervovom tkanive)
 - **galaktocerebrozidy** (c. mozgového tkaniva, obsahujú β -D-galaktózu)
 - **glukocerebrozidy** (c. iných tkanív, obsahujú β -D-glukózu)
- najčastejšia štruktúrna súčasť sfingoglykolipidov – **acylsfingoín (ceramid)**



ceramid + sacharid = cerebrozid

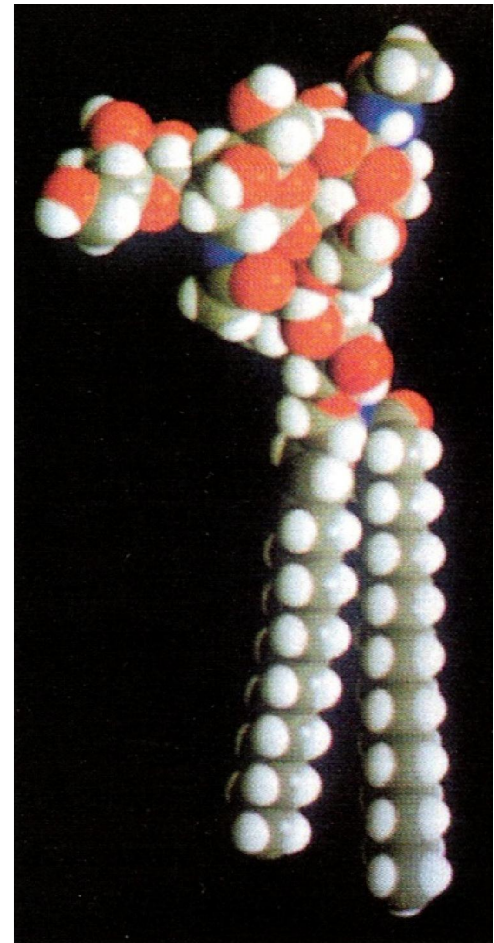
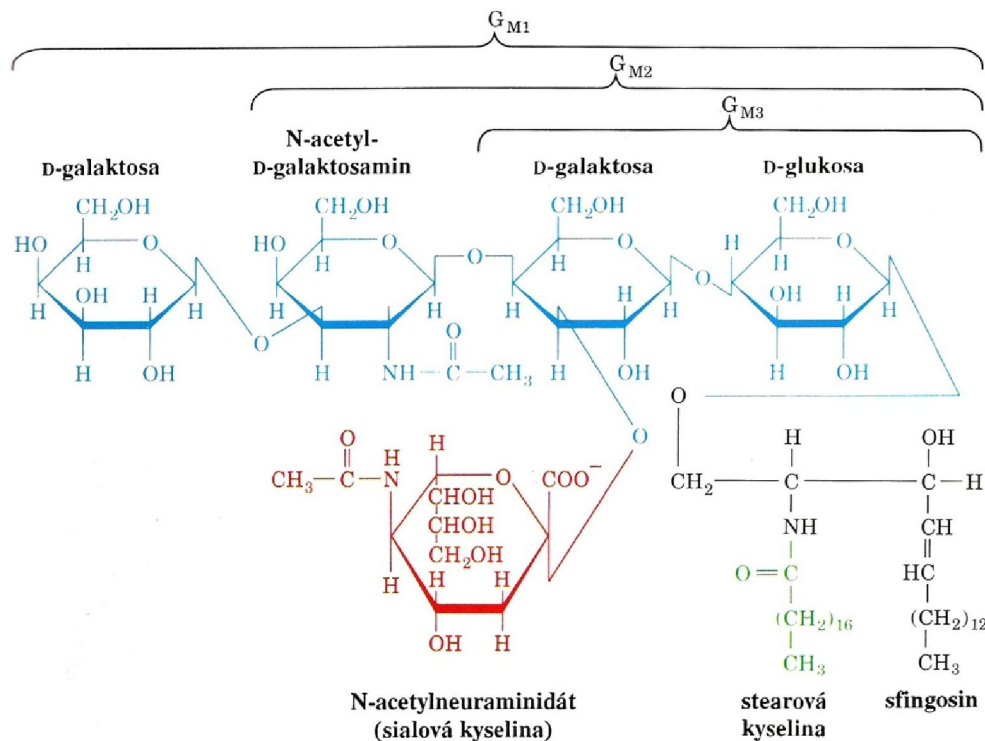


- **sulfatidy** – galaktocerebrozidy esterifikované v polohe $\text{C}_{(3)}$ galaktózy H_2SO_4
 - tkanivá mozgu, pľúc, pečene, kostrového svalstva

SFINGOGLYKOLIPIDY (POKRAČOVANIE)

○ gangliozydy

- sacharidová zložka: rozvetvený oligosacharid viazaný na **acylsfingozín (ceramid)** cez glukózu
- bočné vetvy: zvyšky kys. N-acetylneuramínovej (sialovej)
- hlavne v mozgovom tkanive (tvoria tu 6% lipidov)



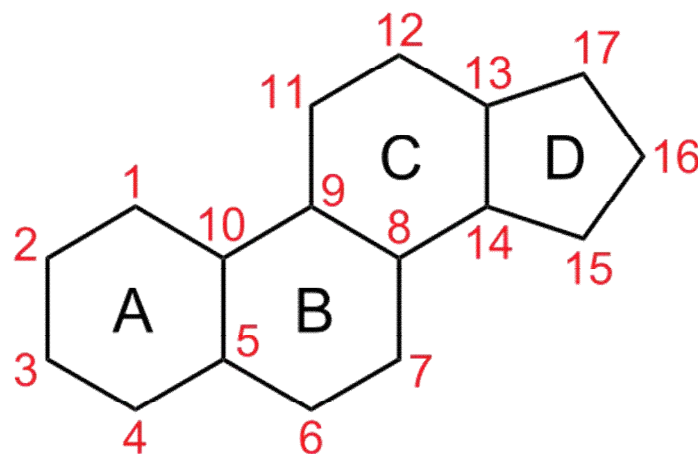
VI.

IZOPRENOIDNÉ LIPIDY

- steroly
- žlčové kyseliny

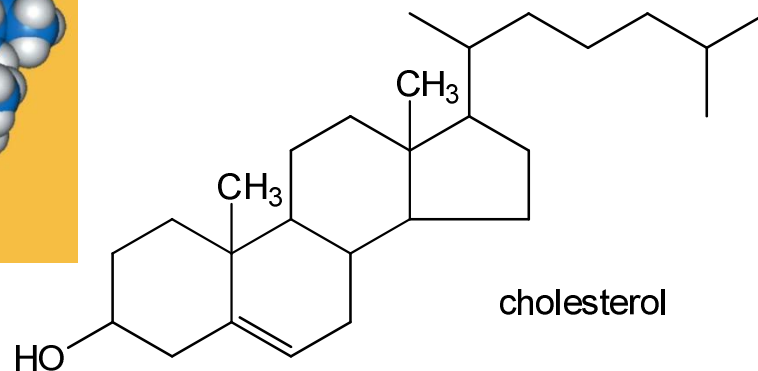
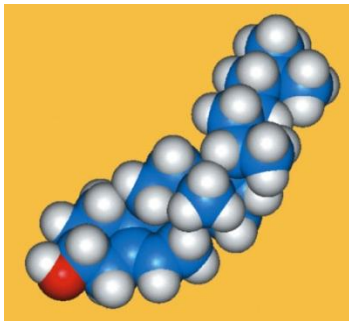
CHARAKTERISTIKA IZOPRENOIDNÝCH LIPIDOV

- základom štruktúry je **sterán** (cyklopentánerhydrofenantrén)

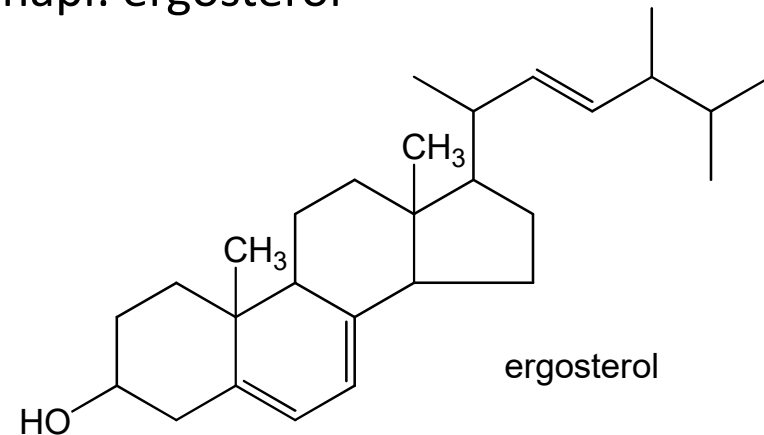


STEROLY

- **zoosteroly** (živočíchy)
najrozšírenejší je cholesterol

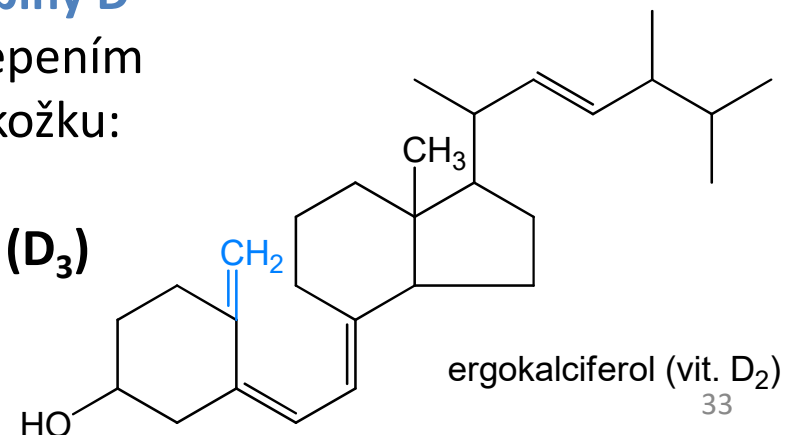


- **fytoosteroly** (rastliny)
napr. ergosterol



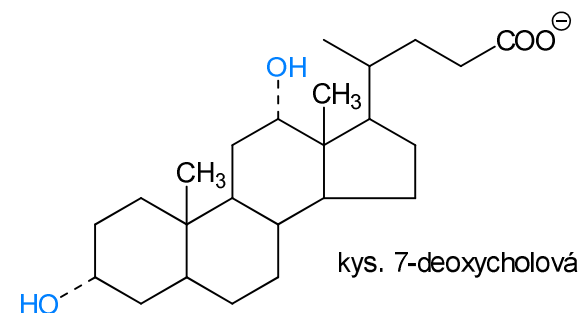
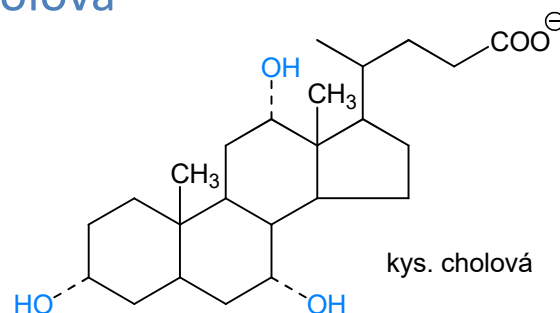
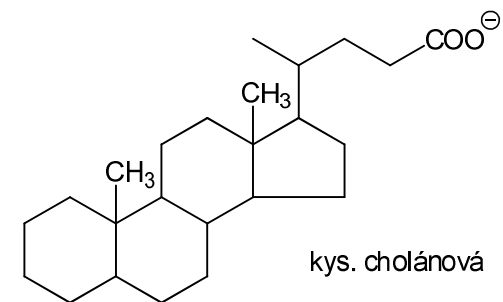
- 7-dehydrocholesterol a ergosterol sú **7-dehydrosteroly**
- všetky 7-dehydrosteroly sú **provitamíny skupiny D**
- vitamínová forma vzniká fotochemickým štiepením väzby medzi C₍₉₎ a C₍₁₀₎ pôsobením UV na pokožku:
 - z ergosterolu → **ergokalciferol (D₂)**
 - z dehydrocholesterolu → **cholecalciferol (D₃)**

- **mykosteroly** (huby)

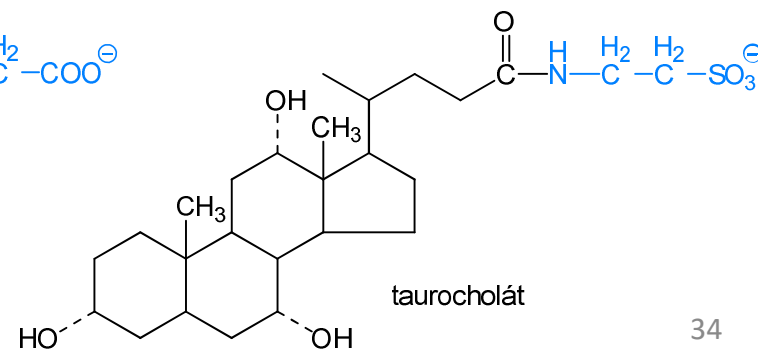
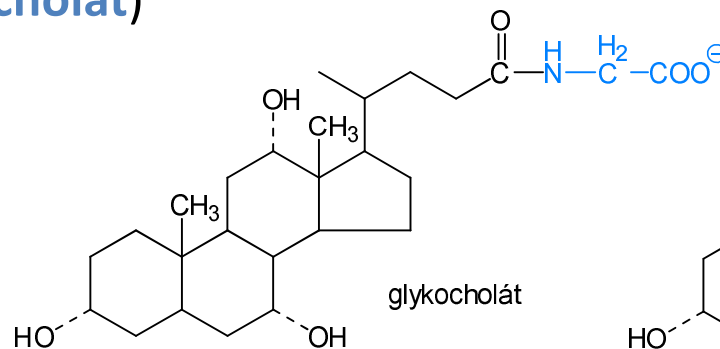


ŽLČOVÉ KYSELINY

- syntetizované v pečeni z cholesterolu
- funkcia: emulgátory (súčasť žlče)
- odvodené od **kys. cholánovej** (v organizme nevzniká)
- základné prírodné žľčové kyseliny:
 - **kyselina cholová** (3,7,12-trihydroxycholánová)
 - **kyselina 7-deoxycholová**



- žľčové kyseliny nevznikajú voľné - tvoria konjugáty s glycínom (**glykocholát**) a taurínom (**taurocholát**)



VII.

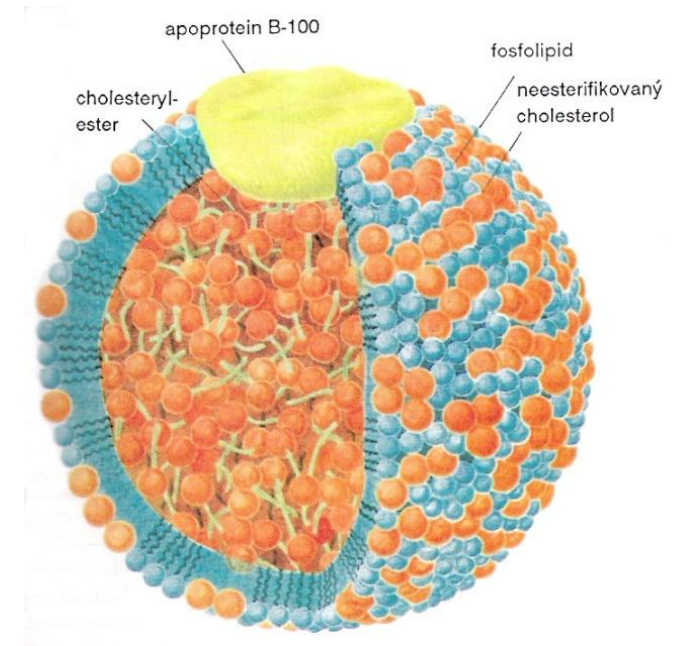
LIPOPROTEÍNY

LIPOPROTEÍNY

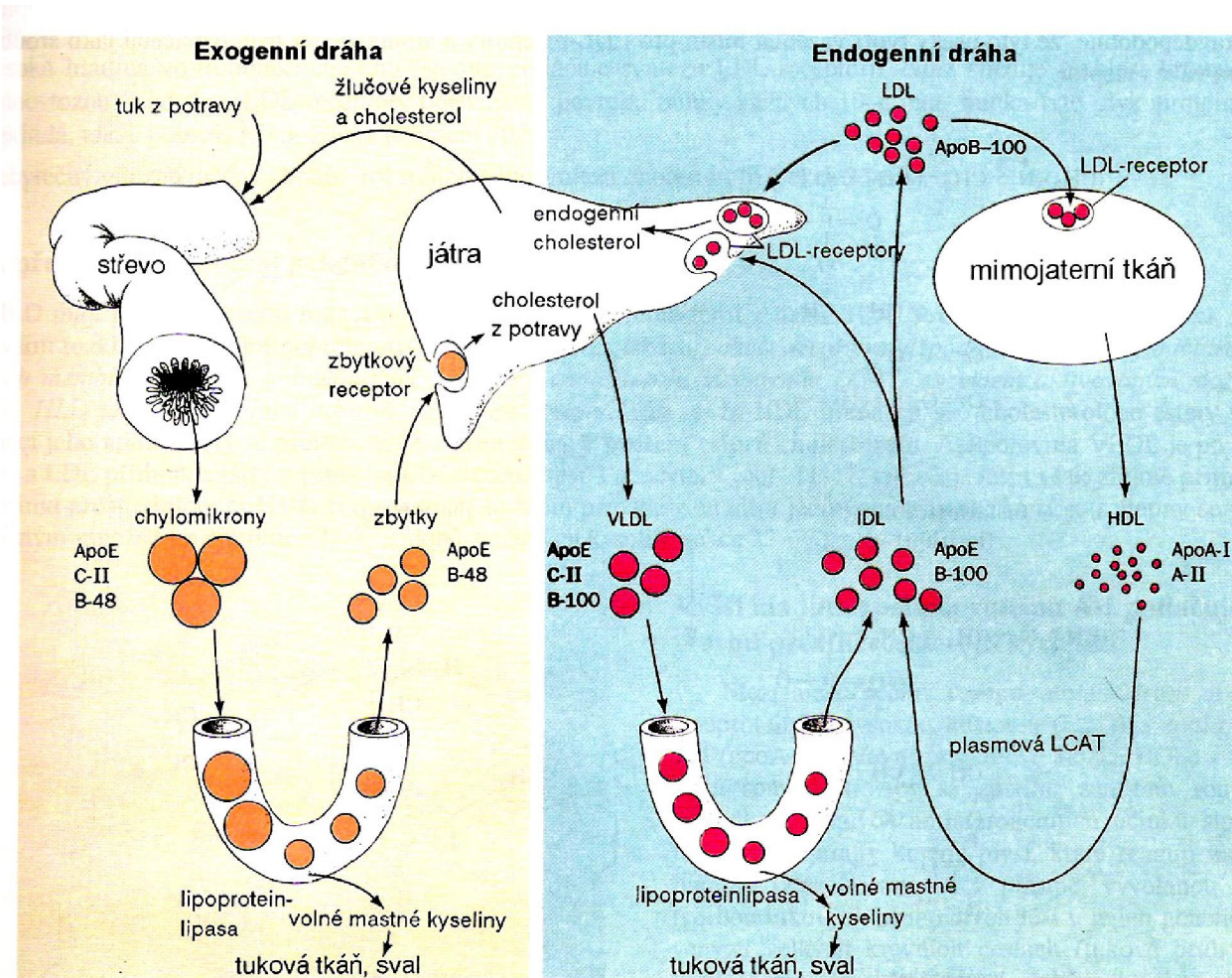
- funkcia: **transport lipidov** v krvi

Typy lipoproteínov:

- **chylomikróny** a ich zvyšky
exogénne triacylglyceroly (z potravy)
- **VLDL** (very low density lipoprotein) - lipoproteíny s veľmi nízkou hustotou
endogénne triacylglyceroly, estery cholesterolu, cholesterol
- **IDL** (intermediate density lipoprotein) - lipoproteíny so strednou hustotou
estery cholesterolu, triacylglyceroly, cholesterol
- **LDL** (low density lipoprotein) - lipoproteíny s nízkou hustotou
estery cholesterolu, cholesterol, triacylglyceroly
- **HDL** (high density lipoprotein) – lipoproteíny s vysokou hustotou
estery cholesterolu, cholesterol



TRANSPORTNÉ DRÁHY LIPOPROTEÍNOV

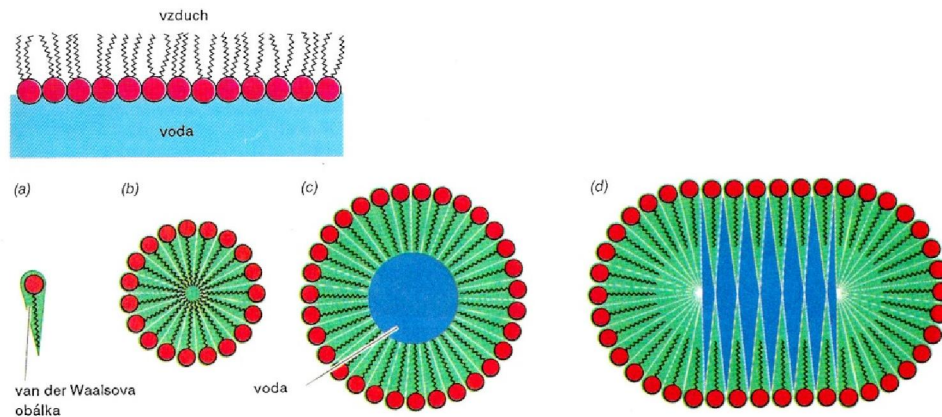


VIII. BIOMEMBRÁNY

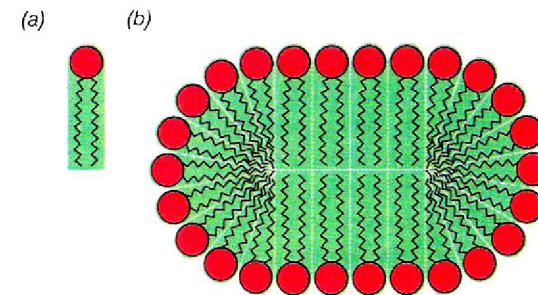
AGREGOVANÉ FORMY LIPIDOV

- **MICELY** - guľovité útvary vytvárané amfifilnými molekulami vo vodných roztokoch
- polárne časti smerujú von
- nepolárne časti smerujú dovnútra

- jeden hydrofóbny reťazec:



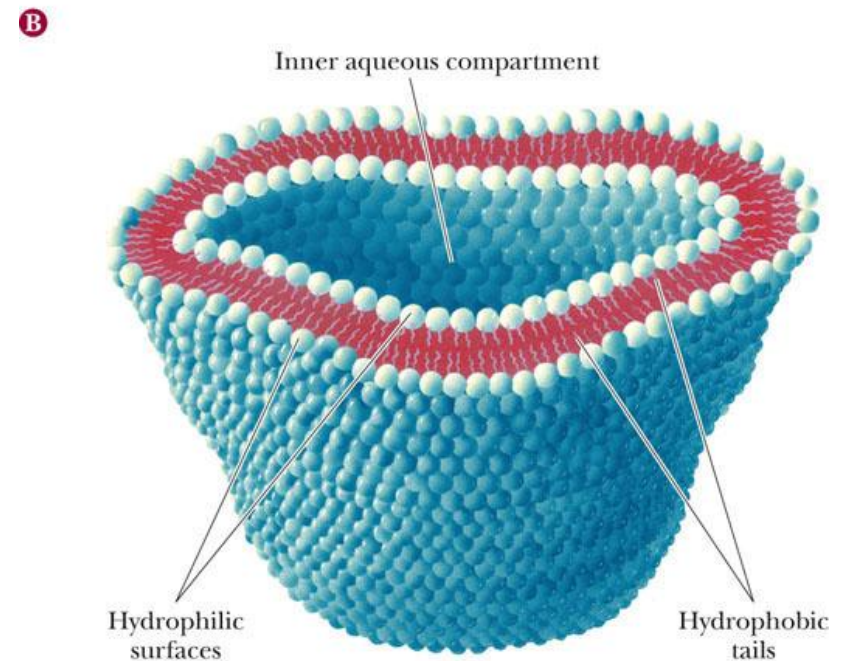
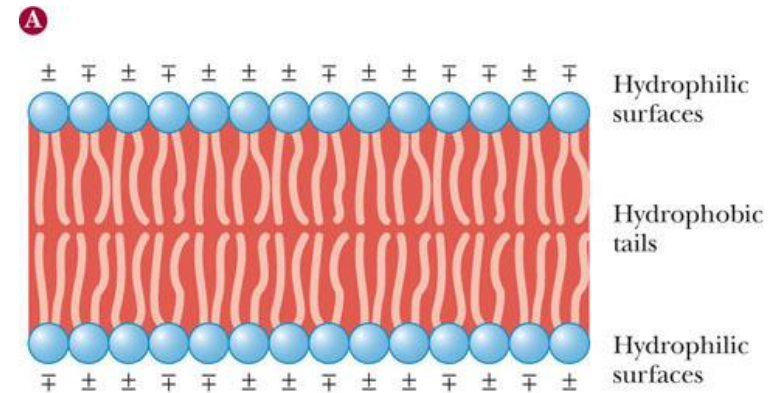
- dva hydrofóbne reťazce:



- **LIPOZÓMY** – uzavreté vaky ohraničené jednoduchou lipidovou dvojvrstvou

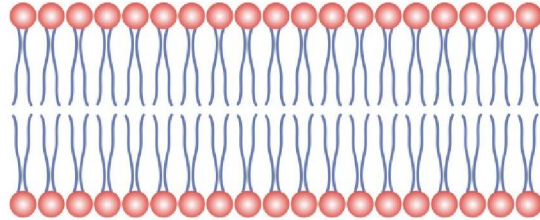
LIPIDOVÁ DVOJVRSTVA

- polárny povrch membrány obsahuje funkčné skupiny s nábojom
- hydrofóbne reťazce sú orientované dovnútra dvojvrstvy
- **LIPOZÓMY** – uzavreté vaky ohraničené jednoduchou lipidovou dvojvrstvou



LIPIDOVÁ DVOJVRSTVA

lipidová dvojvrstva

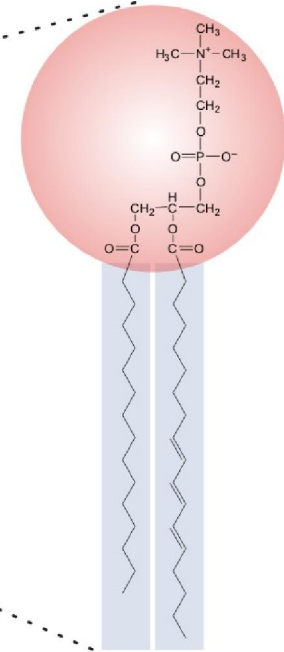


fosfolipid



polárna časť

nepolárna časť

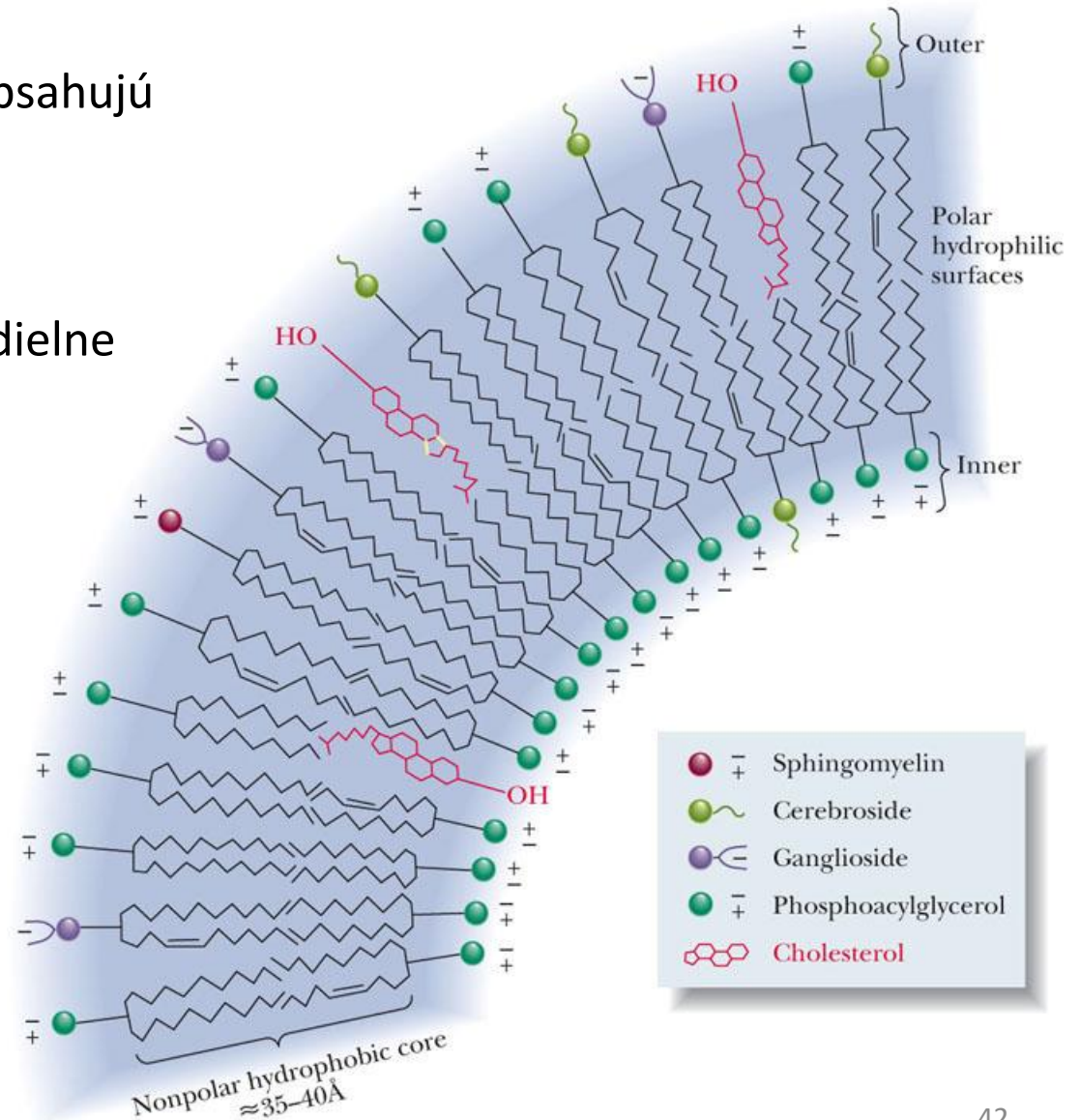


BIOMEMBRÁNA

- do lipidovej dvojvrstvy sú „ponorené“ molekuly bielkovín

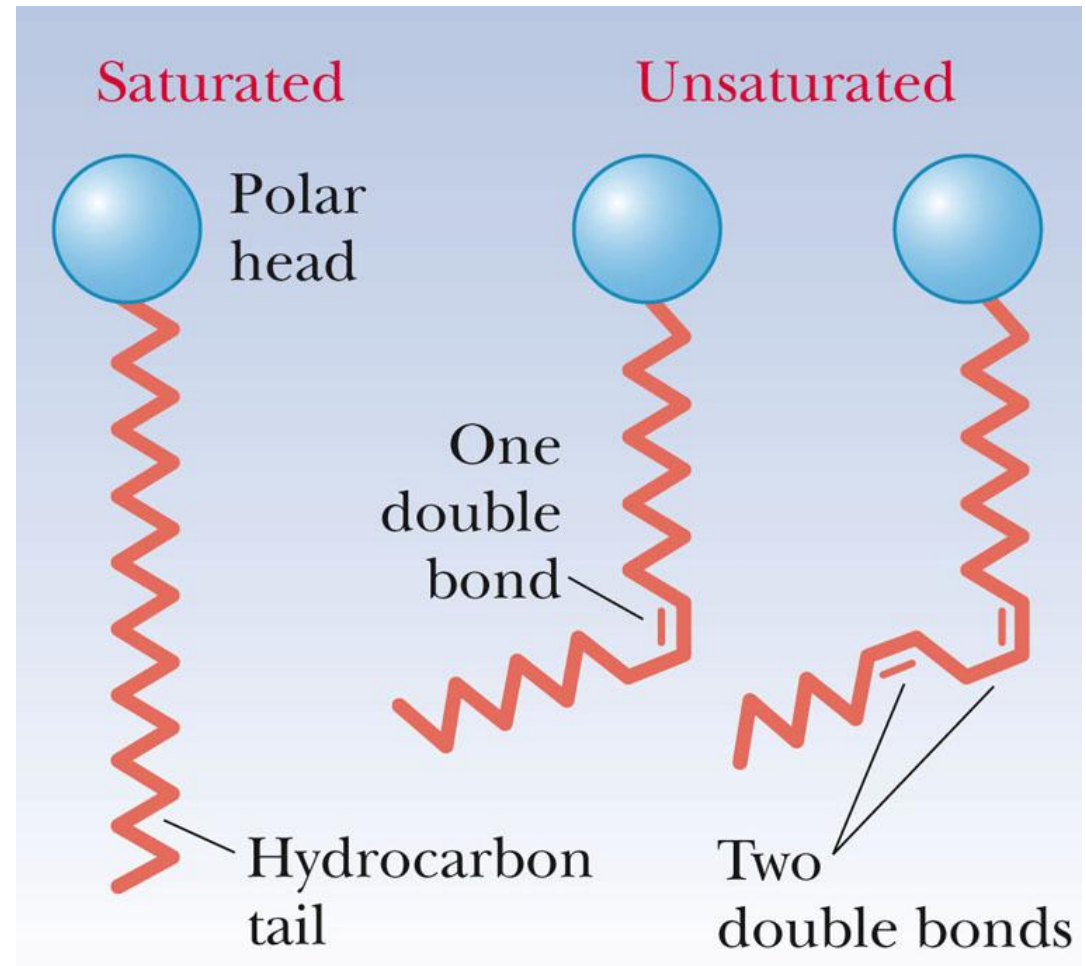
LIPOVÉ ZLOŽENIE BIOMEMBRÁNY

- vnútorná aj vonkajšia vrstva obsahujú zmes lipidov
- lipidové zloženie vonkajšej a vnútornej vrstvy môže byť rozdielne



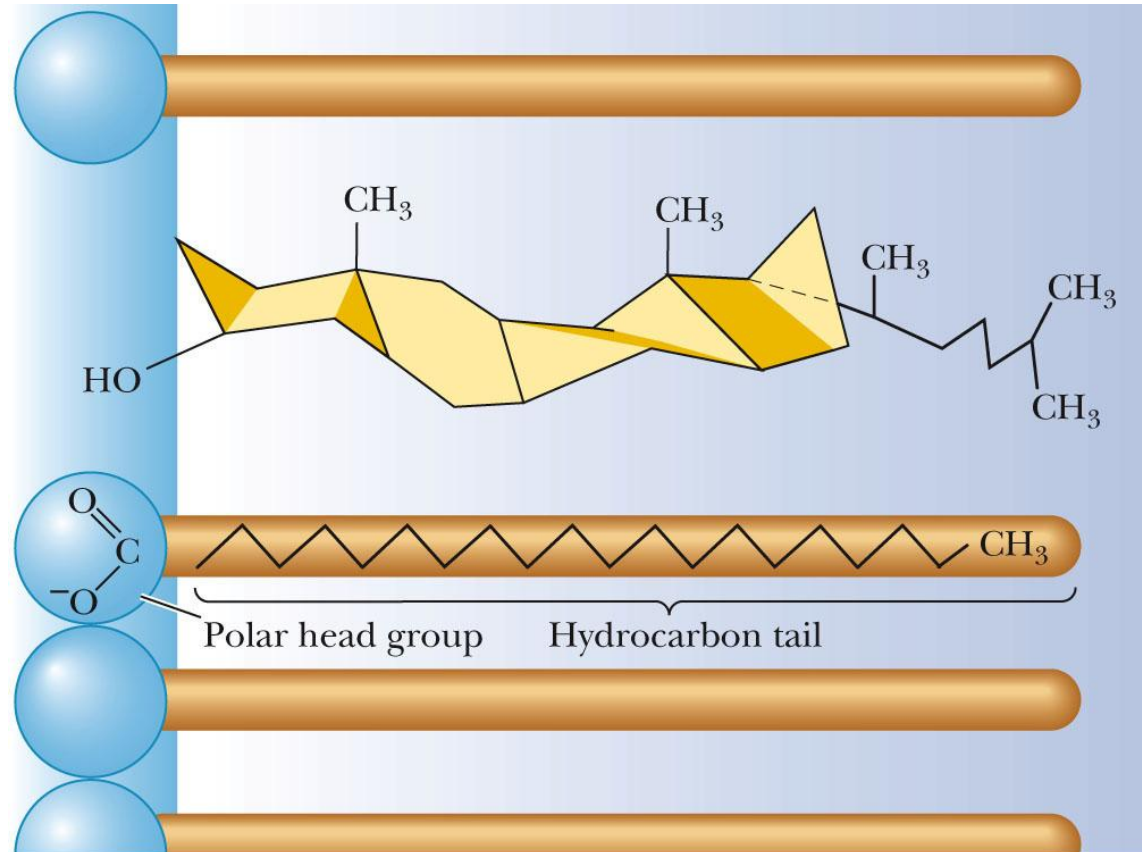
VPLYV DVOJITÝCH VÄZIEB NA FLUIDITU MEMBRÁNY

- dvojité väzby spôsobujú neusporiadanosť v orientácii nepolárnych reťazcov
- neusporiadanosť zvyšuje fluiditu membrány
- čím viac dvojitých väzieb, tým vyššia fluidita membrány



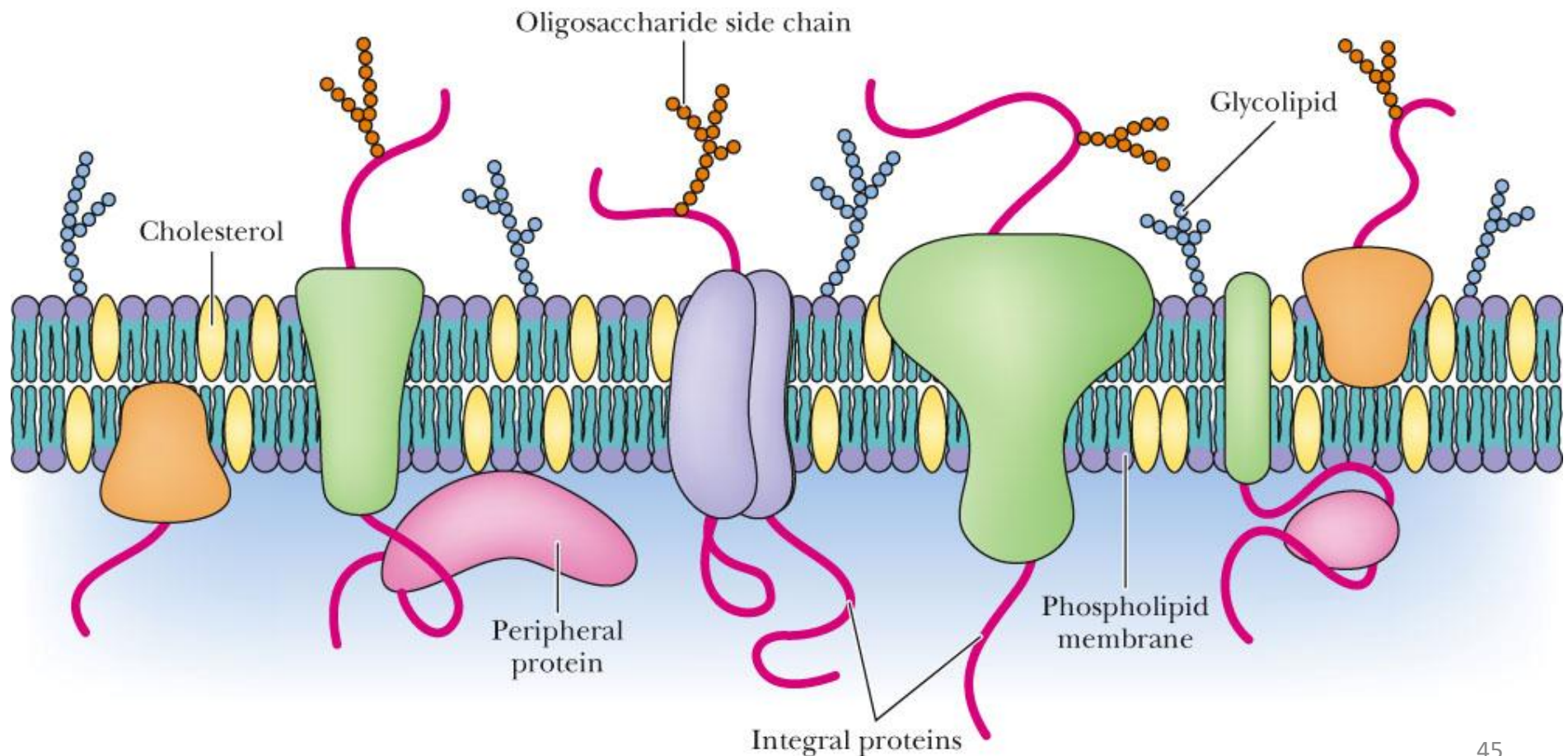
VPLYV CHOLESTEROLU NA FLUIDITU MEMBRÁNY

- cholesterol znižuje fluiditu membrány
- vytvára nepolárne interakcie s nepolárnymi reťazcami mastných kyselín, čím stabilizuje ich pozície



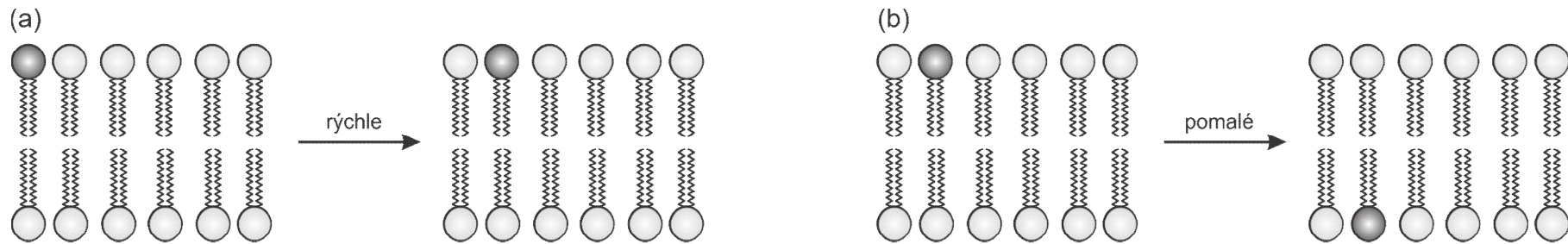
PROTEÍNY – SÚČASŤ BIOMEMBRÁNY

- **periférne proteíny** – povrchové, viazané polárnymi časťami lipidov
- **integrálne proteíny** – interagujúce aj s „hlbšími“ nepolárnymi časťami lipidov



PODSTATA MODELU „FLUIDNEJ (TEKUTEJ) MOZAIKY“

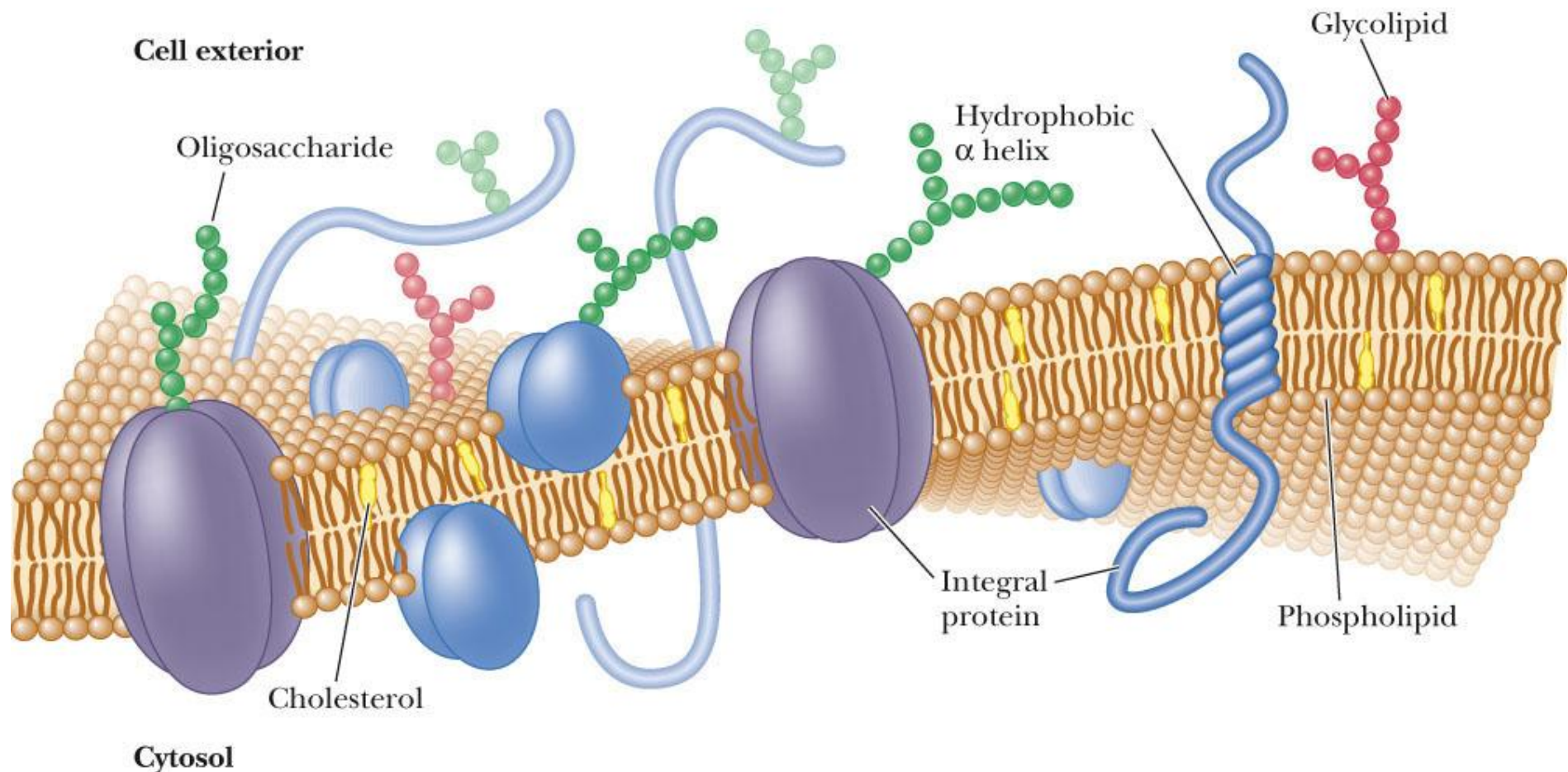
- **fluidita** umožňuje pohyb komponentov v membráne:
 - **laterálny pohyb** (a) – v rovine membrány, rýchly
 - **transverzálny pohyb** (b) – naprieč membránou, pomalý



- **mozaika**
 - komponenty v membráne existujú vedľa seba oddelene ako samostatné objekty
 - nevytvárajú sa žiadne komplexy (napr. lipid-proteínové komplexy)

MODEL „FLUIDNEJ (TEKUTEJ) MOZAIKY“

- jednotlivé komponenty „plávají“ v lipidové části membrány

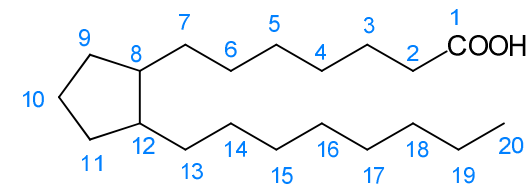


IX.

I KOZANOIDY

IKOZANOIDY (PROSTANOIDY)

- látky C_{20} – odvodené od hypotetickej kys. prostanovej
- výrazný fyziologický účinok aj pri malej koncentrácii – parakrinné hormóny
- hlavný prekursor u ľudí – **kys. arachidonová**



kys. prostanová

○ Prostaglandíny

- vazodilatácia a vazokonstrikcia
- spúšťanie zápalových procesov, horúčka
- znižovanie očného tlaku
- regulácia pohybu vápnika
- ovplyvňovanie rastu buniek

○ Leukotriény

- alergické reakcie, astma
- zápalová odpoveď

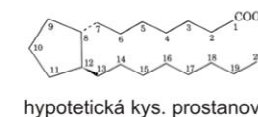
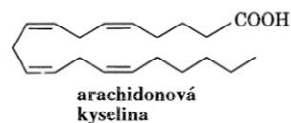
○ Prostacyklíny

- vazodilatácia
- tlmenie tvorby krvných doštičiek

○ Tromboxany

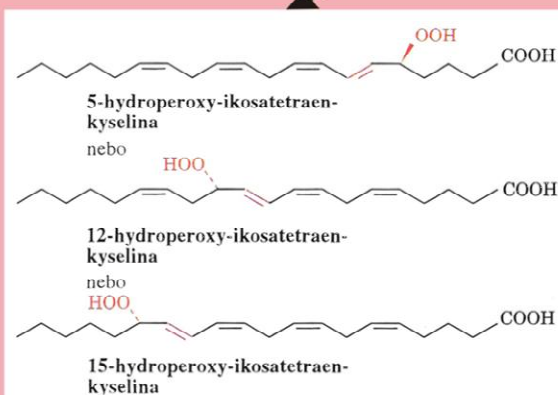
- vazokonstrikcia
- stimulácia agregácie krvných doštičiek (význam pri zrážaní krvi)

TVORBA IKOZANOIDOV

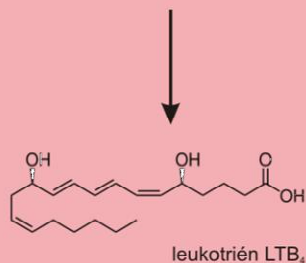


Linearizujúca (lipoxygenázová) dráha

leukotriény

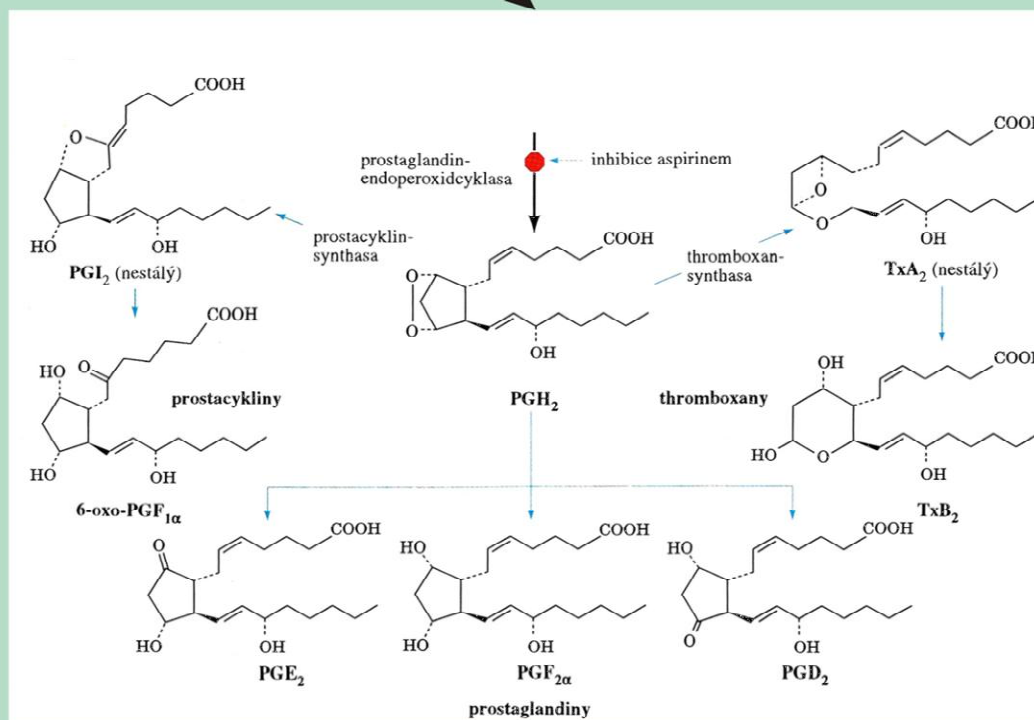


hydroperoxy-ikozatriénové kyseliny



Cyklizujúca (cyklooxygenázová) dráha

prostaglandíny, prostacyklíny, tromboxany



DOC. RNDr. MAREK SKORŠEPA, PhD.

MAREK.SKORSEPA@UMB.SK

KATEDRA CHÉMIE

FAKULTA PRÍRODNÝCH VIED

UNIVERZITA MATEJA BELA V BANSKEJ BYSTRICI