Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny

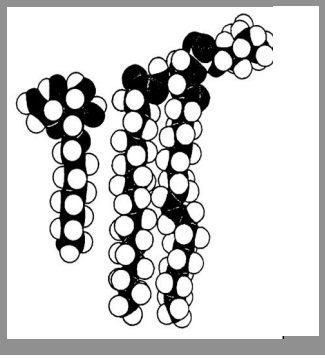
CHEMIA ŻYWNOŚCI

Kierunek: Technologia Żywności
i Żywienie Człowieka

semestr III

Wykład 4

Lipidy – nomenklatura najważniejszych kwasów tłuszczowych, budowa a właściwości chemiczne, podział - acetyloglicerole, woski i fosfolipidy



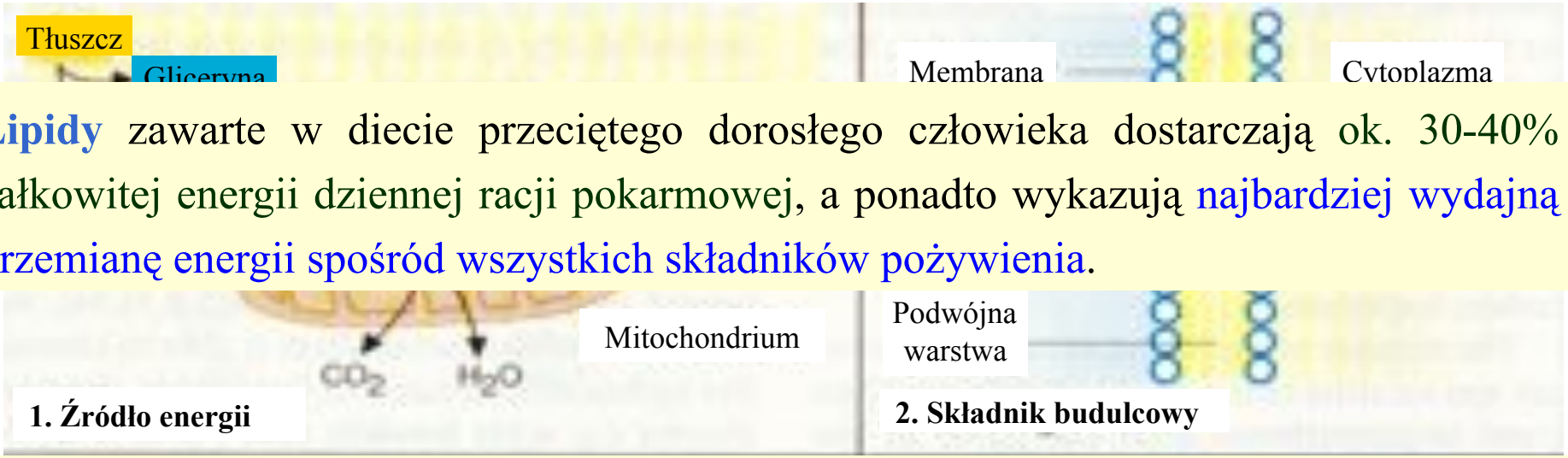
WNoŻiR
WYDZIAŁ NAUK O ŻYWNOŚCI I RYBACTWA
CENTRUM BIOIMMOBILIZACJI I INNOWACYJNYCH
MATERIAŁÓW OPAKOWANIOWYCH
CBIMO

Zawartość lipidów w żywności

Food	Total fat/%	Food	Total fat/%
Wholemeal flour	2.2	Lard	99.0
White bread	1.9	Vegetable oil	99.9
Madiera cake	16.9	Bacon streaky, fried	42.2
Flaky pastry	40.6	Pork sausage , grilled	24.6
Cheese brie	26.9	Battered cod	10.3
Cheese cheddar	34.9	Smoked mackerel	30.9
Dairy ice cream	9.8	Taramasalata	46.4
Egg yolk	30.5	Brazil nuts	68.2
Egg white	Trace	Peanuts, dry roast	49.8
Butter	81.7	Plain chocolate	29.2
margarine	81.6	Milk chocolate	30.3
shortbread	26.1		

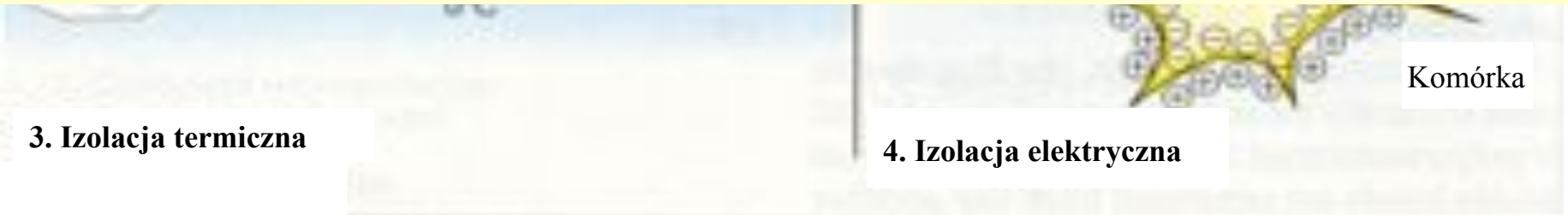
Lipidy to duża grupa naturalnych związków organicznych, ogólnie nierozpuszczalnych w wodzie, natomiast rozpuszczalnych w tzw. rozpuszczalnikach tłuszczowych, takich jak eter etylowy, eter naftowy, chloroform, benzen czterochlorek węgla, aceton, alkohole w podwyższonej temperaturze

Biologiczne funkcje lipidów

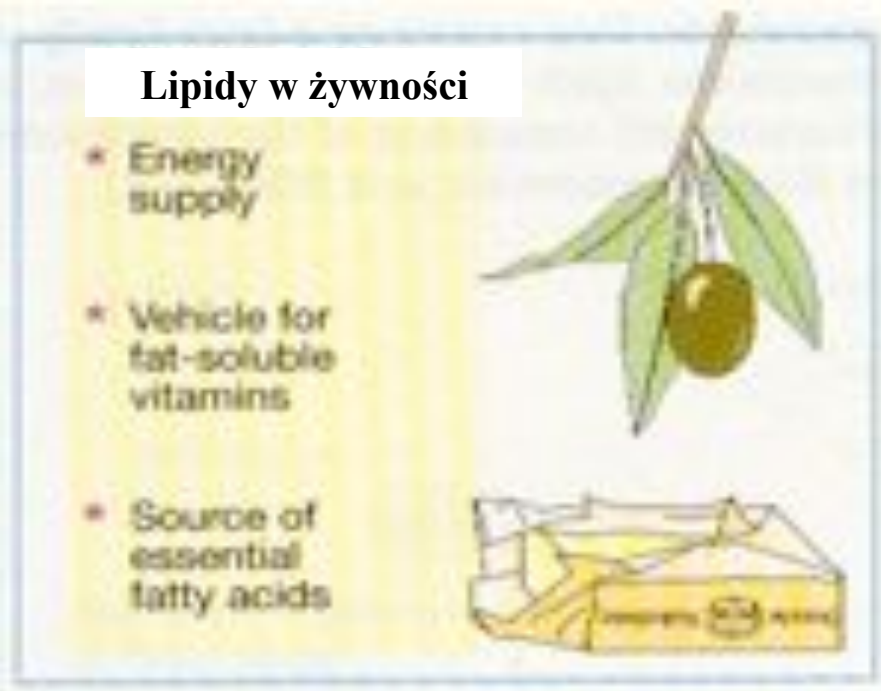


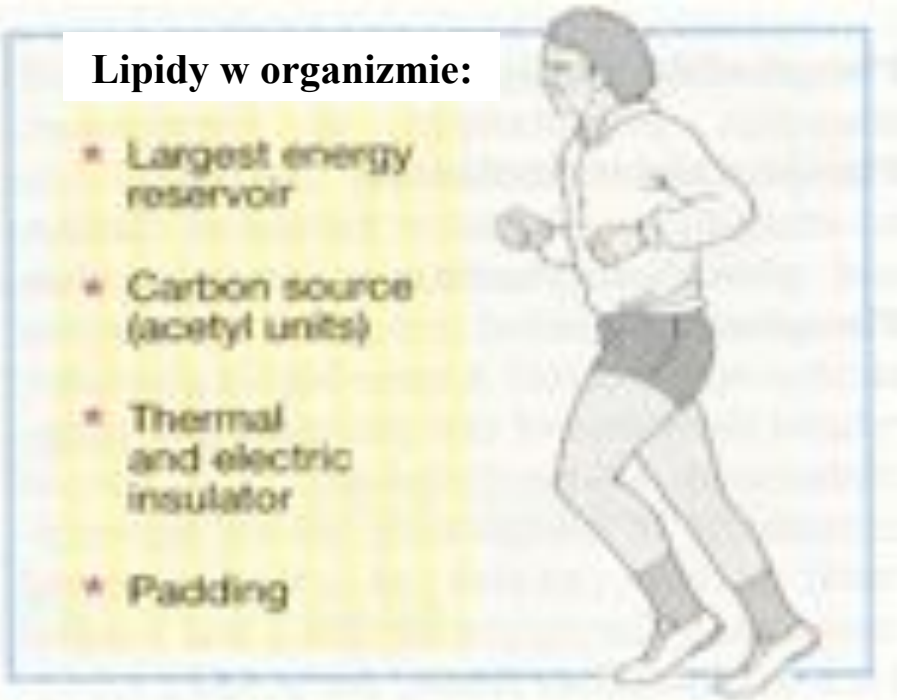
Lipidy zawarte w diecie przeciętego dorosłego człowieka dostarczają ok. 30-40% całkowitej energii dziennej racji pokarmowej, a ponadto wykazują najbardziej wydajną przemianę energii spośród wszystkich składników pożywienia.

Chemia lipidów żywności jest wyjątkowo skomplikowana, gdyż lipidy są substancjami o bardzo złożonej i różnorodnej budowie, ulegającymi wielu przemianom, które inaczej przebiegają w układach izolowanych a inaczej w tkankach.



Biologiczne znaczenie lipidów dla człowieka





Klasyfikacja lipidów

- tłuszcze - oleje	- roślinne - zwierzęce	- jadalne - techniczne	- nieschnące - półschnące - schnące	- niemodyfikowane - modyfikowane

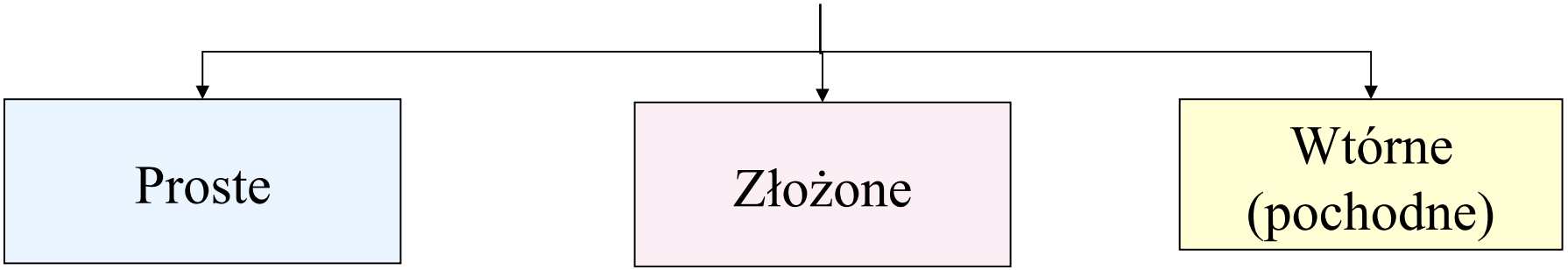
Lipidy a tłuszcze

Z terminem ***lipidy*** łączy się inny, powszechnie znany i używany termin - ***tłuszcz.***

Tłuszcze naturalne są wieloskładnikową mieszaniną różnych lipidów, w których triacyloglicerole są podstawowym, lecz nie jedynym składnikiem. Terminu tłuszcz nie należy przyjmować jako synonimu triacylogliceroli.

Wszystkie inne lipidy występujące w tłuszczach (oprócz triacylogliceroli) potocznie są zwane *substancjami towarzyszącymi*.

Lipidy – klasyfikacja chemiczna



1. Lipidy proste

estry kwasów tłuszczowych i alkoholi.

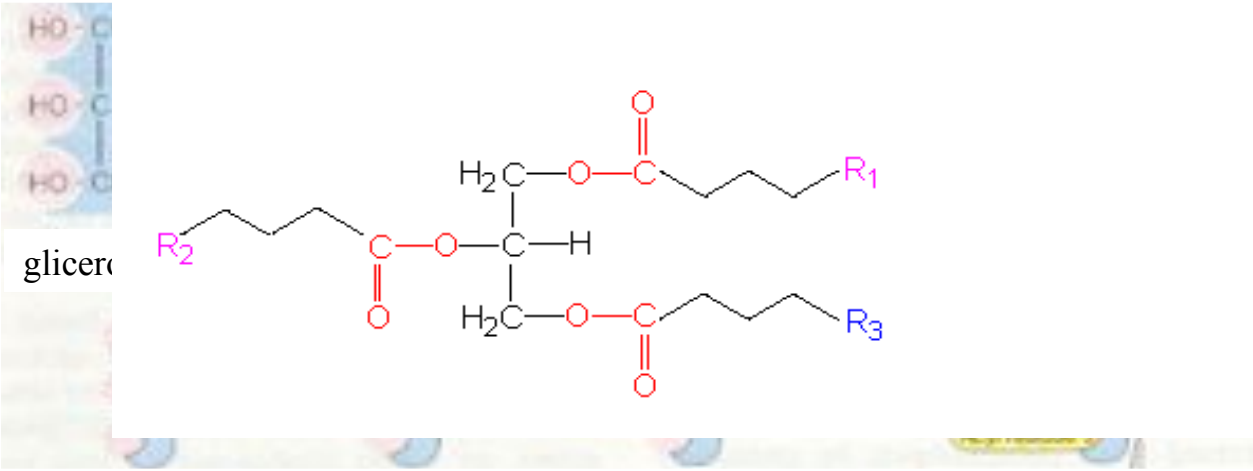
1.1. Lipidy właściwe -estry kwasów tłuszczowych i glicerolu (acyloglicerole).

1.2. Woski - estry wyższych kwasów tłuszczowych i alkoholi innych niż glicerol.

Lipidy proste

tłuszcze właściwe należą do grupy estrów:

- składnik alkoholowy - trówodorotlenowy alkohol (glicerol)
- składnik kwasowy - jednokarboksylowe, wyższe kwasy tłuszczowe



Woski

są to **estry wyższych alkoholi jednowodorotlenowych i wyższych kwasów tłuszczowych**. Z reguły są to związki nasycone o dłuższych łańcuchach węglowych niż kwasy tłuszczowe (od 26 do 42 atomów C) występujące w tłuszczach właściwych.

Spełniają w przyrodzie rolę ochronną i są substancjami niejednorodnymi, które obok estrów zawierają drobne ilości wolnych kwasów tłuszczowych, alkoholi, hydroksykwasów a także cukry.

Klasyfikacja lipidów c.d.

2. Lipidy złożone

związki zawierające oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholi również inne składniki.

2.1. Fosfolipidy -lipidy zawierające kwas fosforowy jako mono- lub diester.

2.1.1. Glicerofosfolipidy - pochodne kwasu glicerofosforowego mające przynajmniej jedną O-acylową, O-alkilową lub O-(1-alkenylową) grupę przyłączoną do reszty glicerolu.

2.1.2. Sfingofosfolipidy- pochodne 1-fosfoceramidu.

2.2. Glikolipidy - związki zawierające co najmniej jeden cukier połączony wiązaniem glikozydowym z częścią lipidową.

2.2.1. Glikoglicerolipidy -glikolipidy zawierające jedną lub więcej reszt glicerolowych,

2.2.2. Glikosfingolipidy -związki mające co najmniej jeden cukier i sfingoid (sfingoidową zasadę), zwane glikozylosfingoidami lub glikozyloceramidami.

2.3. Inne lipidy złożone - np. sulfolipidy.

Klasyfikacja lipidów c.d.

3. Lipidy pochodne (wtórne)

pochodne lipidów prostych i złożonych, powstałe przede wszystkim w wyniku ich hydrolizy, zachowujące ogólne właściwości lipidów.

3.1. Kwasy tłuszczowe.

3.2. Alkohole.

3.3. Węglowodory.

Najważniejsze kwasy tłuszczowe

Nazwa	Ilość atomów C	Number of double bonds / Position of double bonds	
mrówkowy	1: 0		Not contained
oleinowy			
linolowy	18: 2; 9,12		
linolenowy	18: 3; 9,12,15		
arachidowy	20: 0		
arqachidonowy	20: 4; 5,8,11,14		
behenowy	22: 0		
erukowy	22: 1; 13		
lignocerynowy	24: 0		
nerwonowy	24: 1; 15		

<u>Rola kwasów tłuszczowych</u>

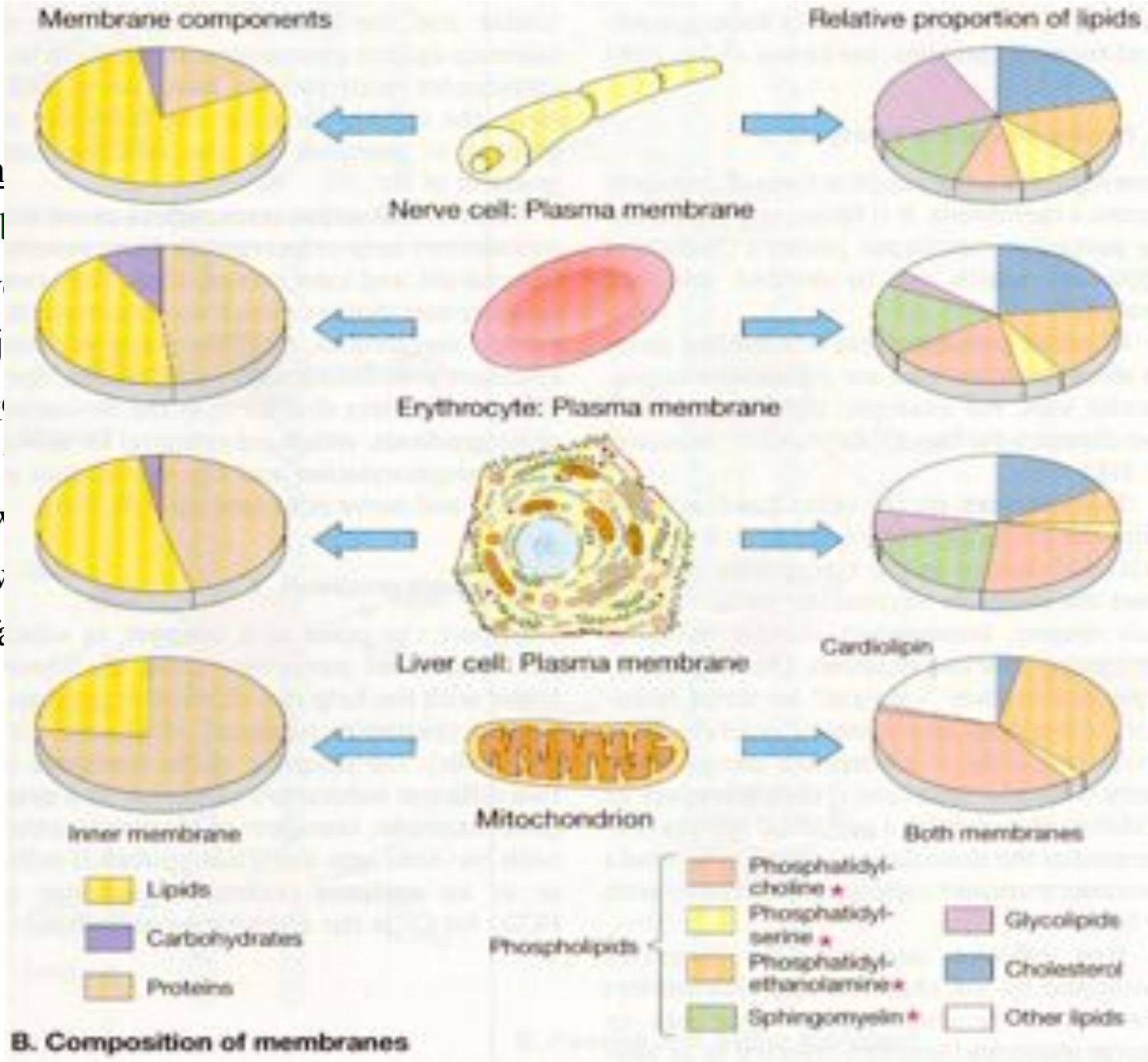
nadają odpowiedni charakter fizykochemiczny tłuszczom w skład których wchodzą:

- im większy ciężar cząsteczkowy tym wyższa temperatura topnienia
- wzrost zawartości wiązań podwójnych powoduje spadek temperatury topnienia

W miejscu podwójnego wiązania łatwo <u>przyłącza się wodór</u> (utwardzanie tłuszczu), tlen, chlorowce, grupy OH.

Lipidy złożon

1. Materiał l … słona włókien nerwowy
2. Występuj
3. Ze wzglę … połączeniu z białkami … cytoplazmy i struktur w
4. Dodatkov … rzchniowe na granicy fa



B. Composition of membranes

Fosfolipidy

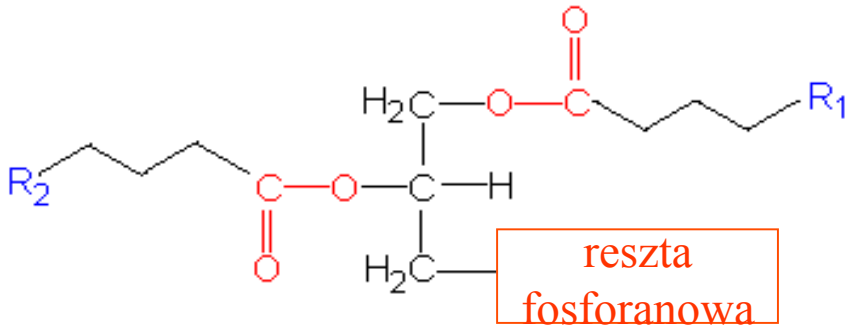
glicerfosfolipidy

sfingofosfolipidy

Są one składnikiem każdej komórki zwierzęcej i roślinnej.

Glicerofosfolipidy

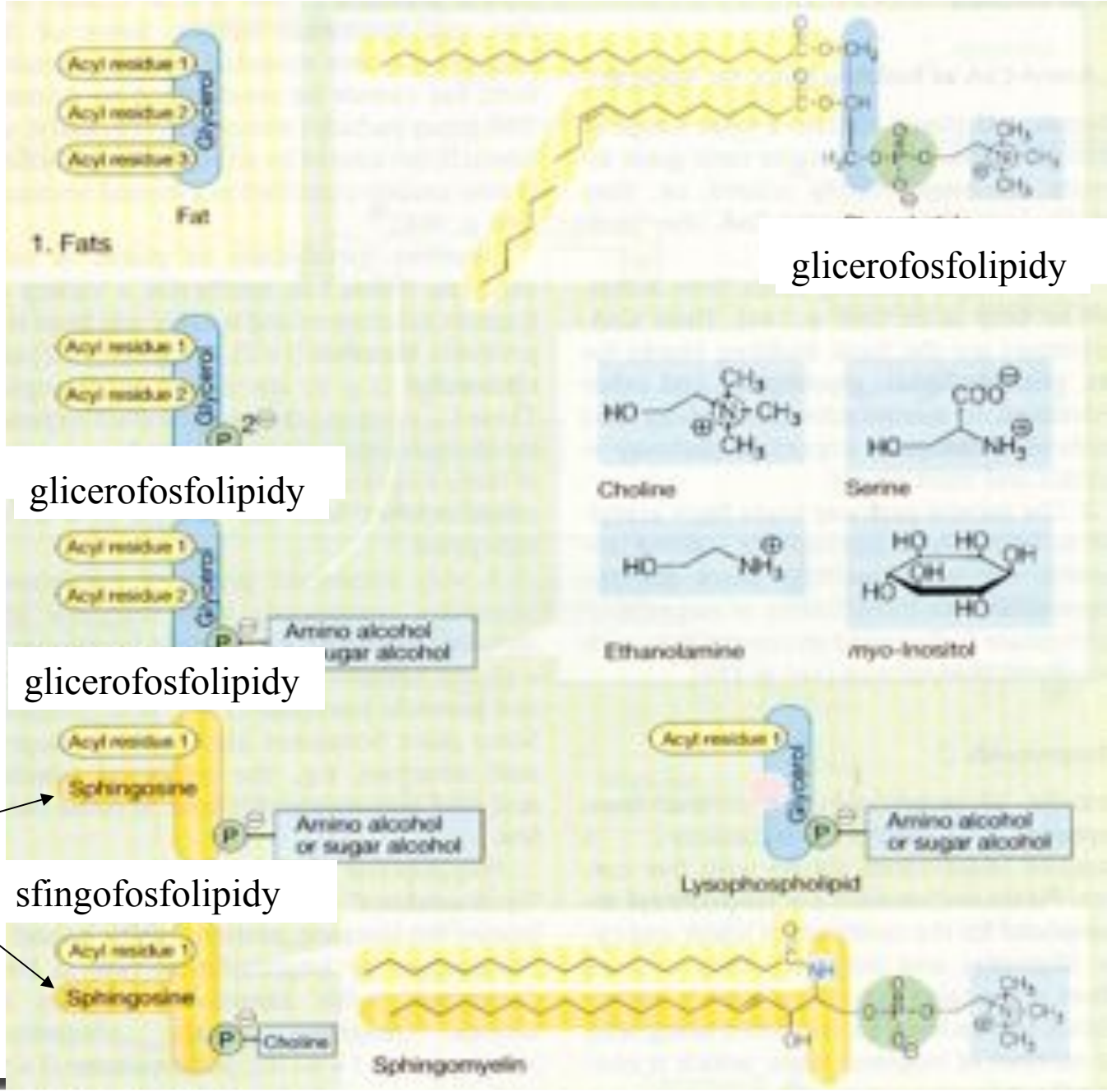
1. Wykazują powinowactwo zarówno do wody, jak i do tłuszczów, dzięki czemu odgrywają m.in. ważną rolę budulcową wszystkich błon komórkowych.
2. W naturalnym stanie występują głównie w postaci kompleksów z białkami (lipoproteinami) - w tej postaci są bardzo ważnymi składnikiem osacza krwi.
3. Charakterystyczną cechą glicerofosfolipidów jest ich nierozpuszczalność w acetonie w przeciwieństwie do innych lipidów



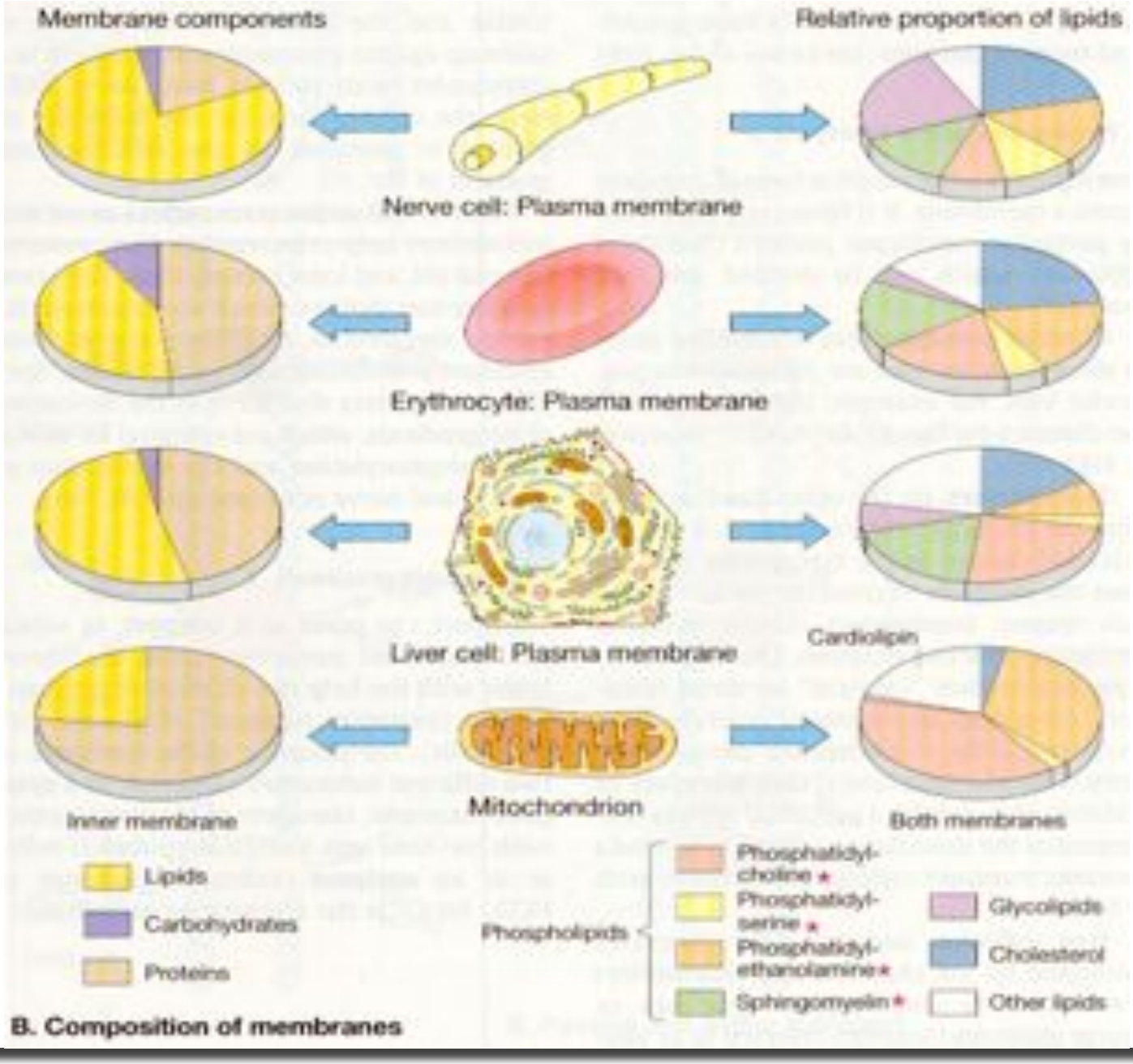
Przykłady fosfolipidów

Glicerofosfolipidy:
- lecytyny (fosfadycholina)
- kefaliny
  (fosfatydyloetanolamina,
  fosfatydyloseryna)

Sfingofosfolipidy
nienasycony 18-C
aminoalkohol
(sfingozyna)



Występowanie fosfolipidów w błonach komórkowych



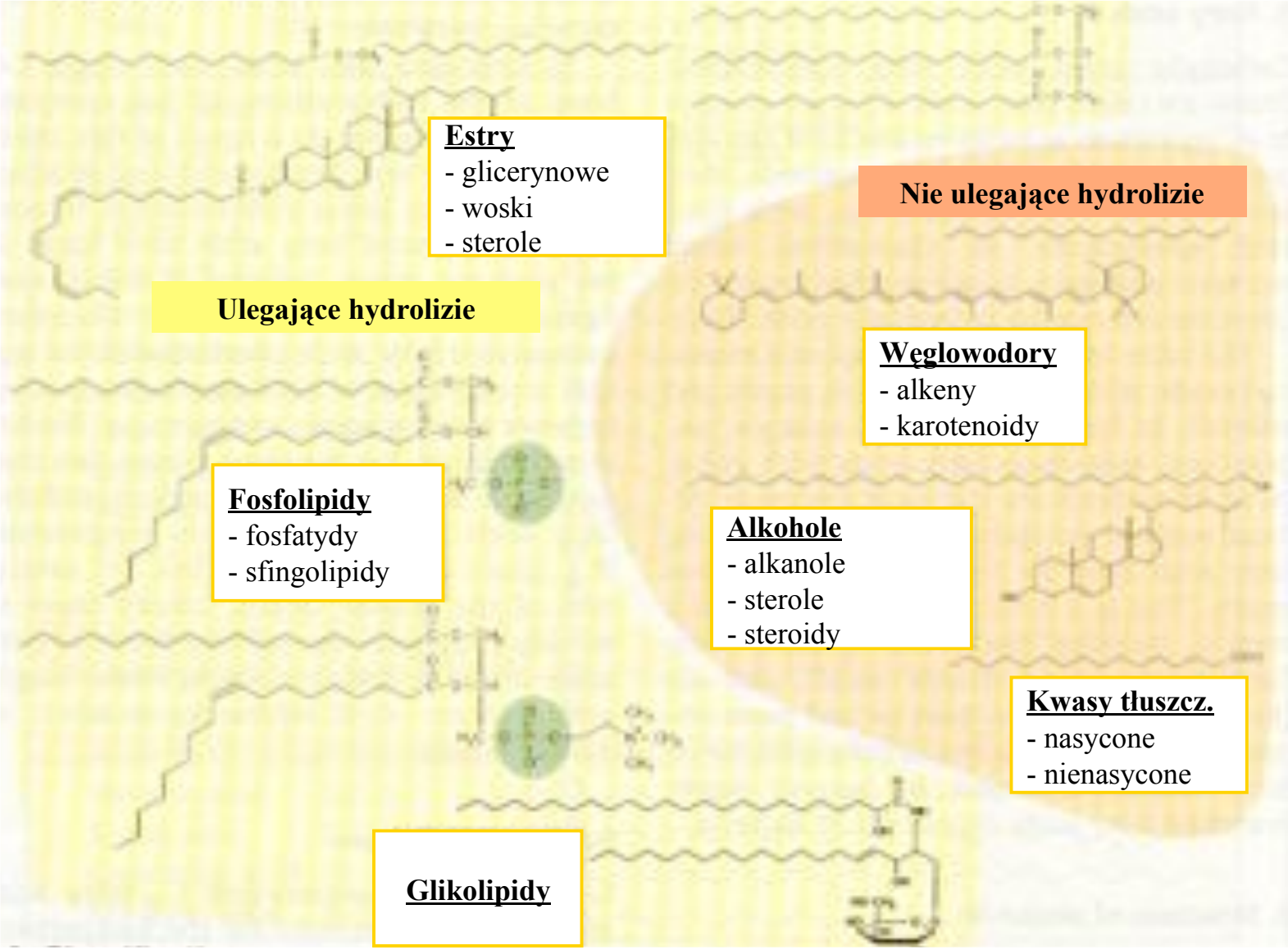
Glikolipidy

glikosfingolipidy

glikolipidy

GLIKOSFINGOLIPIDY

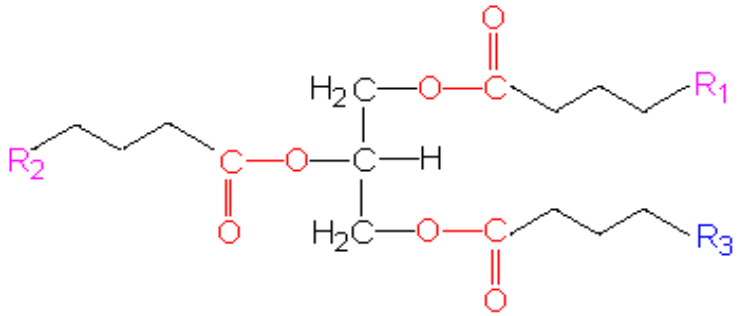
Chemiczny podział lipidów



Różnorodność lipidów

Mieszanina naturalnych trigliceroli

- w każdej cząsteczce 3 grupy acylowe
- przykładowy tłuszcz zawiera 10 różnych kw. tłuszczowych
- czyli mamy 10^3 możliwych kombinacji



UWAGA

W naturalnych tłuszczach obecnych jest kilkadziesiąt różnych kwasów, a w niektórych nawet kilkaset (mleko)

Tłuszcze należą do substancji wysoce labilnych

-mało odporne na zmianę warunków środowiskowych

(np. działanie czynników utleniających np. tlenu atmosferycznego)

- łatwo ulegają róznym reakcjom chemicznym

(dlatego istotne jest zabezpieczenie ich przed tymi przemianami i b. pieczołowity dobór odpowiedniego materiału i procesu izolacji takich hydrofobowych makromolekuł)

Lipidy - występowanie

Znaczenie na skalę przemysłowa:

- **rośliny** (nasiona, zewnętrzne pokrywy itp. - wł. ochronne)
- **zwierzęta**

Do **nasion oleistych** zalicza się:

- słonecznik, bawełna, soja, gorczyca, orzech tunganowy i orzech ziemny (bez łusek)
- len, konpie, rzepak i lnianka (bez oddzielania osłonek)

sezam	kokos	len	bawełna	rzepak	pestki owoców	soja
50-56%	38-45%	40-50%	18-22%	38-45%	20-22%	18-20%

Lipidy – najważniejsze rozpuszczalniki

Lipidy oraz **związki pokrewne** (steriody i kartotenoidy)

nierozpuszczalne
w wodzie

rozpuszczalne
benzen, toluen, chloroform,
aceton i eter
gorzej: metanol, etanol

Rozpuszczalność barwników i witamin

- barwniki a typowym charakterze hydrofobowym (Sudan III)
- witaminy z grupy A, D, E i K

Witamina A (wywodząca się z karotenoidów) - zawarta jest w tranie.
Witamina D - w maśle i tranie
Witaminy E (tokoferole) - w olejach roślinnych

Metody izolacji lipidów z tkanek

Dobór metody izolowania lipidów z tkanki zależy m.in. od jej charakteru i ilości

Generalnie stosuje się **trzy metody izolacji**:
- tłoczenie
- wytapianie
- ekstrakcja

Tłuszcze roślinne
- tłoczenie
- ekstrakcja (lub kombinacja) - do ekstrakcji lipidów stosuje się benzynę ekstrakcyjną

Tłuszcze zwierzęce
- wytapianie z rozdrobnionej tkanki
a) na sucho
b) na mokro - działanie pary wodnej

UWAGA
Metoda izolacji ma istotny wpływ na skład chemiczny uzyskiwanego produktu tłuszczowego

Właściwości w zależności od procesu ekstrakcyjnego

1. Tłuszcze ekstrakcyjne z reguły mają wiele substancji towarzyszących rozpuszczalnych w rozpuszczalniku używanym do ekstrakcji.

2. Tłuszcze uzyskiwane przez tłoczenie zawierają oprócz triacyloglicerolі wiele innych substancji, które można podzielić na:

- nierozpuszczalne w tłuszczach (łatwe do rozdzielenia przez filtrację lub potraktowanie gorącą parą wodną)

- rozpuszczalne głównie o charakterze lipidowym

3. Oddzielenie od trigliceroli substancji towarzyszących występujących w nich w postaci roztworów rzeczywistych lub układów koloidalnych często wymaga skomplikowanych procesów technologicznych.

Podstawowe procesy fizyczne i chemiczne oczyszczania i przetwarzania olejów

Oczyszczanie olejów:

- **usuwanie zawiesin** (operacje mechaniczne - sedymentacja, filtrowanie i odwirowywanie)
- **usuwanie substancji rozpuszczonych** (**rafinacja fizykochemiczna** lub **chemiczna**)

Adsorpcyjne metody usuwania składników nietłuszczowych i wolnych kwasów (podwyższona temperatura 100-120 °C i adsorbentynp. ziemie bielące 1,5-3%)

Traktowanie kwasami lub zasadami
-stężonym kwasem siarkowym (domieszki ulegają zwęgleniu)
- roztworem NaOH (roztwór 5-7%)

Niekiedy stosuje się **metody kombinowane**
(ze względu na cenę stosuje się ją tylko do produkcji ściśle określone oleje o wysokiej czystości)

Metody oczyszczania lipidów - rafinacja

1. Usuwanie zawiesin
- osiadanie (sedymentacja)
- filtracja
- wirowanie

2. Usuwanie wosków

3. Odkwaszanie olejów alkaliami

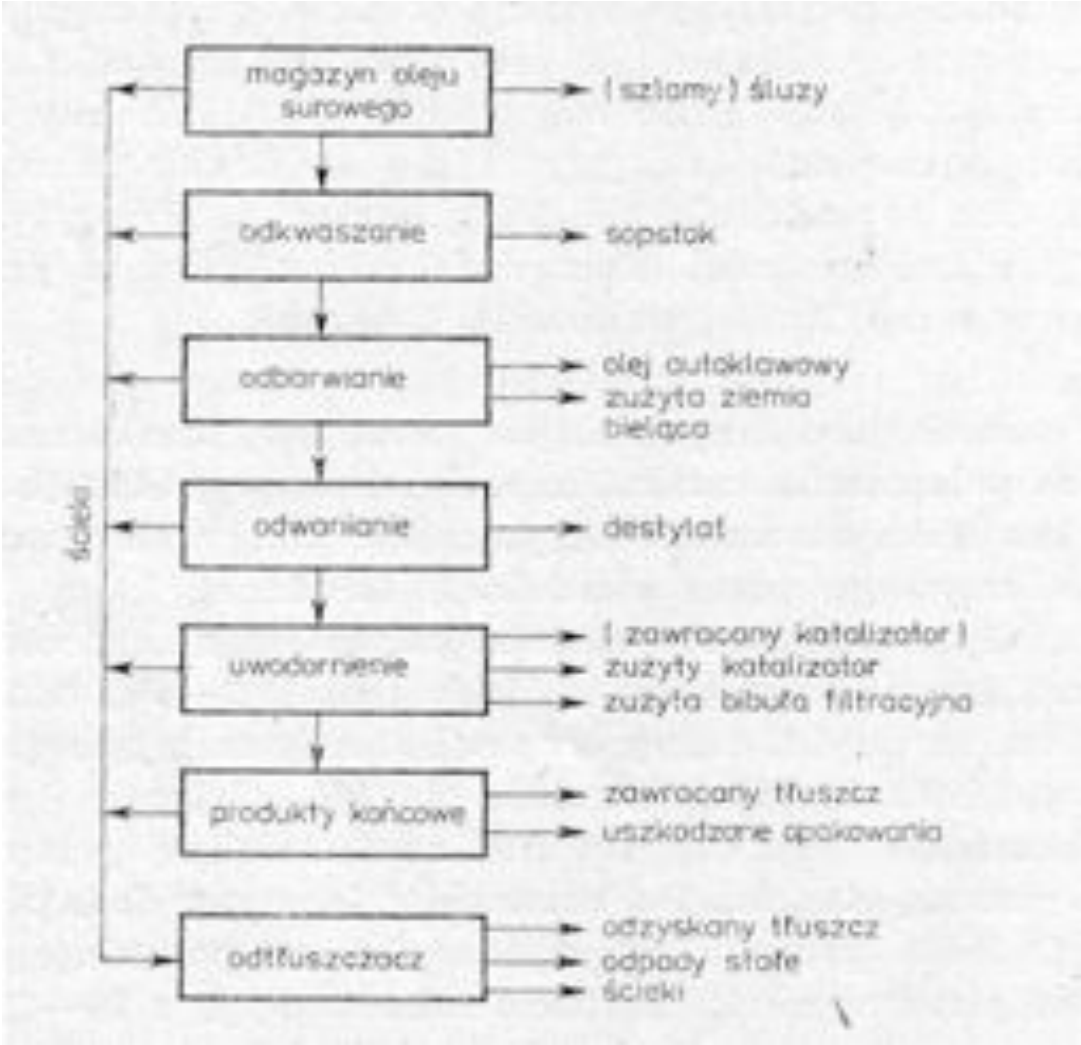
4. Odbarwianie olejów

5. Odwadnianie olejów

6. Rafinacja fizykalna

7. Wymrażanie olejów

Ogólny schemat etapów procesu technologicznego



Przeciętny skład surowego i rafinowanego oleju sojowego

³adnik		œæ oleju
Sk	Procentowa zawarto	
	surowym	odwodnionym
Triacyloglicerole	95-97	>99
Fosfolipidy ¹ ce siê:	1,5-2,5	<0,045
Substancje nie zmydlaj	1,6	0,3
- sterole	0,33	0,13
- tokoferole	0,15-0,2	0,11-0,18
- w ³uszczowe	0,014	0,01
Wolne kwasy t	0,3-0,7	<0,05

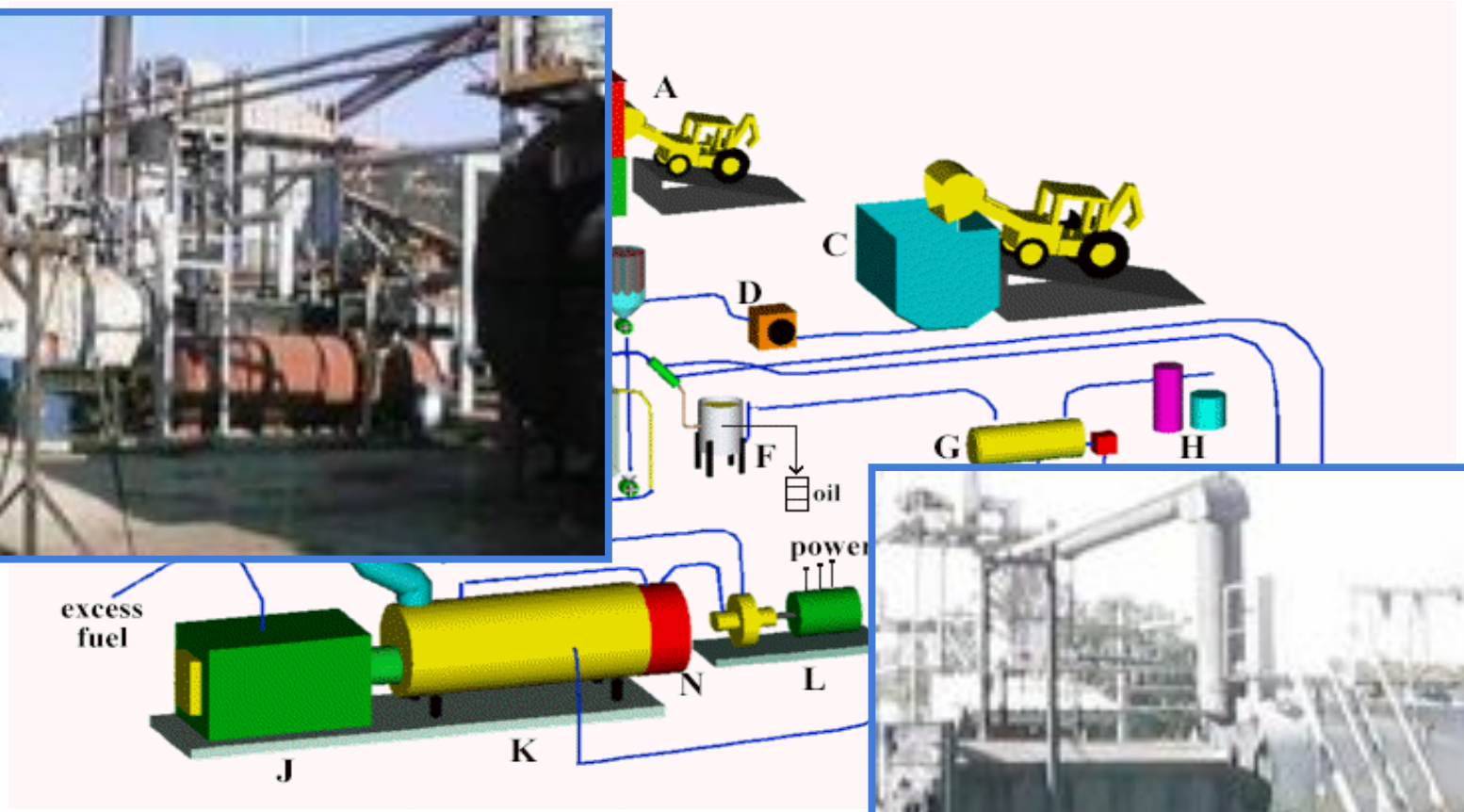
Jaki jest cel rafinacji?

Metody izolacji lipidów z tkanek

wydzielanie tł. zwierzęcych do produkcji margaryny - 1870 r

Wstępne przygotowanie materiału - mielenie (rodzaje młynów)

Technologia ciągłego otrzymywania oleju z rozdrobnionych nasion, owoców i drzewa



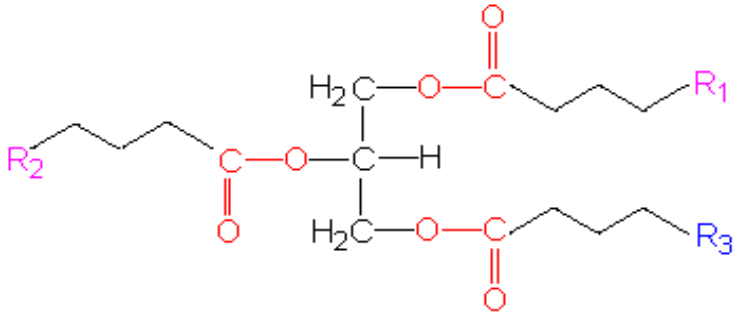
A- rozdrabnianie, B- magazyn, D - II rozdrabnianie, E- układ
F- rozdzielacz oleju, G - układ generujący parę, I - dozowanie

Reakcje chemiczne kwasów tłuszczowych i acylogliceroli

Tłuszcze spożywcze ulegają wielu przemianom zarówno w naturalnych warunkach, jak i podczas procesów technologicznych.

Przemiany chemiczne tłuszczów można rozważać jako:

- **pożądane** (przede wszystkim wszelkiego rodzaju reakcje modyfikacji tłuszczów),
- **niepożądane** (wywołują niekorzystne zmiany - autooksydacja, hydroliza, polimeryzacja)



Które grupy funkcyjne występujące w tłuszczach są podatne na reakcje chemiczne??

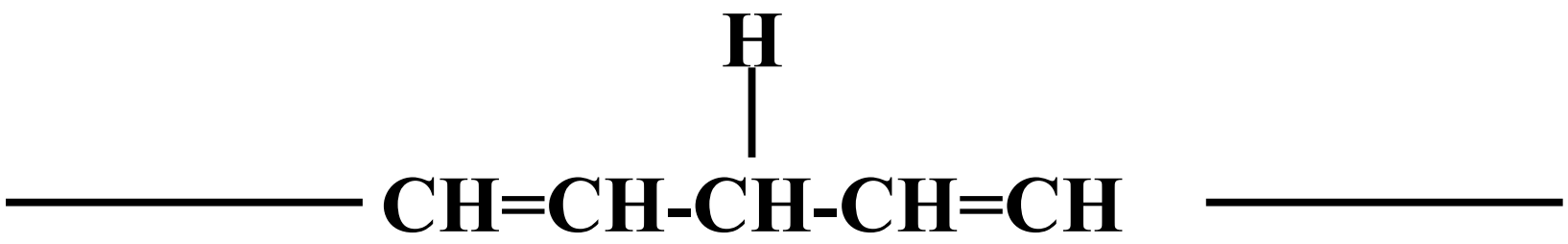
Główne reakcje przemian tłuszczów są związane z

- **grupą karboksylową** (estrową),
- z **łańcuchem węglowodorowym** (przede wszystkim nienasyconym) kwasów tłuszczowych.

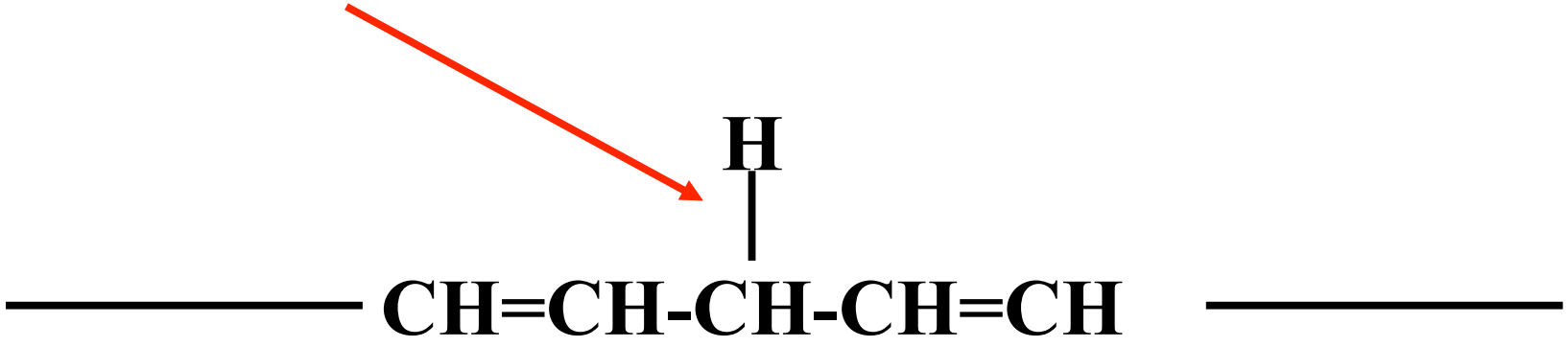
Przemianom wywoływanym działaniem tlenu atmosferycznego.

1. Prowadzą one do psucia się wielu artykułów żywnościowych, do powstawania związków pożądanych (np. nadających zapach, kolor) i niepożądanych (np. toksyczne, dimery i polimery).
2. Przemiany oksydacyjne mogą być inicjowane, inhibitowane lub kontrolowane przez wiele czynników, np. przez metale, enzymy, anty- i prooksydanty, ogrzewanie, światło i pH.

Mechanizm utleniania wolnorodnikowego



Reaktywne wiązanie allilowe



Część podatna na reakcje z udziałem wolnych rodników

Inicjacja

bierze udział tzw. tlen singletowy $^1O_2$

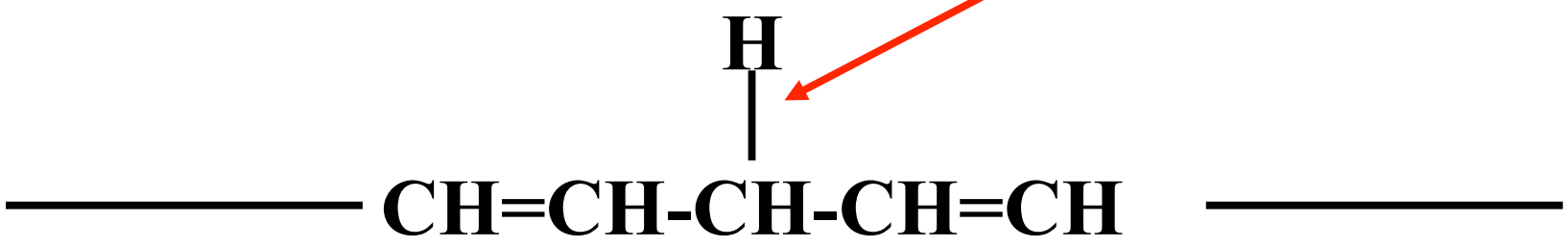
$$^3O_2 + \text{Pigment} \xrightarrow{h\nu} {}^1O_2$$

(hem, chorofil, riboflawnina)

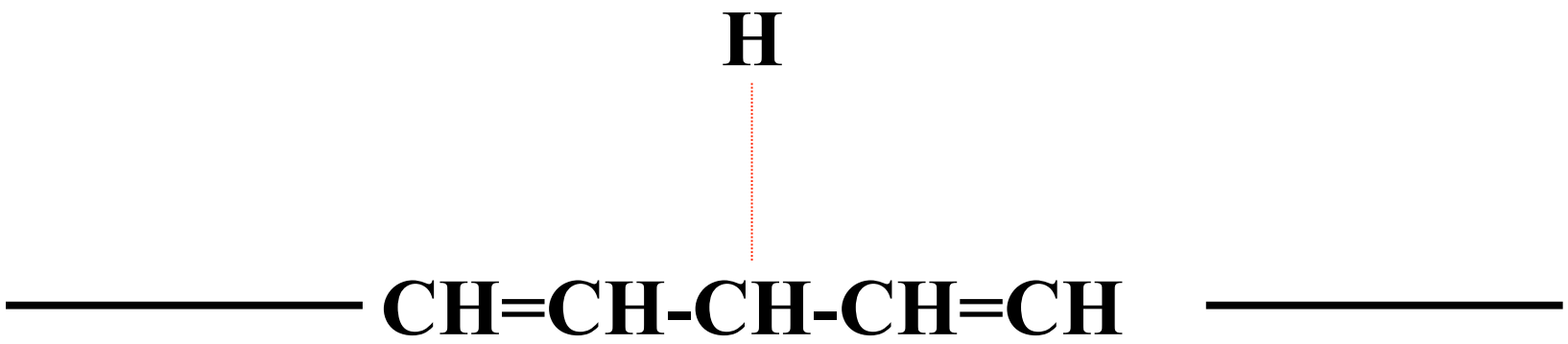
Energia świetlna jest przekazywana do cząsteczki tlenu

Inicjowanie

Ciepło, światło, temperatura powoduje pęknięcie wiązania



Inicjowanie



Początek reakcji

H.

Inicjacja

$$\text{———} \; CH{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH \; \text{———}$$

Wiązanie pęka
Wolny rodnik jest utworzony

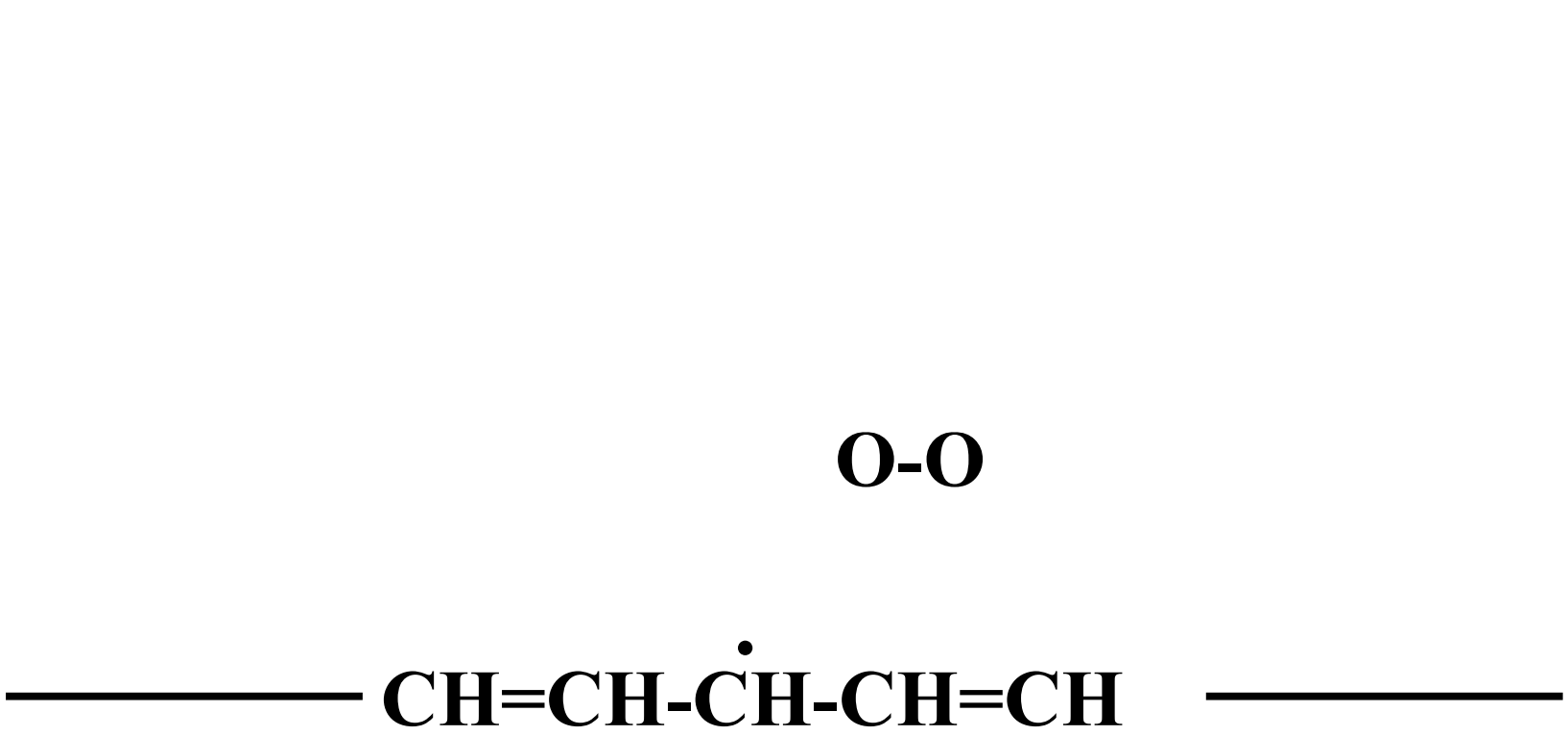
$$^{1}O_2 \longrightarrow {}^{3}O_2$$

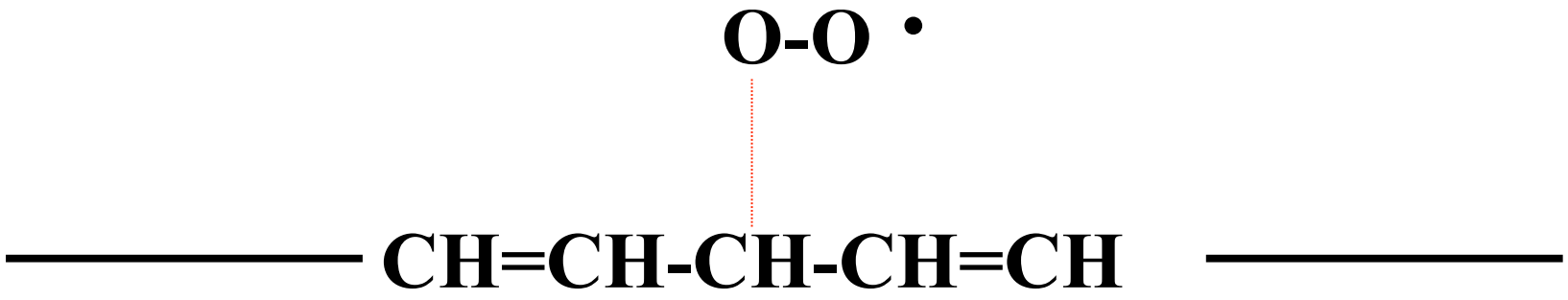
Wzrost

O-O

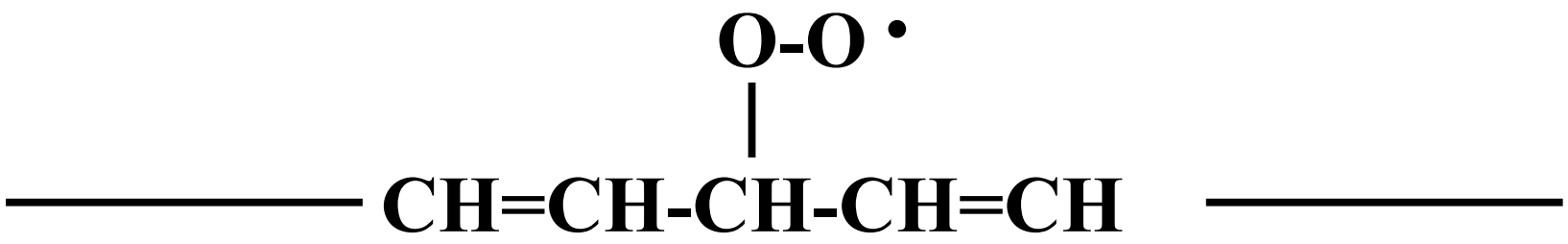
—— CH=CH-$\dot{C}$H-CH=CH ——

Reakcja z tlenem atmosferycznym

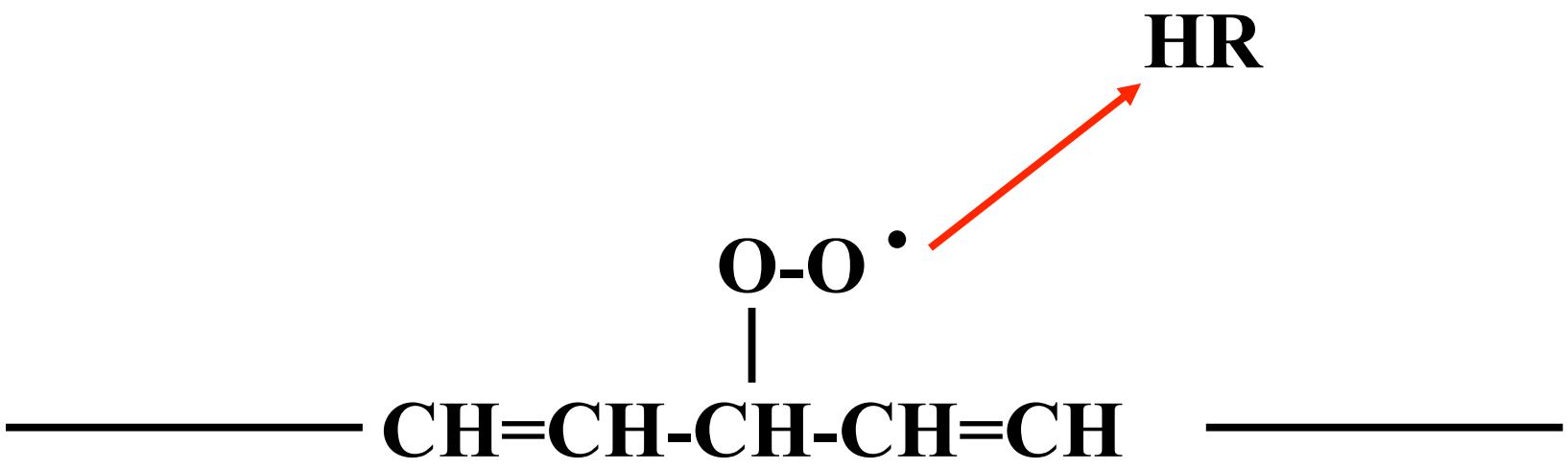

O-O
CH=CH-CH-CH=CH



Początek tworzenia wiązania



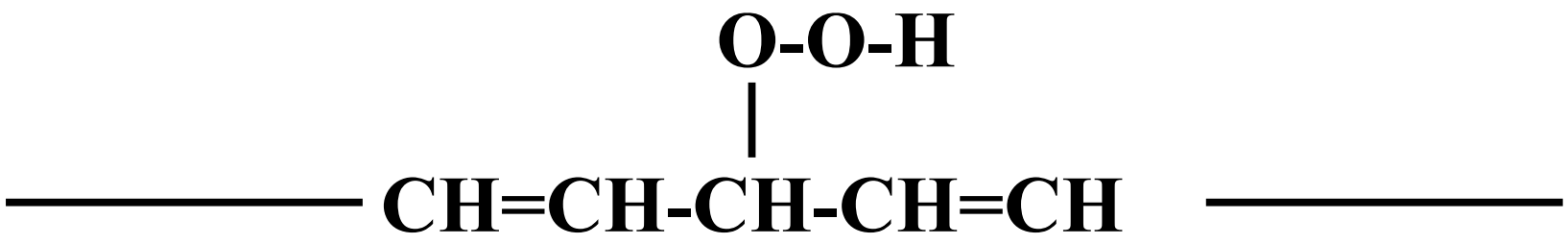
Związek niestabilny (nadtlenek wolnorodnikowy)



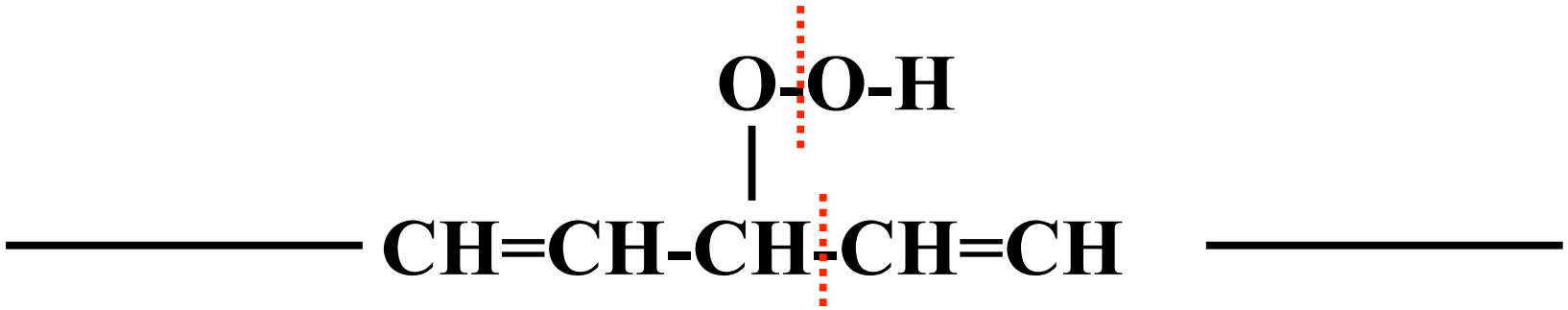
Taki nadtlenek wolnorodnikowy reaguje z wyjściową Cząsteczką lipidu usuwając z niego reaktywny rodnik wodorowy

.R

Powrót do inicjacji

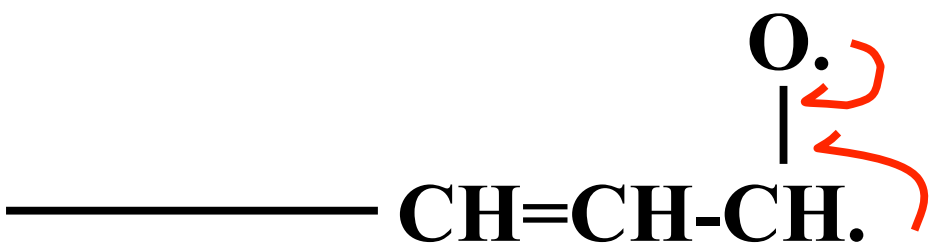


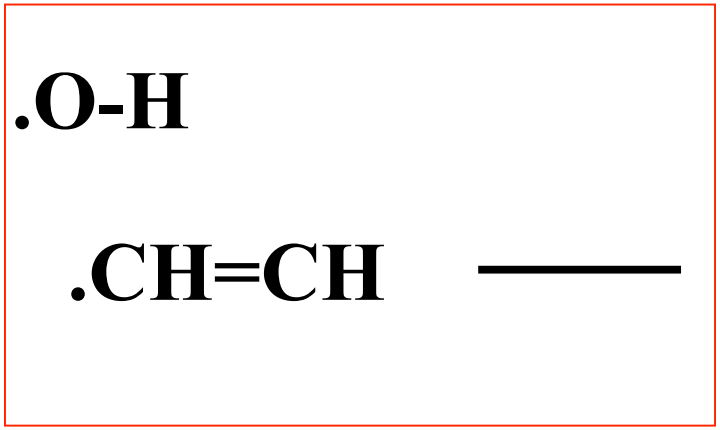
hydroksynadtlenek (niestabilny rozpada się z utworzeniem związków zapachowych)



Wiązanie pęka

Ta reakcja jest katalizowana przez kationy wielowartościowe O zmiennym stopniu utlenienia (jakie to kationy??)

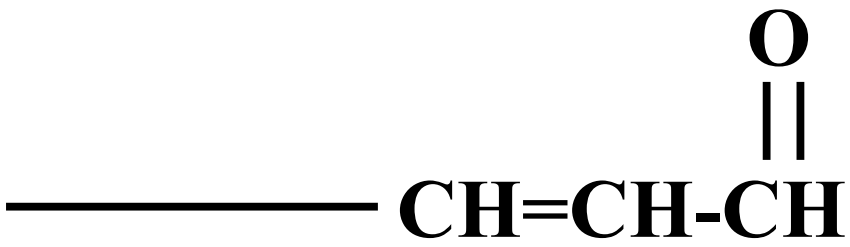




Wiązanie pęka – para elektronowa
Tworzy podwójne wiązanie C=O

Z powrotem do stanu inicjacji

Takie aldehydy są powodem występowania zapachów podczas Psucia się żywności bogatej w tłuszcze



Wolne rodniki alkoksylowe (R-CHO•) reagują dając ketony, alkohole i dodatkowe wolne rodniki

Reakcje chemiczne - charakterystyczne dla lipidów

Hydroliza tłuszczy

Tłuszcze od wpływem czynników hydrolizujących ulegają hydrolizie, dając glicerol i wolne kwasy tłuszczowe.

Rodzaje hydrolizy lipidów:

- pod wpływem przegrzanej pary wodnej (do prostych kw. tłuszczowych i glicerolu)
- pod wpływem zasad (KOH, NaOH) gdzie otrzymuje się glicerol i odpowiednie sole kw. tłuszczowych tzw. mydła (proces zmydlania)

Sole Na^+, K^+	**Sole Ba^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}**
dobrze rozpuszczają się w wodzie	nie rozpuszczają się w wodzie

Mydła powodują zmniejszenie napięcia powierzchniowego i tworzą odpowiednie koloidy hydrofilowe lub hydrofobowe.

Poza mydłami do tej grupy związków, które powodują powstanie trwałych emulsji tłuszczu z wodą, należą:

- detergenty
- kwasy żółciowe.

DLACZEGO?

Kwasy żółciowe obecne w dwunastnicy ułatwiają enzymatyczne trawienie tłuszczy?

Najczęściej stosowane wielkości mierzalne do opisu lipidów

Liczba zmydlenia (LZ)

LZ jest liczbą mg KOH potrzebna do zmydlenia (zobojętnienia) 1 g wolnych kwasów tłuszczowych.

Jaka informacja zawarta jest w LZ (co pozwala wyznaczyć??)

Liczba jodowa (LJ)

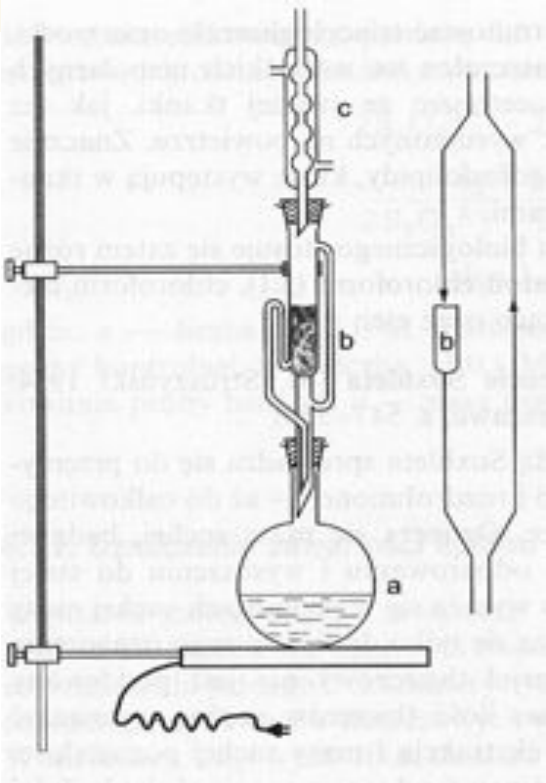
oznacza ilość gramów jodu, która zostaje przyłączona do 100 g tłuszczu (wyraża ilościowo zawartość nienasyconych związków w tłuszczu).

Jakie informacje uzyskujemy dzięki znajomości jednej i drugiej liczby?

Oznaczenie zawartości lipidów w materiale biologicznym

Większość metod analizy zawartości tłuszczów w materiale biologicznym polega bądź to na oznaczeniu wagowym tłuszczów uprzednio wyekstrahowanych. W metodach wagowych obok tłuszczów prostych i złożonych oznacza się wszystkie substancje rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.

Ekstrakcje tłuszczów (odlipidowanie tkanki)
polega na przemywaniu tkanki nie mieszającymi się z wodą rozpuszczalnikami organicznymi o niskiej temperaturze wrzenia.
(aby odlipidować świeżą tkankę o dużej zawartości wody, prowadzi się najpierw ekstrakcję acetonem i etanolem)



Aparat Soxhleta

Trudności w ekstrakcji związane są z:

1) znaczna część tłuszczów występuje w postaci kompleksów, głównie z cukrami (cerebrozydy, gangliozydy) i białkami (lipoproteiny) - zmniejszenie powinowactwa do rozpuszczalników organicznych

2) rozpuszczalniki organiczne są również dobrymi rozpuszczalnikami steroidów i kartenoidów, a nawet aminokwasów

3) do całkowitej ekstrakcji tłuszczów tkanka musi być uprzednio odwodniona, co niejednokrotnie prowadzi do rozkładu makrocząsteczek

Wyodrębnianie i analiza lipidów złożonych

Bardzo **trudno o dobór metody która w selektywnie rozdziela określone lipidy**.

Większośc metod rozdziału tłuszczy prostych i złożonych opiera się na tym, że w acetonie na zimno rozpuszczają się tylko:
- triacyloglicerole
- woski
- estry steroli
- kwasy tłuszczowe

Do rozdziału lipidów wyestrahowanych z materiału biologicznego stosuje się różne **metody chromatograficzne**:
- chromatografia adsorpcyjna w nisko- i wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej (HPLC)
- chromatografia na cienkich warstwach (TLC)
- chromatografia z fazą odwróconą (RPC)
- chromatografia gazowa (GC) - do rozdziału i i identyfikacji kwasów tłuszczowych, po uprzednim przeprowadzeniu ich w lotne pochodne (pochodne metylowe)

Kwasy tłuszczowe

1. Większość kwasów tłuszczowych, nasyconych i nienasyconych, należy do związków o prostym łańcuchu i parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

2. Kwasy tłuszczowe o łańcuchach rozgałęzionych lub o nieparzystej liczbie atomów węgla występują na ogół w niewielkich ilościach i rzadko.

3. Zakres długości łańcucha jest bardzo duży (C2 do ponad C8O) najczęściej są to kwasy C16, C18, C20 i C22.

Podział kwasów tłuszczowych:

- nasycone
- monoenowe
- **polienowe**

1. Kwasy monoenowe zawierają zwykle wiązania cis-olefinowe i to na ogół w preferowanej pozycji. Kwasy trans-alkenowe lub alkinowe są rzadko spotykane.

2. Większość kwasów polienowych ma 2-6 wiązań podwójnych o konfiguracji cis, najczęściej przedzielonych jedną grupą metylenową

$$(-CH=CH-CH_2-CH=CH-).$$

3. Niekiedy występują również kwasy o sprzężonym układzie wiązań podwójnych lub kwasy z innymi grupami funkcyjnymi, np. hydroksylową lub karbonylową (z reguły są to tłuszcze niejadalne).

Materiały pomocnicze.....

Z.E. Sikorski – Chemia żywności, WNT, Warszawa 2002

Rozdz. 7. Lipidy (str. 185-246)

Rozdz. 8. Charakterystyka tłuszczów jadalnych (str. 249-265)

za tydzień.....

Wykład 8

Białka– właściwości chemiczne, struktura,

podział, klasyfikacja,