



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE**

CHEMIE POTRAVIN - cvičení

LIPIDY

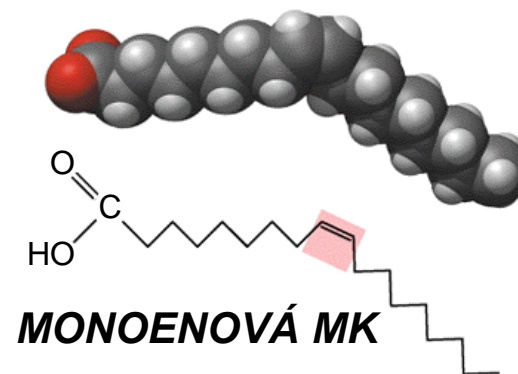
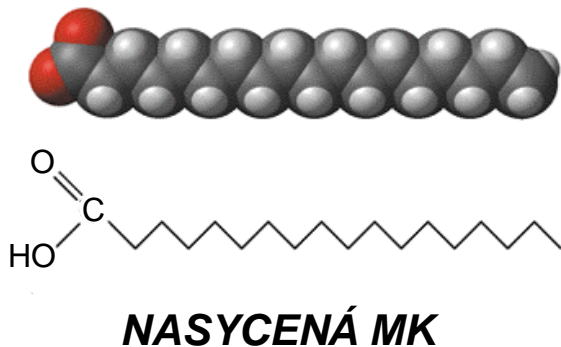
Ústav analýzy potravin a výživy

TÉMATA

- Systematické a triviální názvosloví mastných kyselin**
- Struktura triacylglycerolů**
- Fosfolipidy**
- Doprovodné látky lipidů**

MASTNÉ KYSELINY

- ❑ **Nasyčené mastné kyseliny (SAFA – saturated fatty acids)**
- ❑ **Nenasycené mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou**
(monoénové – MUFA – monounsaturated fatty acids)
- ❑ **Nenasycené mastné kyseliny s několika dvojnými vazbami**
(polyénové – PUFA – polyunsaturated fatty acids)
- ❑ **Mastné kyseliny s trojnými vazbami a s různými substituenty**
(rozvětvené, cyklické, s kyslíkatými, sirnými nebo dusíkatými funkčními skupinami)



MASTNÉ KYSELINY

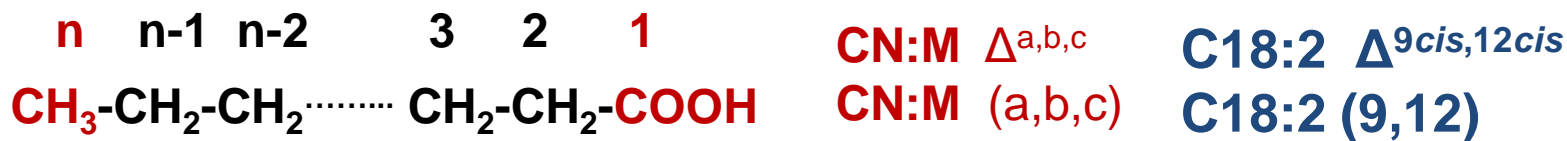
ZKRÁCENÝ ZÁPIS



C18:2
Kys. linolová

Udání polohy dvojně vazby:

-číslování uhlíků od karboxylového konce - karboxylový uhlík má číslo 1



-číslování uhlíků od methylového konce - methylový uhlík je označen \underline{n} nebo ω



MASTNÉ KYSELINY

SYSTEMATICKÝ NÁZEV

butanová kyselina

hexadekanová kyselina

oktadekanová kyselina

cis-hexadec-9-enová kyselina

cis-oktadec-9-enová kyselina

9cis,12cis-oktadeka-9,12-dienová kys.

TRIVIÁLNÍ NÁZEV

máselná kyselina

palmitová kyselina

stearová kyselina

palmitolejová kyselina

olejová kyselina

linolová kyselina

ZKRATKA

C4:0

C16:0

C18:0

C16:1 Δ^{9cis}

C18:1 Δ^{9cis}

C18:2 $\Delta^{9cis,12cis}$

MASTNÉ KYSELINY

SYSTEMATICKÝ NÁZEV

(9Z)-hexadec-9-enová kyselina

(9Z)-oktadec-9-enová kyselina

(9Z,12Z)-oktadeca-9,12-dienová kys.

TRIVIÁLNÍ NÁZEV

palmitolejová kyselina

olejová kyselina

linolová kyselina

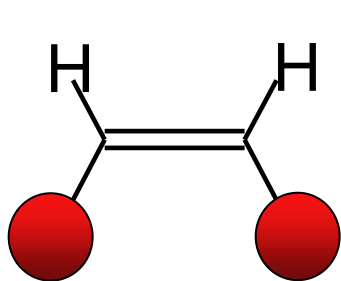
ZKRATKA

C16:1 Δ^{9cis}

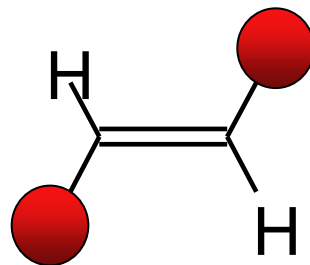
C18:1 Δ^{9cis}

C18:2 $\Delta^{9cis,12cis}$

STEREOIZOMERY



cis
Z (*zusammen*)



trans
E (*entgegen*)

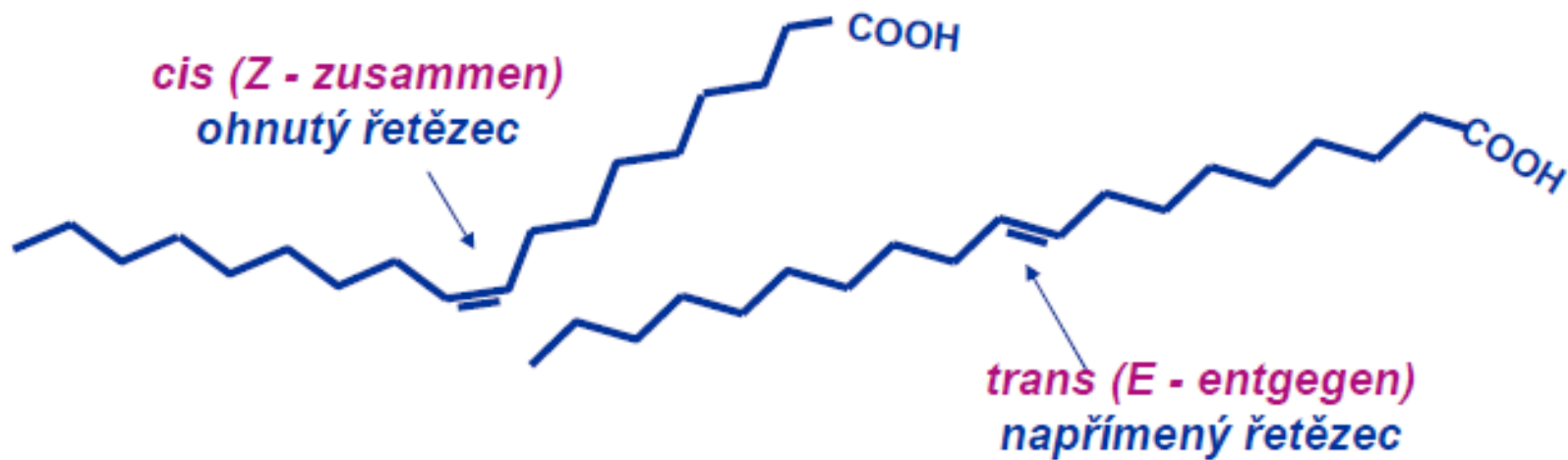
❑ **cis (Z) izomery se vyskytují mnohem častěji než trans (E) izomery...**

Trans – antinutriční (zvyšují hladinu LDL cholesterolu, riziko arterosklerózy)

Výskyt v tuku přežvýkavců (vznik činností MO v bachoru hovězího dobytka), **ztužený tuk** (vznik při katalytické hydrogenaci nenasycených MK), **při smažení**

Cis – snižují hladinu TAGs a LDL (low density lipoproteins) v krvi

MASTNÉ KYSELINY



MASTNÉ KYSELINY

NASYCENÉ MK

C4:0	máselná (<i>butanová</i>)
C6:0	kapronová (<i>hexanová</i>)
C8:0	kaprylová (<i>oktanová</i>)
C10:0	kaprinová (<i>dekanová</i>)
C12:0	laurová (<i>dodekanová</i>)
C14:0	myristová (<i>tetradekanová</i>)
C16:0	palmitová (<i>hexadekanová</i>)
C18:0	stearová (<i>oktadekanová</i>)
C20:0	arachová (<i>ikosanová</i>)
C22:0	behenová (<i>dokosanová</i>)

- V potravě většinou doprovázeny cholesterolem
- Podporují obezitu, rozvoj arterosklerózy
- Hůře stravitelné
- Rostlinné i živočišné tuky

MASTNÉ KYSELINY

NENASYCENÉ MK

C14:1 Δ^{9cis}	myristolejová (<i>cis-tetradec-9-enová</i>)
C16:1 Δ^{9cis}	palmitolejová (<i>cis-hexadec-9-enová</i>)
C18:1 Δ^{9cis}	olejová (<i>cis-oktadec-9-enová</i>)
C22:1 Δ^{9cis}	eruková (<i>cis-dokos-9-enová</i>)
C18:2 $\Delta^{9cis,12cis}$	linolová (<i>9cis,12cis-oktadeka-9,12-dienová</i>)
C18:3 $\Delta^{6,9,12all-cis}$	γ-linolenová (<i>6cis,9cis,12cis-oktadeka-6,9,12-trienová</i>)
C18:3 $\Delta^{9,12,15all-cis}$	α-linolenová (<i>9cis,12cis,15cis-oktadeka-9,12,15-trienová</i>)
C20:4 $\Delta^{5,8,11,14all-cis}$	arachidonová
C20:5 $\Delta^{5,8,11,14,17all-cis}$	eikosapentaenová (<i>EPA</i>)
C22:5 $\Delta^{7,10,13,16,19all-cis}$	dokosapentaenová (<i>DPA</i>)
C22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19all-cis}$	dokosahexaneová (<i>DHA</i>)

PUFA (poly-unsaturated fatty acids)



n-6

Linoleic acid (LA) linolová kys. (C18:2n6)

γ-linolenová (C18:3n6)

Eikosatrienová (C20:3n6)

Arachidonic acid (AA) arachidonová (C20:4n6)

Adrenová (C22:4n6)

Dokosapentaenová (C22:5n6)

n-3

α-linolenic acid (ALA) α-linolenová kys. (C18:3n3)

Oktadekatetraenová (C18:4n3)

Eikosatetraenová (C20:4n3)

Eicosapentoic acid (EPA) (C20:5n3)

Dokosapentaenová (C22:5n3)

Docosahexoic acid (DHA) (C22:6n3)

PUFA (poly-unsaturated fatty acids)



Regulation on nutrition and health claims
– REGULATION (EC) No 1924/2006

NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) č. 432/2012

ze dne 16. května 2012,

zřizuje seznam schválených zdravotních tvrzení při označování potravin jiných než tvrzení o snížení rizika onemocnění a o vývoji a zdraví dětí

Claim	Conditions of use of the claim
„Obsahuje omega-3-MK“	když výrobek obsahuje alespoň 0,3 g kyseliny alfa-linolenové (ALA) na 100 g a na 100 kcal nebo alespoň 40 mg celkového obsahu kyseliny eikosapentaenové a kyseliny dokosahexaenové na 100 g a na 100 kcal.
„Zvýšený obsah omega-3-MK“.	když výrobek obsahuje alespoň 0,6 g kyseliny alfa-linolenové (ALA) na 100 g a na 100 kcal nebo alespoň 80 mg celkového obsahu kyseliny eikosapentaenové a kyseliny dokosahexaenové na 100 g a na 100 kcal.

PUFA (poly-unsaturated fatty acids)



Regulation on nutrition and health claims – REGULATION (EC) No 1924/2006

NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) č. 432/2012

ze dne 16. května 2012,

kterým se zřizuje seznam schválených zdravotních tvrzení při označování potravin jiných než tvrzení o snížení rizika onemocnění a o vývoji a zdraví dětí

Claim	Conditions of use of the claim
ALA contributes to the maintenance of normal blood cholesterol levels	The claim may be used only for food which is at least a source of ALA (0.3g/100g). Information shall be given to the consumer that the beneficial effect is obtained with a daily intake of 2 g of ALA.
EPA and DHA contribute to the normal function of the heart	The claim may be used only for food which is at least a source of EPA + DHA (40 mg EPA+DHA/100g). Information shall be given to the consumer that the beneficial effect is obtained with a daily intake of 250 mg of EPA and DHA.
DHA contributes to maintenance of normal brain function	The claim may be used only for food which contains at least 40 mg of DHA per 100 g and per 100 kcal. Information shall be given to the consumer that the beneficial effect is obtained with a daily intake of 250 mg of DHA.
DHA contributes to the maintenance of normal vision	The claim may be used only for food which contains at least 40 mg of DHA per 100 g and per 100 kcal. Information shall be given to the consumer that the beneficial effect is obtained with a daily intake of 250 mg of DHA.

Proč je doporučeno nepoužívat poměr n6/n3 mastných kyselin v potravinách k demonstraci zdravotních efektů:

➤ **n6/n3** („ideální“ 5:1) poměr neříká nic o absolutním množství čitatele či jmenovatele, jeho hodnota je stále stejná při různých kombinacích

např. $n6/n3 = 5:1$, pokud a) $n6 = 44\text{g/den}$ a $n3 = 8.8\text{ g/den}$

b) $n6 = 22\text{g/den}$ a $n3 = 4.4\text{ g/den}$

c) $n6 = 4.4\text{g/den}$ a $n3 = 0.88\text{ g/den}$

ale přitom každá varianta znamená jiný zdravotní efekt!

Důležitá jsou absolutní množství jednotlivých skupin PUFA!

➤ **n6/n3 poměr nepodává informaci o vlastním spektru konkrétních mastných kyselin**

(například efekt příjmu **α -linolenové kys.** na snížení triacylglycerolů v krvi je velmi odlišný od efektu příjmu **EPA a DHA**, a při tom jde **vesměs o n-3 kyseliny**)

Prokázané zdravotní efekty na základě klinických studií:

- Obohacení stravy denně o 2.4 g EPA+DHA po dobu 12 týdnů znamenalo významné **snížení hladiny triacylglycerolů v krevní plazmě a apolipoproteinu b-48** (hlavní LDL lipoprotein, který je „zlým“ přenašečem cholesterolu v krvi; při nadměrném obsahu se usazuje na cévních stěnách, způsobuje arterosklerózu) (Lovegrove et al. 2004, et al. Minihane 2005).
- Pozitivní vliv na nemoci **kardiovaskulárního systému**
- Pozitivní vliv na pacienty trpící **diabetes mellitus druhého typu** (snížená citlivost vůči inzulinu)

SCIENTIFIC OPINION

Scientific Opinion on Dietary Reference Values for fats, including saturated fatty acids, polyunsaturated fatty acids, monounsaturated fatty acids, *trans* fatty acids, and cholesterol¹

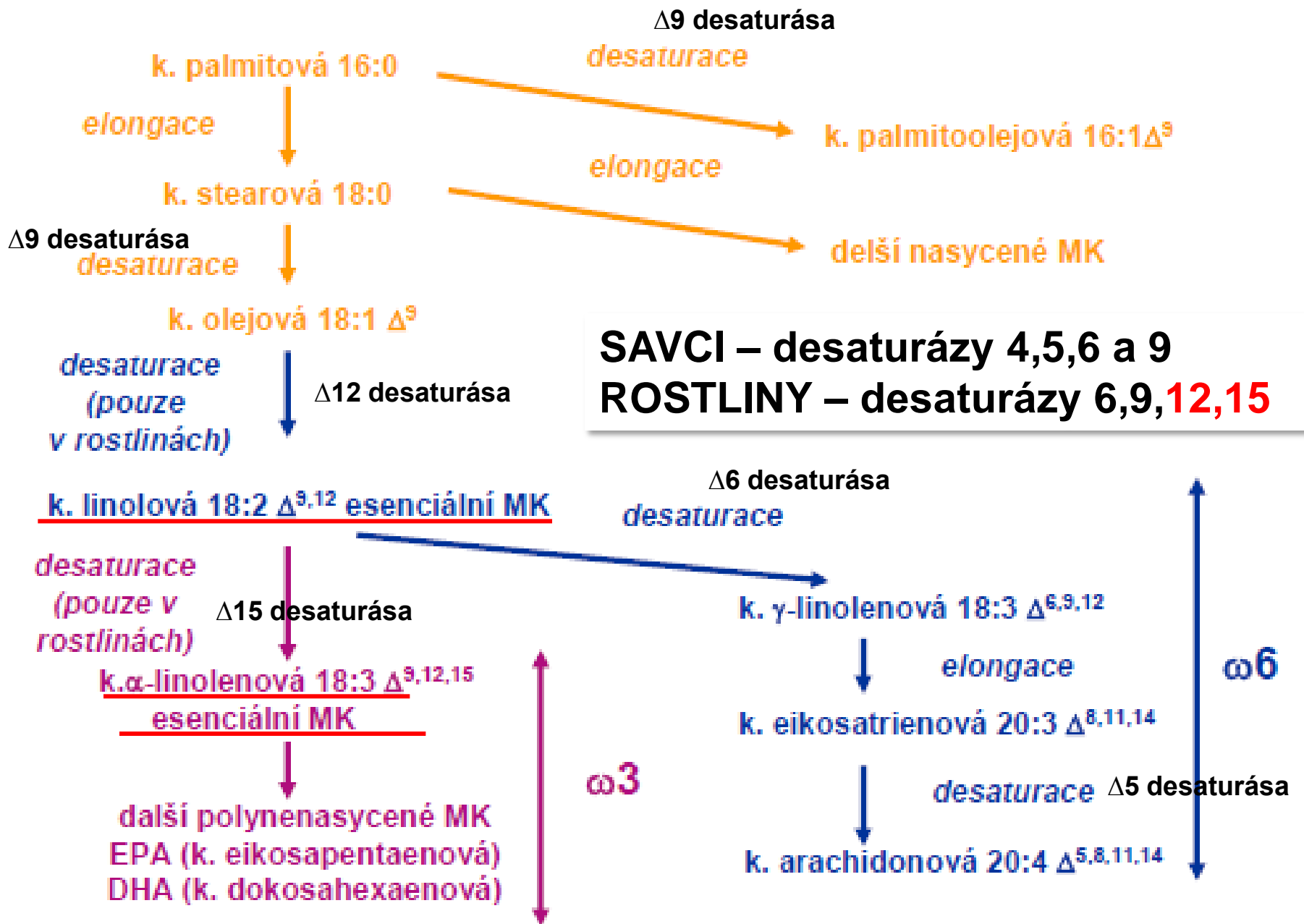
EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition, and Allergies (NDA)^{2,3}

Referenční příjem tuků – 20 až 35% energie (35% energie odpovídá zhruba 75 g tuku).

➤ **Adekvátní denní příjem linolové kys (LA, n-6)** je 4% energie, což pak odpovídá cca **8,5 g LA**.

➤ **Adekvátní denní příjem alfa-linolenové kys (ALA, n-3)** je 0,5% energie, což pak odpovídá **cca 1,1 g ALA**.

➤ **Adekvátní denní příjem EPA + DHA (n-3) - 250 mg denně**; kojící matky by měly přijímat o 100-200 mg víc. Pro kojence je adekvátní příjem jen 100 mg.



MASTNÉ KYSELINY

n-3 a n-6 NENASYCENÉ MK

ESENCIÁLNÍ MASTNÉ KYSELINY

C18:2 $\Delta^{9cis,12cis}$

linolová

n-6 (ω -6) MK

C18:3 $\Delta^{9,12,15all-cis}$

α -linolenová

n-3 (ω -3) MK

C18:3 $\Delta^{6,9,12all-cis}$

γ -linolenová

n-6 (ω -6) MK

C20:4 $\Delta^{5,8,11,14all-cis}$

arachidonová

n-6 (ω -6) MK

EIKOSANOIDY (IKOSANOIDY)

prekurzory biologicky aktivních látek v těle

C20:5 $\Delta^{5,8,11,14,17all-cis}$

eikosapentaenová (EPA)

n-3 (ω -3) MK

C22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19all-cis}$

dokosahexaneová (DHA)

n-3 (ω -3) MK

EIKOSANOIDY

Odvozené od arachidonové a eikosapentaenové kys. (20 uhlíků)

- ✓ prostaglandiny
 - ✓ tromboxany
 - ✓ leukotrieny
 - ✓ Lipoxiny, hydroxyeikosatetraenové kyseliny (HETE), hepoxiliny
-
- **Účinkují už ve velmi nízkých koncentracích (jako hormony)**
 - Zprostředkovávají zánětlivou odpověď, zvláště v případě kloubů (revmatická artritida), kůže (psoriáza) a očí
 - Účastní se vzniku bolesti a horečky
 - Participují na regulaci krevního tlaku
 - Účastní se regulace koagulace, srážení
 - Ovlivňují činnost ledvin
 - Podílí se na kontrole některých dějů rozmnožovacího procesu (např. navození porodu)

Rozdíl mezi eikosanoidy odvozenými od n-3 nebo n-6

Eikosanoidy odvozené od kyseliny arachidonové (n-6) jsou mnohem účinnějšími stimulatory srážení krevních destiček nebo zánětů než eikosanoidy odvozené od EPA (n-3).

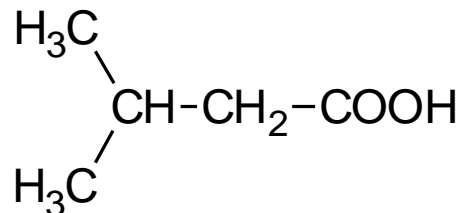
Proto také příliš vysoký příjem n6 kyselin může mít negativní srážlivostní a pro-zánětlivé účinky.

Ale!!!

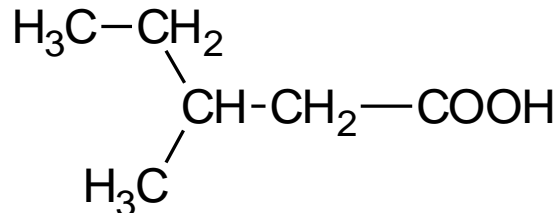
To neznamena, že by se měl příjem n-6 kyselin ve stravě snižovat, ale naopak by se měl zvýšit příjem n-3 mastných kyselin!

MASTNÉ KYSELINY

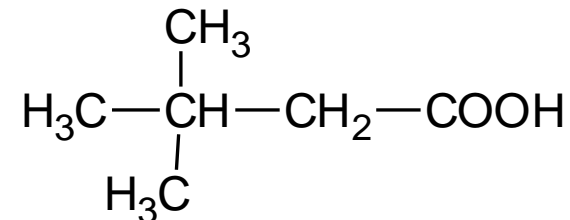
ROZVĚTVENÉ MK



ISOKYSELINY



ANTEISOKYSELINY



NEOKYSELINY

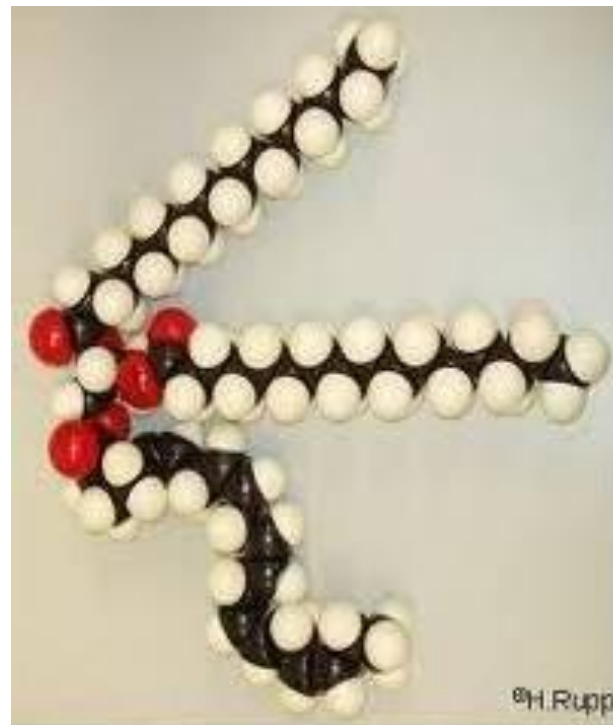
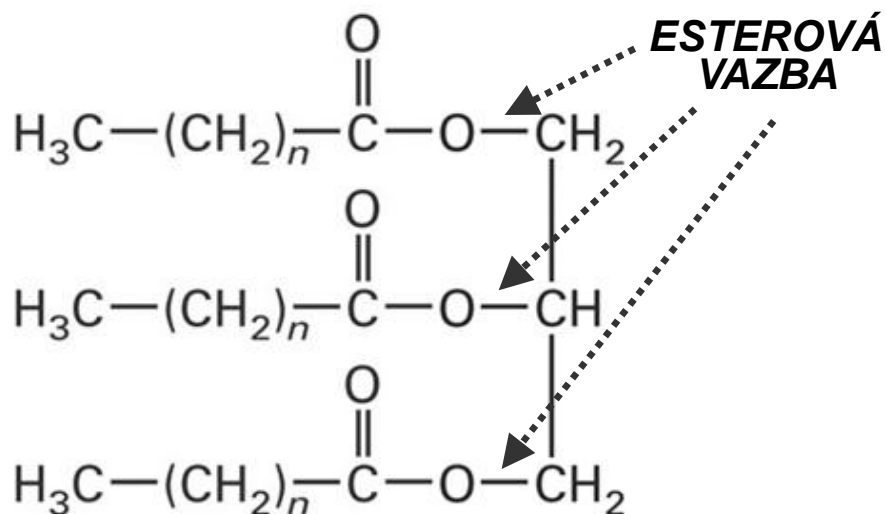
CYKlickÉ MK

- cyklopropanový, cyklopropenový, cyklopentenový cyklus (uvnitř i na konci uhlovodíkového řetězce)
- vznik při záhřevu na vysokou teplotu

Rozvětvené, cyklické a alkinové MK a kyslíkaté deriváty MK jsou v potravinářství a výživě méně významné...

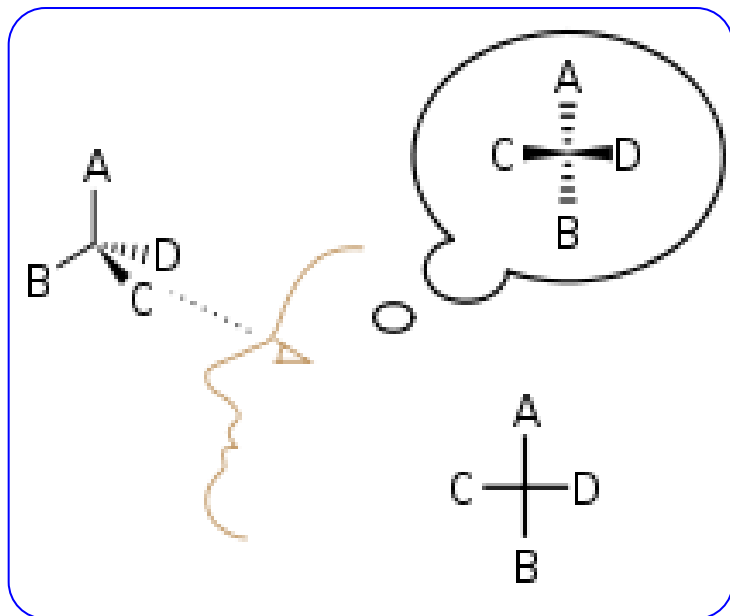
STRUKTURA TRIACYLGLYCEROLŮ

- ❑ **TRIACYLGLYCEROLY (TAG)** estery glycerolu a mastných kyselin...
 - ❑ jednoduché TAG – obsahují v molekule 3 stejné acylové zbytky MK
 - ❑ smíšené TAG – 2 nebo 3 různé acylové zbytky MK

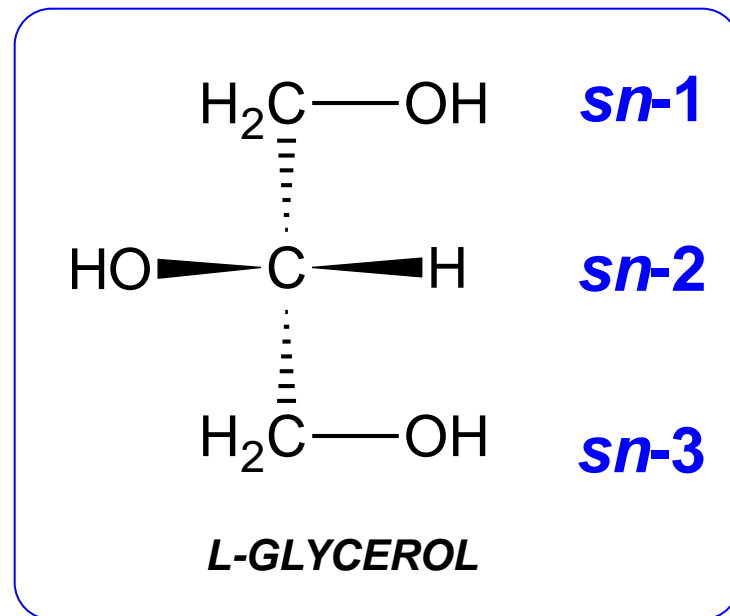


NÁZVOSLOVÍ TRIACYLGLYCEROLŮ

- prostorové uspořádání TAG – *sn*-systém (stereospecific numbering)
- analogické s *sn* číslování glycerolu ve Fischerově projekci



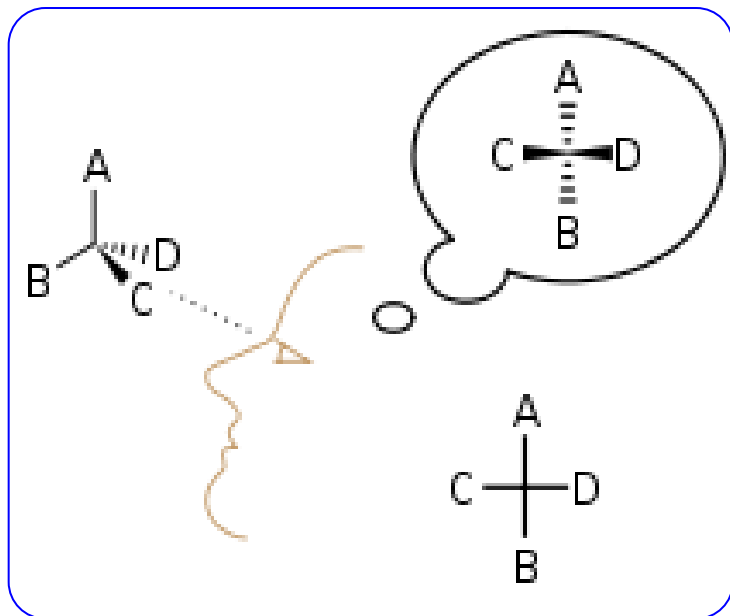
VIZUALIZACE TETRAEDRICKÉ
MOLKULY DO FISCHEROVY
PROJEKCE



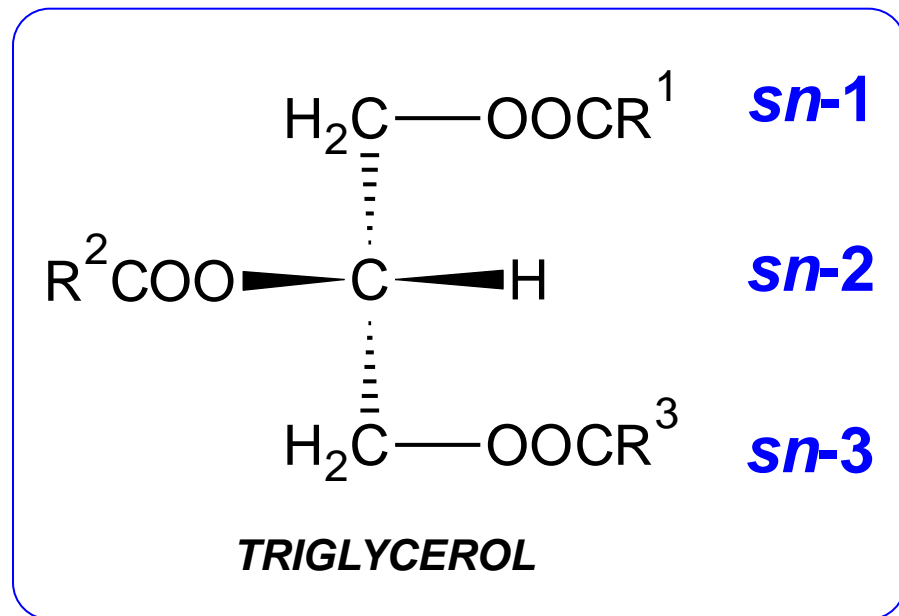
sn ČÍSLOVÁNÍ VE FISCHEROVĚ
PROJEKCI

NÁZVOSLOVÍ TRIACYLGLYCEROLŮ

- ❑ prostorové uspořádání TAG – *sn*-systém (stereospecific numbering)
- ❑ analogické s *sn* číslování glycerolu ve Fischerově projekci

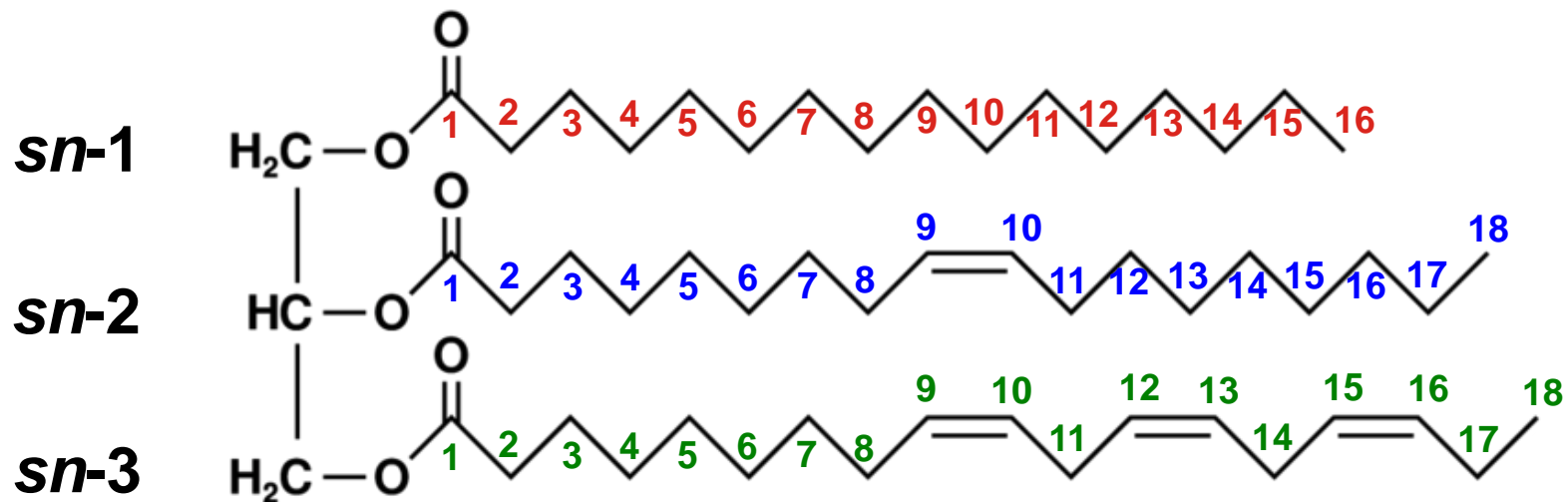


VIZUALIZACE TETRAEDRICKÉ
MOLKULY DO FISCHEROVY
PROJEKCE

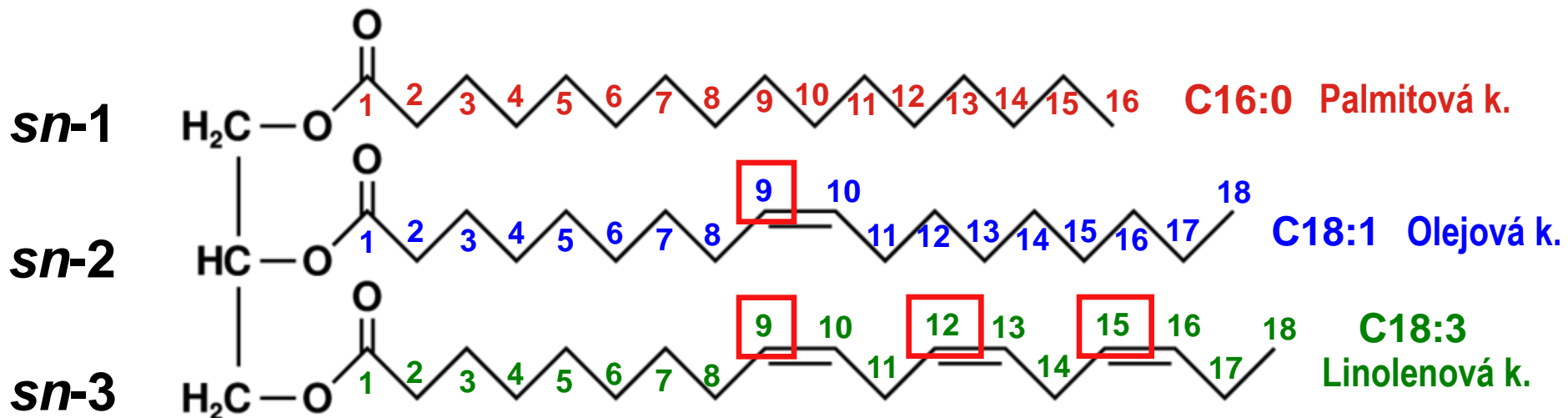


sn ČÍSLOVÁNÍ VE FISCHEROVĚ
PROJEKCI

NÁZVOSLOVÍ TRIACYLGLYCEROLŮ



NÁZVOSLOVÍ TRIACYLGLYCEROLŮ



1-palmitoyl-2-oleoyl-3-linolenoyl-*sn*-glycerol

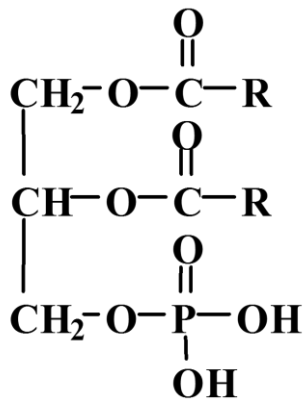
nebo

***sn*-POLn**

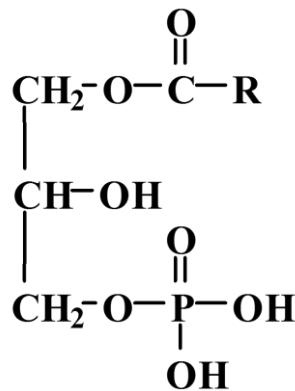
B=máselná, D=kaprinová, H=kapronová, L=linolová, Ln=linolenová, La=laurová,
M=myristová, O=olejová, Oc=kaprylová, P=palmitová, Po=palmitolejová, St=stearová,
V=vakcenová

FOSFOLIPIDY

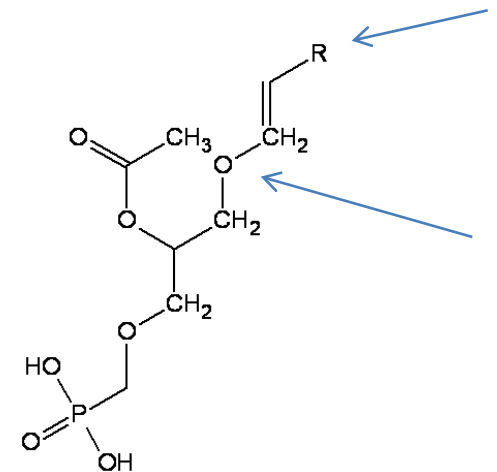
- nejvýznamnější jsou **glycerofosfolipidy** – odvozené od glycerolu, obsahují vázanou kyselinu fosforečnou
 - fosfatidy** – deriváty 1,2-diacyl-*sn*-glycerolu s kyselinou fosforečnou vázanou v pozici *sn*-3
 - lysofosfatidy** – deriváty 1-monoacyl-*sn*-glycerolu s kyselinou fosforečnou vázanou v pozici *sn*-3, v pozici *sn*-2 není vázaný acyl
 - plasmogeny** – fosforečné estery glyceryletherů, v poloze *sn*-1 je poloacetalově vázán vyšší alifatický aldehyd



FOSFATIDOVÁ KYS.
(→ FOSFATIDY)



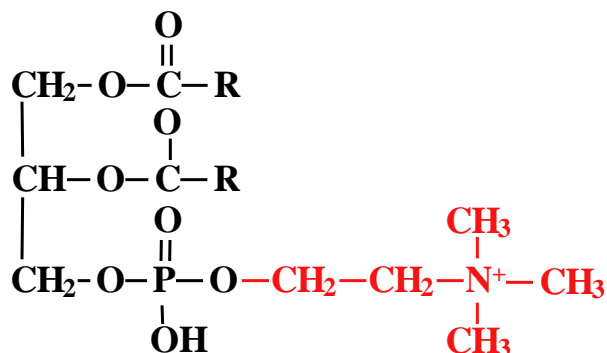
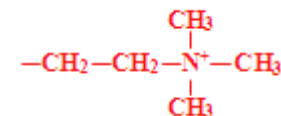
LYSOFOSFATIDOVÁ KYS.
(→ LYSOFOSFATIDY)



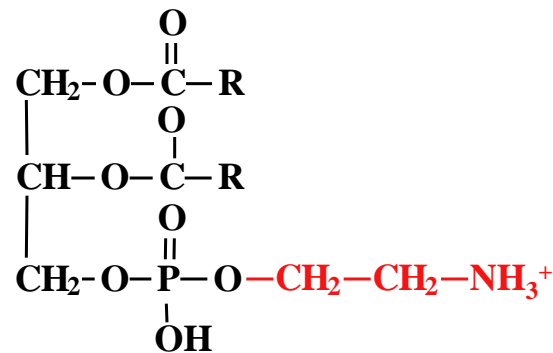
PLASMENOVÁ KYS.
(→ PLASMOGENY)

FOSFOLIPIDY

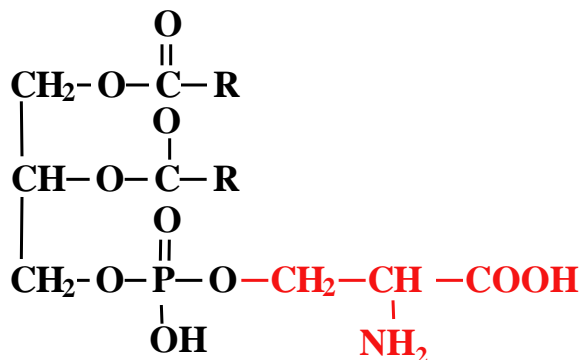
FOSFATIDY – (amino)estery fosfatidové kyseliny



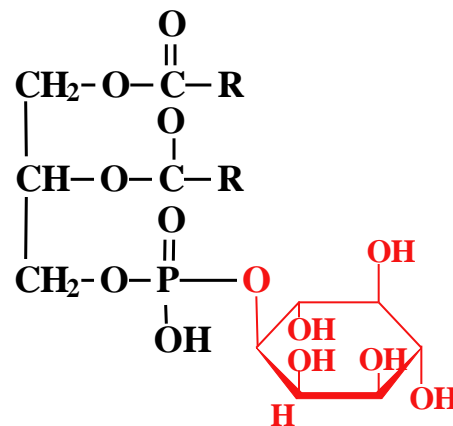
FOSFATIDYLCHOLIN (lecitin)



FOSFATIDYLETHANOLAMIN (kefalin)



FOSFATIDYLSERIN



FOSFATIDYL-myo-INOSITOL

FOSFOLIPIDY

- ❑ fosfolipidy jsou nezbytnou složkou organismů, součást biomembrán a lipoproteinů (jejich stabilizace díky emulgační schopnosti)
- ❑ fosfolipidy **nejsou esenciální**, lidské tělo však musí **přijímat cholin a myo-inositol**
- ❑ bohaté zdroje fosfolipidů: nervová tkáň, vaječný žloutek, sojové boby

❑ LECITHIN

- ❑ **fosfolipidový koncentrát vznikající při rafinaci rostlinných olejů**
- ❑ vedle fosfolipidů dále obsahuje acylglyceroly, volné MK, steroly, tokoferoly, chlorofyllová a karotenoidní barviva.
- ❑ často se frakcionuje (získá cenného fosfatidylcholinu)
- ❑ použití pro zkrmování, zlepšující látka v těstě, emulgátor

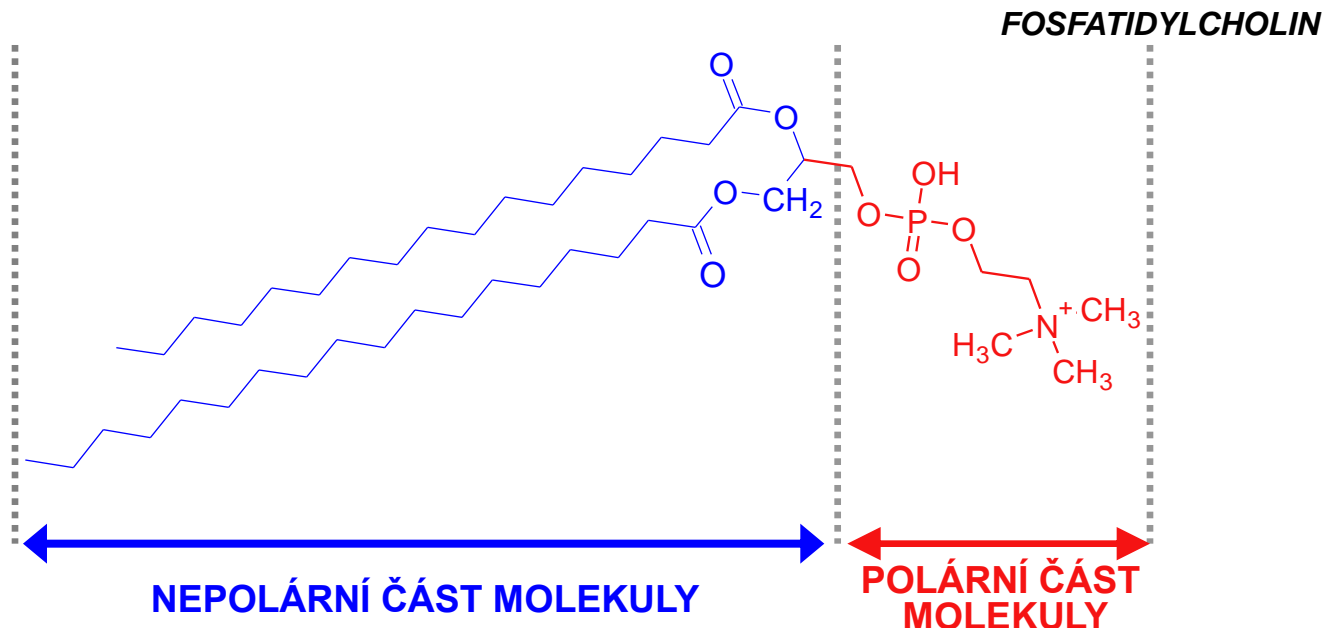


SOJOVÝ LECITHIN

FOSFOLIPIDY

FOSFOLIPIDY JAKO EMULGÁTORY

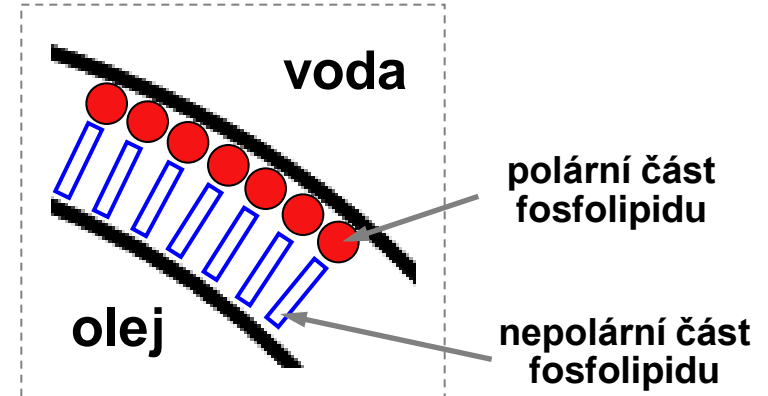
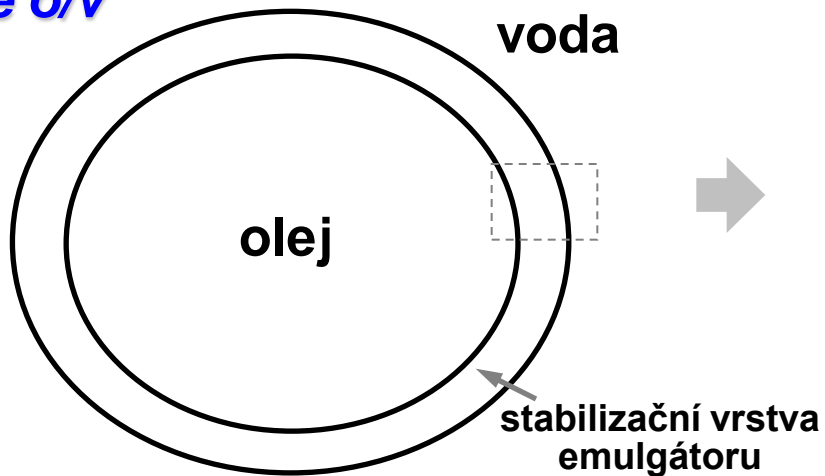
- ❑ nejdůležitější potravinářské emulze:
 - ❑ **olej ve vodě (o/v): majonéza** (rostlinný olej/voda-ocet – **emulgátorem jsou fosfolipidy vaječného žloutku**), mléko (mléčný tuk/voda – emulgátorem jsou proteiny kaseiny)
 - ❑ **voda v oleji (v/o): máslo** (voda/mléčný tuk – **emulgátorem jsou přirozeně se vyskytující fosfolipidy**), margarín (voda/rostlinný olej – emulgátorem jsou monoacylglyceroly a jejich deriváty - syntetické)



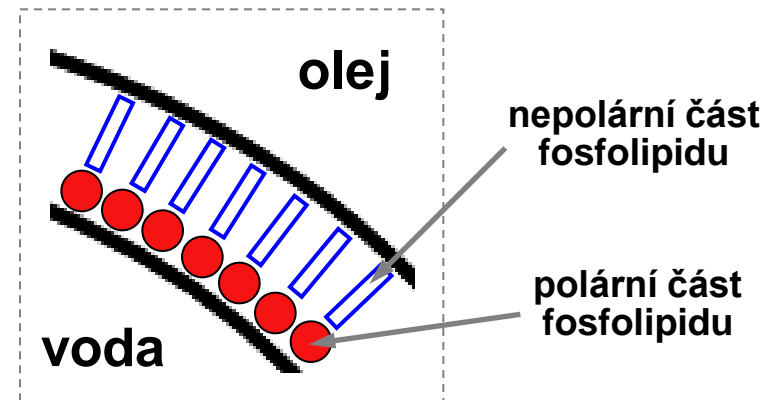
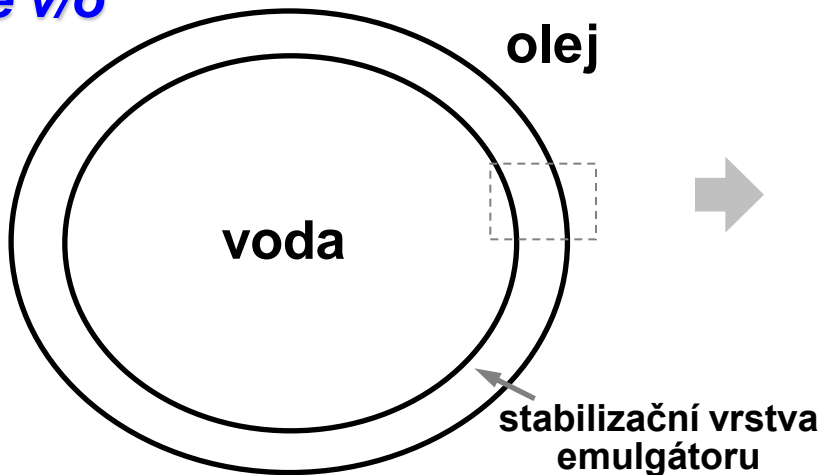
FOSFOLIPIDY

FOSFOLIPIDY JAKO EMULGÁTORY

emulze o/v



emulze v/o

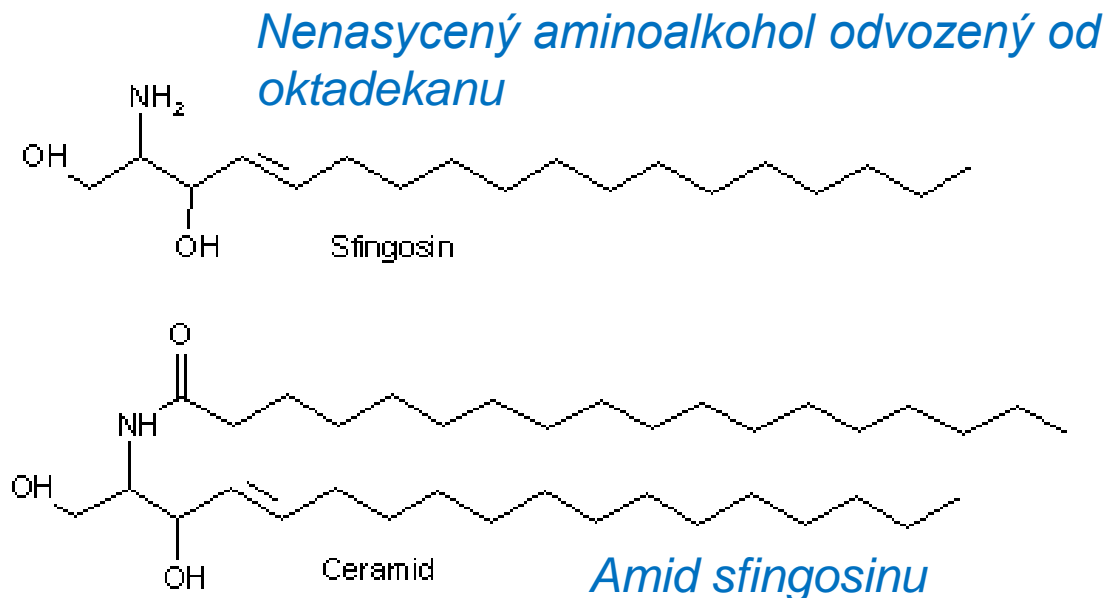


SFINGOLIPIDY

Polární lipidy **odvozené od sfingosinu resp. jeho amidu ceramidu**

- **Sfingomyeliny** – na koncovou OH skupinu vázán fosfodiesterovou vazbou zbytek **fosfatyldicholinu**
- **Cerebrosidy** – na koncovou OH skupinu vázán glykosidovou vazbou **mono- či disacharid**
- **Gangliosidy** – na koncovou OH skupinu vázány **delší obvykle rozvětvené oligosacharidy obsahující sialovou kyselinu**

Sfingolipidy jsou hojně zastoupeny zejména v **membránách mozkových buněk, v míše, ledvinách a vaječném žloutku.**



VOSKY

Estery vyšších mastných kyselin a vyšších jednosytných alkoholů

Nejčastějšími MK obsaženými ve voscích jsou **kyselina palmitová, laurová, myristová, stearová**, či další nasycené kyseliny (většinou s délkou uhlíkového řetězce C24-C30).

Výskyt: jak u rostlin, tak u živočichů - na povrchu těla, kde vytváří tenkou ochrannou vrstvu – kutikulu, také v srsti, včelí vosk

Vlastnosti: odolné vůči hydrolýze a nepodléhají enzymatickému rozkladu, proto nejsou živočichy stravitelné.

Funkce: slouží k ochraně před vysycháním i před průnikem patogenů.

DOPROVODNÉ LÁTKY LIPIDŮ

☐ = **lipoidy, nezmýdelnitelný podíl** - látky, které díky své nízké polaritě přechází při izolaci lipidů z materiálu do lipidové frakce...

- ☐ **vyšší uhlovodíky a terpeny**
- ☐ **vyšší primární a sekundární alkoholy, alifatické aldehydy a ketony**
- ☐ **triterpenoidy a steroidy**
- ☐ **lipofilní vitamíny (A,D,E,K) a barviva**
- ☐ **málo polární antioxidanty**

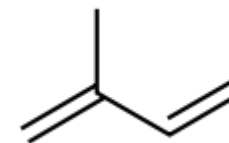
DOPROVODNÉ LÁTKY LIPIDŮ

UHLOVODÍKY

- ❑ C₁₅ až C₃₅ uhlovodíky
- ❑ jsou především součástí vosků
- ❑ nejběžnější jsou *n*-alkany se lichým počtem uhlíků, méně běžné iso- a anteisoalkany

TERPENY

= uhlovodíky skládající se z izoprenových jednotek

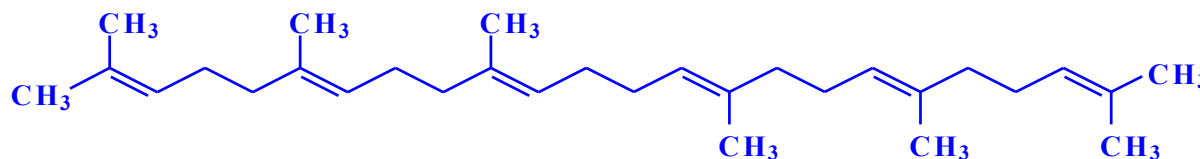


IZOPREN
2-methyl-buta-1,3-dien

Dělení podle počtu IP jednotek:

- monoterpeny - 2 molekuly IP
- seskviterpeny - 3 molekuly IP
- diterpeny - 4 molekuly IP
- triterpeny - 6 molekul IP
- tetraterpeny - 8 molekul IP
- polyterpeny

SKVALEN – triterpen (6 jednotek IP)
Meziprodukt biosyntézy cholesterolu



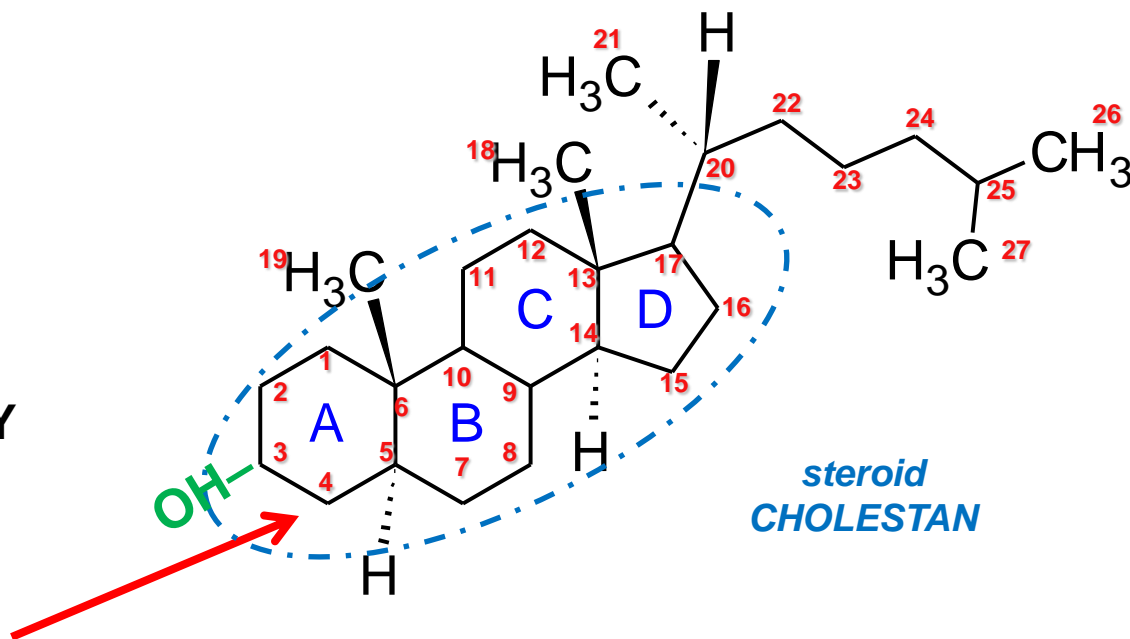
DOPROVODNÉ LÁTKY LIPIDŮ

TRITERPENOIDY A STEROIDY

- ❑ Nejvíce zastoupené lipoidy všech přírodních lipidů, patří do rozsáhlé skupiny látek známých jako **terpenoidy (také isoprenoidy)**
- ❑ 6 x isopren (2-methyl-1,3-butadien) → triterpen (skvalen) → triterpenoidy (modifikované triterpeny) → **steroidy** (produkty triterpenoidů)
- ❑ Látky odvozené od steroidu **cholestanu** → **STEROLY**

STEROLY

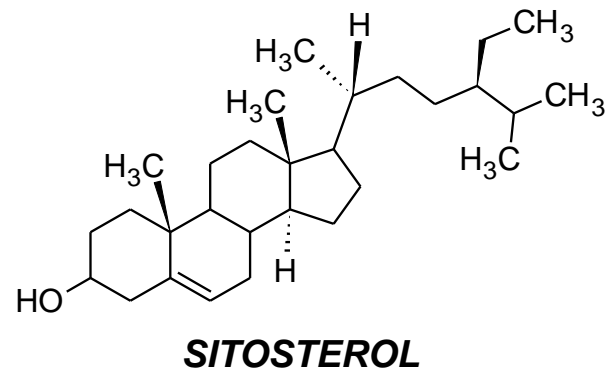
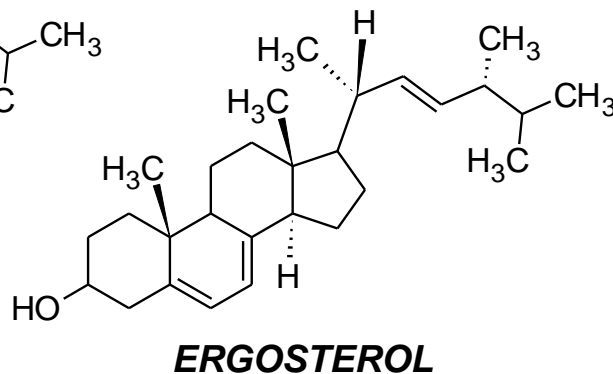
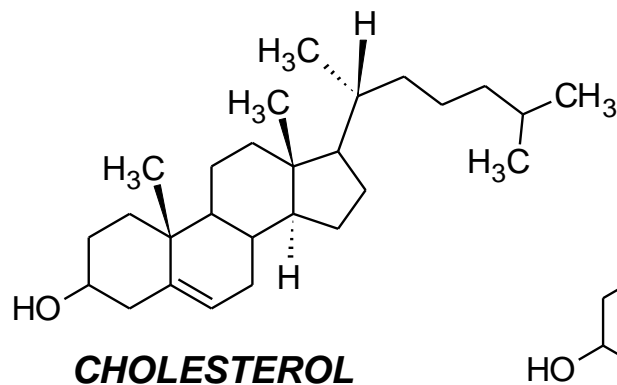
- ❑ 4,4-DIMETHYLSTEROLY
- ❑ 4-METHYLSTEROLY
- ❑ 4-DEMETHYLSTEROLY



DOPROVODNÉ LÁTKY LIPIDŮ

STEROLY (4-DEMETHYLSTEROLY)

- ❑ **živočišné steroly (zoosteroly)** – **cholesterol** (LDL-cholesterol, HDL-cholesterol – v krevní plazmě cholesterol ve formě lipoproteinových částic (lepší rozpustnost); LDL-cholesterol – „zlý“, arteroskleróza, HDL-cholesterol – „hodný“ – zajišťuje odsun přebytečného cholesterolu z krve do jater
- ❑ **rostlinné steroly (fytosteroly)** – **brassikasterol, 5-kampesterol, stigmasterol, sitosterol, 5-avenasterol**
- ❑ **steroly hub (mykosteroly)** – **ergosterol**



DOPROVODNÉ LÁTKY LIPIDŮ

VÝSKYT

- volné látky
- estery s vyššími mastnými kyselinami
- glykosidy
- CHOLESTEROL** – nervová tkáň, vaječné žloutky, maso, mléko, sýry, sádlo, máslo
- ROSTLINNÉ STEROLY** – rostlinné oleje, řasy

VÝZNAM A POUŽITÍ

- nezbytná **složka lipoproteinů a tukových membrán** (u člověka cholesterol)
- příjem fytoosterolů ovlivňuje (snižuje) syntézu cholesterolu
- cholesterol** se používá jako **emulgátor** v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, dále **pro syntézu dalších biologicky aktivních látek** (vitamin D₃, steroidní hormony)
- fytoosteroly záskané během rafinaci olejů – přísada do dietních přípravků (margaríny)