

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Wprowadzenie

Lipidy to obszerna grupa organicznych związków naturalnych występujących we wszystkich organizmach żywych. Są to substancje o bardzo złożonej i różnorodnej budowie, ulegające wielu przemianom. Z uwagi na funkcje, jakie pełnią w ustroju ich obecność w diecie człowieka jest absolutnie niezbędna do zapewnienia prawidłowego rozwoju. *Tłuszcze* z kolei są wieloskładnikową mieszaniną różnych lipidów. Możemy je spotkać w naszym życiu codziennym. Większe ilości tłuszczów występują bowiem w tkankach zwierzęcych (smalec, tran, itp.) a także w nasionach roślin (oleje, masło kakaowe, itp.).

2. Klasyfikacja lipidów

Z uwagi na pewne podobieństwa strukturalne, lipidy podzielono na trzy zasadnicze grupy:

I. *lipidy proste* (estry kwasów tłuszczowych i alkoholi):

- *tłuszcze właściwe* - estry kwasów tłuszczowych i glicerolu. Kwasy tłuszczowe wchodzące w skład tych lipidów można podzielić na nasycone (palmitynowy, stearynowy) i nienasycone (arachidowy, oleinowy). Występują tu także kwasy polienowe (zawierające więcej niż jedno wiązanie podwójne) jak np. kwas linolowy – przedstawiciel tzw. - niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT).

- *woski* – estry wyższych kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi jednowodorotlenowych (innych niż glicerol);

II. *lipidy złożone* (związki zawierające w strukturze chemicznej oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholi również inne składniki):

- *fosfolipidy* – lipidy zawierające kwas fosforowy jako mono- lub diester np. glicerofosfolipidy i sfingofosfolipidy,

- *glikolipidy* – związki zawierające przynajmniej jedną resztę cukrową połączoną wiązaniem glikozydowym z częścią lipidową np. glikoglicerolipidy i glikosfingolipidy,

- *inne lipidy złożone* – np. sulfolipidy;

III. *lipidy wtórne* (pochodne lipidów prostych i złożonych, powstałe głównie w wyniku ich hydrolizy, zachowujące ogólne właściwości lipidów):

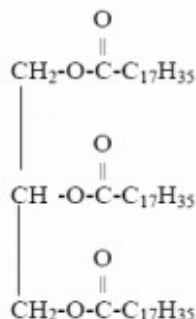
- *kwasy tłuszczowe*,

- *alkohole lipidowe* – sterole, barwniki,

- *węglowodory*.

3. Tłuszcze – budowa i właściwości chemiczne

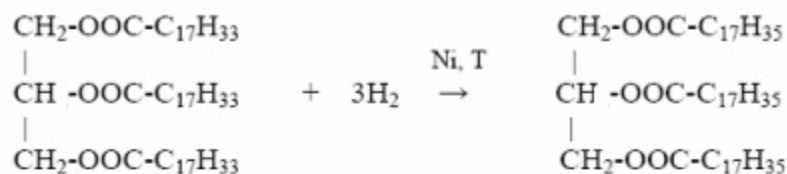
Tłuszcze pod względem chemicznym to estry gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych, zwane ogólnie *glicerydami*. Glicerol, jako alkohol trihydroksylowy, tworzy estry z trzema cząsteczkami kwasów. Mogą to być pochodne różnych kwasów nasyconych (np. stearynowy $C_{17}H_{35}COOH$, palmitynowy $C_{15}H_{31}COOH$) lub kwasów nienasyconych (np. oleinowy $C_{17}H_{33}COOH$, oraz linolowy $C_{17}H_{31}COOH$). Poniżej przedstawiono wzór przykładowej cząsteczki tłuszczu.



Tłuszcze są związkami o niskiej polarności, dlatego nie rozpuszczają się w wodzie, zaś dobrze rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: eter etylowy, eter naftowy, chloroform, heksan, benzen, tetrachlorek węgla i in. Ponieważ tłuszcze “pływają” po powierzchni wody, oznacza to, że mają od niej mniejszą gęstość. Jako mieszaniny nie mają ściśle określonej temperatury topnienia.

Triacyloglicerole w stanie stałym wykazują zjawisko tzw. *polimorfizmu*, co oznacza, że mogą występować w kilku formach krystalicznych. Przemiany polimorficzne z kolei bardzo silnie wpływają na właściwości reologiczne (konsystencję, plastyczność) i inne cechy fizyczne wielu produktów tłuszczowych. Z punktu widzenia zastosowań przemysłowych jest to więc zjawisko niepożądane. Przekształcenie jednej formy w drugą zachodzi wskutek np. ogrzewania, chłodzenia lub też jako wynik krystalizacji z różnych rozpuszczalników. Do badania tego zjawiska wykorzystuje się różne metody, m.in. kalorymetrię, dylatometrię, spektroskopię w podczerwieni oraz dyfrakcję promieni rentgenowskich.

Z uwagi na obecność nienasyconych kwasów tłuszczowych w cząsteczce tłuszczu związki te ulegają reakcjom **addycji** (przyłączania) (np. reakcja uwodornienia). Przykład takiej reakcji podano poniżej.



ester trioleinowy (ciecz)

ester tristearynowy (ciało stałe)

W podanym wyżej równaniu reakcji wodór przyłączył się do wiązań podwójnych, w efekcie czego cała cząsteczka uległa nasyceniu. Dodatkowo tłuszcz zmienił stan skupienia z ciekłego na stały. Reakcja uwodornienia stosowana jest powszechnie w przemyśle spożywczym podczas produkcji margaryny i nosi nazwę utwardzania tłuszczu.

Kolejną, charakterystyczną reakcją, jakiej ulegają tłuszcze, jest **hydroliza zasadowa**, zwana inaczej reakcją zmydlenia lub saponifikacji tłuszczów. Jest ona bardzo powszechnie wykorzystywana w przemyśle do otrzymywania mydła. Hydroliza tłuszczów zachodzi także w organizmach człowieka i zwierząt, ale jedynie w obecności specjalnych enzymów, zwanych lipazami. Poniżej przedstawiono równanie reakcji hydrolizy tristearynianu gliceryny.



tristearynian gliceryny

glicerol

stearynian sodu (mydło)

Jak obrazuje powyższe równanie, hydroliza tłuszczu wodnym roztworem NaOH daje cząsteczkę gliceryny i trzy cząsteczki soli sodowej kwasu tłuszczowego, czyli pospolite mydło. Niekiedy określenie „zmydlenie tłuszczu” stosuje się także i do tych przypadków hydrolizy, w których mydło nie powstaje, a produktami są: glicerol oraz wolne kwasy tłuszczowe (np. uczucie śliskości skóry po kontakcie z alkaliem to właśnie wynik tej reakcji). Otrzymane w ten sposób kwasy tłuszczowe są w zasadzie nierozgałęzione i zawierają parzystą liczbę atomów węgla od 12 do 20. Jeżeli w cząsteczce obecne są wiązania podwójne, przyjmują one zwykle geometrię *cis*. Ponieważ najwięcej uwagi w analizie lipidów poświęca się kwasom tłuszczowym, zostaną one szczegółowo omówione w następnym podrozdziale.

4. Charakterystyka kwasów tłuszczowych

Większość kwasów tłuszczowych, nasyconych i nienasyconych, należy do związków o prostym łańcuchu i parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Kwasy tłuszczowe o łańcuchach rozgałęzionych lub o nieparzystej liczbie atomów węgla występują na ogół rzadko i w niewielkich ilościach. W przyrodzie istnieje ok. 40 różnych kwasów tłuszczowych (od C_2 do ponad C_{80}) przy czym najczęściej spotykane są kwasy C_{16} , C_{18} , C_{20} i C_{22} . Z kolei w tłuszczach naturalnych występują wyłącznie kwasy zawierające od 4 do 24 atomów C w cząsteczce.

Kwasy tłuszczowe są cieciami lub ciałami stałymi. Ich temperatury topnienia rosną wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Obecność w łańcuchu podwójnego wiązania powoduje z kolei obniżenie temperatury topnienia. Na temperaturę topnienia wpływają także inne czynniki np. konfiguracja przestrzenna wiązań podwójnych, ich położenie w łańcuchu węglowodorowym, a także czy kwas jest parzysto - czy nieparzystowęglowy.

W porównaniu z węglowodorami, kwasy tłuszczowe o podobnej długości podstawników alkilowych mają wyjątkowo wysokie temperatury wrzenia. Dzieje się tak ze względu na dodatkową obecność grup karboksylowych, pomiędzy którymi dochodzi do tworzenia się bardzo silnych wiązań wodorowych, w efekcie których następuje dimeryzacja kwasów.

Rozpuszczalność kwasów tłuszczowych w wodzie maleje w miarę wzrostu liczby atomów węgla w łańcuchu (do 4 at. C - rozpuszczalne, od 4 do 12 at. C - słabo rozpuszczalne, powyżej 12 at C - praktycznie nierozpuszczalne). Znacznie lepiej związki te rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: benzen, etanol, benzyna, izopropanol.

W tłuszczach występują dwa główne rodzaje kwasów tłuszczowych:

- **Nasycone kwasy tłuszczowe** – nie mają wiązań podwójnych; najbardziej rozpowszechnione w tej grupie są: kwas palmitynowy – $C_{15}H_{31}COOH$ – znajduje się między innymi w oleju bawelnianym, mleku, rybach oraz kwas stearynowy - $C_{17}H_{35}COOH$ – obecny głównie w tłuszczach zapasowych przeżuwaczy i maśle kakaowym.
- **Nienasycone kwasy tłuszczowe** – to kwasy, które w swojej cząsteczce posiadają przynajmniej jedno wiązanie podwójne; wyróżnić tu można:
 - *monoenowe kwasy tłuszczowe* – mające tylko jedno wiązanie podwójne najczęściej w konfiguracji *cis* (kwasy o konfiguracji *trans* w naturze występują sporadycznie; duże ilości *trans*-izomerów w tłuszczach żywnościowych są wynikiem procesów modyfikacyjnych, np. katalicznego uwodornienia). Przedstawicielem w tej grupie jest kwas oleinowy - $C_{17}H_{33}COOH$ – przyjmuje się, że stanowi on aż 40 % wszystkich kwasów tłuszczowych.

- *polienowe kwasy tłuszczowe w skrócie PUFA* – naturalnie występujące kwasy polienowe zawierają od 2 do 6 wiązań podwójnych przeważnie o konfiguracji *cis* ułożonych zazwyczaj w następujący sposób $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$. Najpopularniejsze w tej grupie kwasów są kwas linolowy (*cis, cis*-9,12-oktadekadienowy) – obecny prawie we wszystkich tłuszczach, głównie jednak w olejach roślinnych np. słonecznikowym; oraz kwas linolenowy (*cis, cis, cis*-9,12,15-oktadekatrienowy) – obecny w oleju lnianym, sojowym i rzepakowym. Niektóre spośród kwasów polienowych są niezbędne do prawidłowego rozwoju i normalnego funkcjonowania organizmu. Kwasy te określa się mianem niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT). Mają one szczególne znaczenie w żywieniu człowieka. Odgrywają ważną rolę w zapobieganiu i leczeniu miażdżycy oraz innych stanów chorobowych prowadzących do zaburzeń gospodarki lipidów w ustroju. Ponadto powodują obniżenie poziomu cholesterolu w surowicy krwi, poprawiają pracę serca i przepływ krwi przez naczynia wieńcowe.