

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ФІЗИЧНОЇ КУЛЬТУРИ

Кафедра біохімії та гігієни

Ліпіди. Будова, властивості та біологічна роль

Лекція з навчальної дисципліни

Біохімія

для студентів II курсу

спеціальності 024 хореографія

“ЗАТВЕРДЖЕНО”

на засіданні кафедри

біохімії та гігієни

„31” серпня 2018 р. протокол № 1

Зав.каф ____д.б.н. Борецький Ю.Р.

Тема: Ліпіди. Будова, властивості та біологічна роль

Загальна характеристика і класифікація.

Назва ліпіди походить від грецького слова "lipos", що означає жир. Це нерозчинні у воді маслянисті або жирні речовини, які можна екстрагувати з клітини неполярними розчинниками, такими, як ефір, хлороформ або бензол.

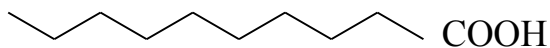
Молекула жиру, як і молекула вуглеводів, складається з вуглецю, водню та кисню. Вміст кисню по відношенню до інших атомів є значно меншим ніж у вуглеводах. Наприклад формула тристеарину $C_{57}H_{110}O_6$. Тому для окиснення жирів потрібно значно більше кисню, ніж для окиснення вуглеводів. Висока калорійність жирів порівняно з білками і вуглеводами надає їм високої енергетичної цінності при використанні організмом великих кількостей енергії. Ліпіди є головними компонентами клітинних мембран.

У залежності від молекулярної будови жири поділяють на *прості* та *складні*. Прості є ефірами різних спиртів та жирних кислот. Вони поділяються на : *власне жири або нейтральні жири, воски*. Складні ліпіди є ефірами спиртів та жирних кислот, але у своїй структурі вони містять і інші складові: азотисті основи, вуглеводи, залишки фосфорної та сірчаної кислот. Складні ліпіди поділяються на *фосфоліпиди* (гліцерофосфоліпиди, сфінгофосфоліпиди), *гліколіпиди* (цереброзиди, гангліозиди) та *стероїди* (стерини та стериди).

За розміщенням ліпіди поділяють на *протоплазматичні* і *мембранні*.

Характерним структурним компонентом ліпідів є *жирні кислоти*, в яких запасється більша частина енергії, що виділяється при окисненні жирів. Жирні кислоти це довголанцюгові органічні кислоти, що містять від 4 до 24 вуглецевих атомів, вони містять одну карбоксильну групу. В клітинах і тканинах жирні кислоти зустрічаються не у вільному стані, а в ковалентно зв'язаній формі у складі ліпідів різних класів. У вільному стані жирні кислоти можна отримати тільки шляхом хімічного або ферментативного гідролізу тригліцеридів. Вони містять одну гідрофільну карбоксильну групу, яка дисоціює, і довгий гідрофобний вуглеводний ланцюг. Оскільки, кути між

валентними зв'язками даного ланцюга становлять 109° , то структурну формулу записують так:



Різні жирні кислоти відрізняються довжиною ланцюга, наявністю, кількістю і розміщенням подвійних зв'язків. Вони поділяються на насичені та ненасичені. За кількістю ненасичених зв'язків жирні кислоти поділяються на мононенасичені (ті, що мають один ненасичений зв'язок) та поліненасичені (два і більше подвійних зв'язків). Деякі жирні кислоти можуть містити ще і метильні групи.

Насичені:

4 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	масляна
16 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	пальмітинова
18 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	стеаринова
19 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	туберкулостеаринова
24 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	церебронова

Мононенасичені

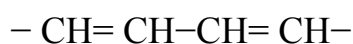
4 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	котонова
18 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	олеїнова

Поліненасичені

18 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	лінолева
18 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	ліноленова

Незамінних жирних кислот усього дві – ліноленова й лінолева, а інші відносяться до замінних. Практично всі жирні кислоти мають парну кількість

атомів вуглецю, найчастіше - 16-18. Довгий вуглецевий ланцюг, що складає хвіст молекули, може бути повністю насиченим, тобто містити тільки одинарні зв'язки, або ненасиченим, тобто містити один або декілька подвійних зв'язків. Ненасичені жирні кислоти зустрічаються в живих організмах у два рази частіше ніж насичені. У більшості жирних кислот подвійний зв'язок розміщений між 9 і 10 атомами С і позначається Δ^9 . Додаткові подвійні зв'язки розміщуються здебільшого між Δ^9 - подвійним зв'язком і метильним кінцем ланцюга. Два подвійні зв'язки ніколи не стоять поряд, а завжди між ними є метиленова група:

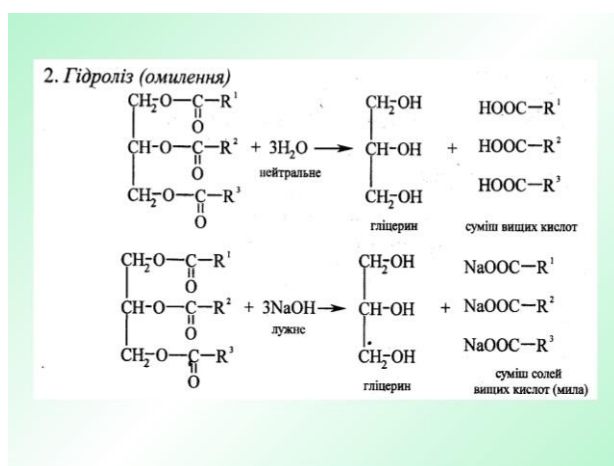


Подвійні зв'язки у всіх жирних кислотах є у *цис*-конфігурації, що приводить до сильного вигину аліфатичного ланцюга. Жирні кислоти, що мають декілька подвійних зв'язків, наприклад *арахідонова кислота*, яка має 4 подвійних зв'язки, мають відповідно більше вигинів. Такі молекули володіють більшою твердістю, ніж молекули насичених жирних кислот, які завдяки вільному обертанню навколо одинарних зв'язків характеризуються більшою гнучкістю та більшою довжиною. При температурі тіла насичені жирні кислоти ряду від C_{12} до C_{24} знаходяться у твердому воскоподібному стані, а ненасичені представляють собою рідини. Виявити рівень ненасиченості жиру можна з допомогою встановлення *йодного числа*. Йодне число показує, яка кількість грамів йоду приєднується до 100 грамів жиру за рахунок наявних у його складі подвійних зв'язків.

Жирні кислоти нерозчинні у воді, але у NaOH і KOH утворюють міцели, претворюючись у *мила* — *солі жирних кислот*. Мило, яке використовується для миття, це в основному калієві солі жирних кислот. Na^+ - або K^+ - мила це амфіпатичні сполуки: їх іонізована карбоксильна група утворює полярну голову, а вуглеводневий ланцюг – неполярний хвіст. Na^+ - або K^+ - мила здатні емульгувати нерозчинні у воді масла і жири. Вуглеводневі (гідрофобні) хвости мила вбудовуються в краплі жиру, а полярні головки (COOH) взаємодіють з водою. Таким чином, мила формують гідрофільну оболонку, утворюючи дрібнодисперсну суміш, або емульсію. Ca^{2+} і Mg^{2+} мила жирних кислот

розчиняються дуже погано, тому не емульгують жирів. Саме тому у воді, збагаченій кальцієм і магнієм, утворюються купки білого осаду при розчиненні банного мила, що в більшості складається з K^+ -мила.

При сильному струшуванні жиру у воді утворюється нестійка емульсія. Для отримання стійкої емульсії використовують емульгатори, які вкривають краплі жиру плівкою і не дають їм злипатися. Роль емульгаторів виконують жовчні кислоти, білки, мила. Жири піддаються гідролізу з утворенням своїх складових. На випадок гідролізу в присутності лугу, утворені жирні кислоти взаємодіють з ним, утворюючи мила (натрієві- тверді, та калієві – рідкі).



Всі ліпіди прийнято називати омилюючими, оскільки при їх гідролізі утворюються мила. Винятком є стероїди, які не гідролізують з утворенням жирних кислот.

Триацилгліцероли. Це найбільш прості і широкопоширені ліпіди, що містять жирні кислоти. Їх ще називають *жири*, *нейтральні жири* або *тригліцероли*. Триацилгліцероли це ефіри спирту гліцеролу і 3 молекул жирних кислот.

Це основний компонент жирових депо рослинних і тваринних клітин. У мембранах їх немає. Це неполярні гідрофобні речовини, бо не містять заряджених або сильно полярних функціональних груп.

У залежності від кількості залишків жирних кислот, триацилгліцероли поділяються на моно-, ди- і тригліцериди:

У залежності від природи і розміщення 3 залишків жирних кислот триацилгліцероли поділяються: ті, котрі містять однакові залишки жирні кислоти у двох, або у всіх трьох положеннях називаються *простими*. Назва визначається назвою жирної кислоти (тристеароїлгліцерол, трипальмітоїлгліцерол), їх тривіальні назви тристеарин, трипальмітин.

Ті, котрі містять 2 або 3 різні залишки жирних кислот називаються *змішаними*.

Триацилгліцероли, котрі містять тільки залишки насичених жирних кислот при кімнатній температурі є тведими речовинами. Прикладом є волове сало. Його основний складник - тристеарин. Ті, котрі містять ненасичені жирні кислоти, є рідинами, наприклад оливкова олія. Її основним складником є триолеїн. Звичайне масло є сумішшю простих і змішаних триацилгліцеролів. Жирні кислоти, що входять до їх складу, відрізняються довжиною ланцюга і ступенем насиченості зв'язків. При вкороченні ланцюга жирних кислот температура плавлення знижується, тому масло є м'яким при кімнатній температурі.

Природні триацилгліцероли не розчиняються у воді і оскільки по питомій вазі вони легші за воду, то плавають зверху.

Якщо, шляхом каталітичної гідрогенізації, відновити частину подвійних зв'язків до одинарних, то ті жири, котрі є рідкими при кімнатній температурі, можна перетворити у тверді. Наприклад, кукурудзяну олію таким чином перетворюють у маргарин.

На повітрі ті триацилгліцероли, котрі мають велику кількість подвійних зв'язків можуть самоокислюватись. Кисень діє по місцях подвійних зв'язків, що приводить до утворення сполук, які надають жирам неприємного, прогірклого смаку. У клітинах за звичайних умов самоокислення не відбувається через наявність вітаміну Е і ферментів.

Знаходяться триацилгліцероли у цитозолі, у вигляді крапельок. В адипоцитах (жирових клітинах сполучної тканини) у вигляді великих крапель.

Вони значно краще пристосовані для запасання енергії: по-перше, триацилгліцероли можуть нагромаджуватись у дуже великих кількостях в практично не гідратованому виді, а по-друге, на одиницю ваги у ліпідах запасється значно більше енергії ніж у вуглеводах.

Триацилгліцерини людини містять 55% олеїнової, 10% - ліноленової, 5% пальмітоолеїнової, тобто 70% ненасичених жирних кислот, а решта — насичені, з яких найбільше пальмітинової. Температура плавлення —10°-15°С, тому в організмі при температурі тіла жир знаходиться у рідкому стані.

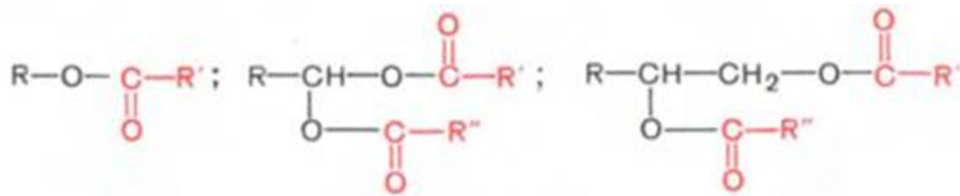
Жири різних тканин відрізняються. Підшкірний жир містить багато насичених жирних кислот, а жир печінки — більше ненасичених. Жири гідролізуються при кип'ятінні з лугами, кислотами, або під дією ферментів. Гідроліз при наявності лугів називають омиленням, бо утворюються мила - солі вищих жирних кислот.

Жири нерозчинні у воді, тому для транспорту їх кров'ю і лімфою утворюються спеціальні транспортні форми - ліпопротеїни. Основна функція - депо енергетичного палива. Вони значно краще, ніж глікоген, пристосовані для запасання енергії: по-перше, триацилгліцероли можуть нагромаджуватись у дуже великих кількостях у практично негідратованому виді, а по-друге, на одиницю ваги у ліпідах запасється значно більше енергії ніж у вуглеводах.

При масі тіла 70 кг вміст жиру достатній для забезпечення енергетичних потреб людини протягом 40 днів.

Воски. Загальна назва “воски” стосується природних ефірів вищих жирних кислот і вищих монооксиспиртів. Це складні ефіри довголанцюгових жирних кислот (з кількістю вуглецевих атомів від 14 до 36) і довголанцюгових спиртів (з кількістю вуглецевих атомів від 16 до 22).

Загальні їх формули можна представити наступним чином:



де R, R' і R'' можливі радикали.

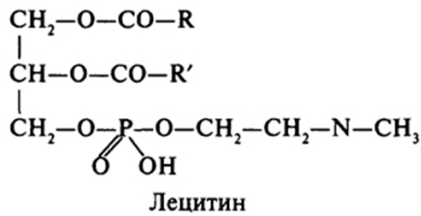
У хребетних воски входять у склад жиру, що утворює захисне покриття на шкірі, шерсті, пом'якшуючи їх і захищаючи від води.

Ланолін – жир шерсті вівці є сумішшю ефірів ланостерину і агностерину, застосовується у фармації як мазева основа.

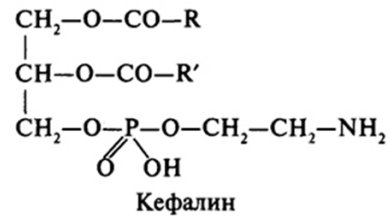
Спермацет – входить до складу спермацетового масла, яке добувають з черепних порожнин кашалота. Основна складова спермацету – цетилпальмітин – складний ефір цетилового спирту і пальмітинової кислоти.

Бджолиний віск – суміш різних речовин ліпідної природи, серед яких основною складовою частиною є складний ефір мірицилового спирту і пальмітинової кислоти – мірицилпальмітин.

Фосфоліпіди. Залежно від спирту, що входить до їх складу, фосфоліпіди поділяють на *фосфатиди* або *гліцерофосфоліпіди*, і *сфінгофосфоліпіди* (*сфінгомієліни*). Фосфатиди є похідними фосфатидної кислоти. До їх складу входять: гліцерин, фосфорна кислота, жирні кислоти та азотовмісна сполука. Залежно від азотовмісної сполуки, серед фосфатидів розрізняють фосфатидилхоліни (лецитини), фосфатидилколаген (кефаліни), фосфатидилсерини та ін.



Лецитин



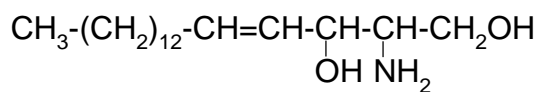
Кефалин



Фосфатидилсерин

Фосфатидилхоліни та фосфатидилетаноламіни є головними ліпідними компонентами мембран.

Сфінгофосфоліпід містять аміноспирт сфінгозин, молекулу жирної кислоти, молекулу фосфорної кислоти, молекулу азотистої основи (здебільшого холіну).



Сфінгозин

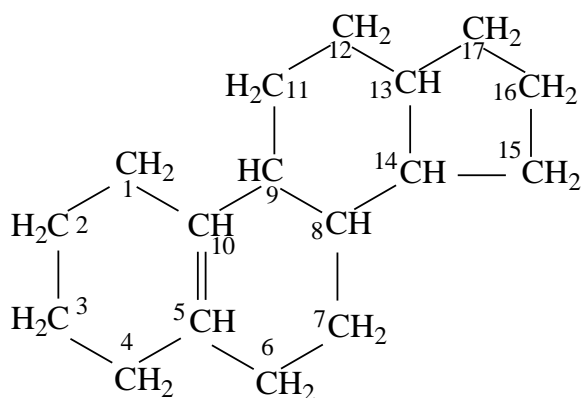


Сфінгомієлін

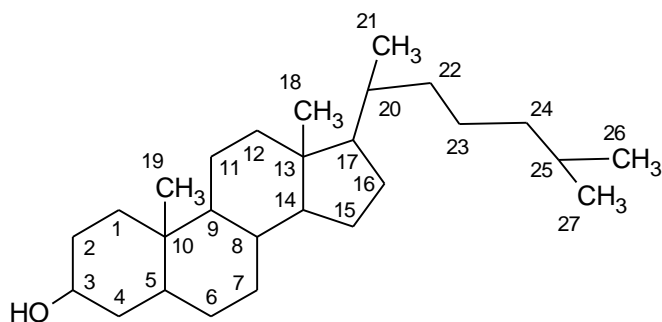
Велика кількість сфінголіпідів міститься у нервовій тканині і крові людини. У плазмі крові міститься 8-15% сфінгофосфоліпідів, у мембранах еритроцитів – 30-40% (від загального вмісту ліпідів).

Фосфатиди розчинні в органічних розчинниках і нерозчинні у воді, але можуть утворювати стійкі емульсії. Для фосфатидів характерна реакція гідролізу з утворенням гліцерину, двох молекул жирних кислот, фосфорної кислоти та азотистої основи.

Стероїди. Це речовини, до складу яких входить складний цикл циклопентанпергідрофенантрону:

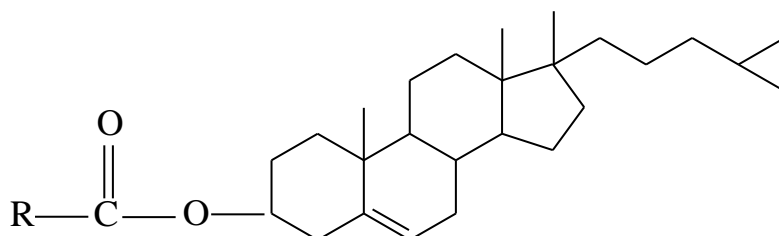


Стероїдами є жовчні кислоти, статеві гормони, гормони наднирників. Поділяються стероїди на стерини і стериди. *Стерини* – високомолекулярні циклічні спирти, які містять гідроксильну групу в положенні С-3 і вуглеводневий бічний ланцюг у положенні С-17. Найбільш поширеним стерином в організмі людини є холестерин.



Це кристалічна речовина, нерозчинна у воді, є попередником синтезу жовчних кислот, стероїдних гормонів, вітаміну D₃.

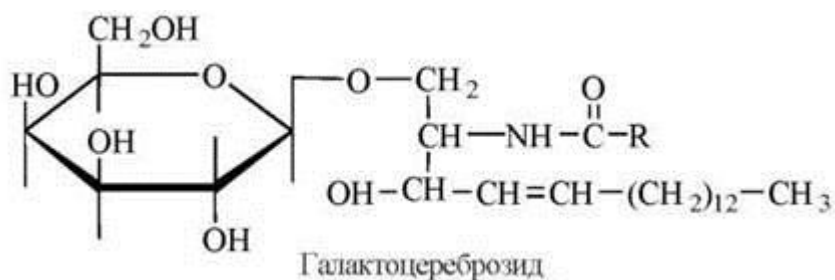
Стериди – складні ефіри стеринів і вищих жирних кислот. Якщо група OH біля C-3 етирифікується вищою жирною кислотою, то утворюється холестерид:



З жирних кислот у склад стеридів входять пальмітинова, стеаринова, олеїнова кислоти. Стериди – це тверді безколірні речовини. Вони в організмі зустрічаються в комплексах з білками.

Гліколіпіди. Це складні сполуки ліпідів з вуглеводами. До їх складу входять: сфінгозин, вищі жирні кислоти з великою кількістю вуглецевих атомів (24 і більше), а вуглеводи – гексозамінами і сіаловими кислотами, фосфорна кислота в них відсутня. Важливе значення мають глікосфінголіпіди: цереброзиди і гангліозиди.

Цереброзиди містять спирт сфінгозин, жирні кислоти (церебронову кислоту) і залишки цукрів: D-галактоза або D-глюкоза. Галактоцереброзиди (містять галактозу) знаходяться переважно у клітинах білої речовини мозку, а цереброзиди, що містять D-глюкозу (глюкоцереброзиди), присутні у мембранах інших клітин.



Найбільш поширеними є нервон (містить нервонову кислоту), цереброн (містить цереброннову кислоту) та кератин (містить лігноциринову кислоту). Їх багато у мембранах нервових клітин (мієліновій оболонці). Існують цереброзидсульфатиди (сульфати цереброзидів), які відрізняються від цереброзидів тим, що біля третього атома вуглецю у молекулі глюкози містять залишок сірчаної кислоти.

Гангліозиди - це найбільш складні сфінголіпіди. До їх складу входять кілька залишків цукрів, сфінгозин і похідні аміноцукрів: N-ацетилнейрамінову кислоту та N-ацетилглюкозамін. Гангліозиди є у сірій речовині мозку у складі мембранних ліпідів і виявлені у мембранах клітин інших тканин, зокрема є компонентами специфічних рецепторних ділянок, розміщених на поверхні клітинних мембран.

Всі ліпіди прийнято називати омилюючими, оскільки при їх гідролізі утворюються мила. Винятком є стероїди, які не гідролізують з утворенням жирних кислот.

Основні функції, які виконують жири в організмі наступні:

1. *Енергетична.* При розпаді 1г жиру звільняється 39 кДж (9,3 ккал) енергії, що більше, ніж при окисненні вуглеводів. У формі глікогену організм може запасати енергію не більше ніж на добу, а у формі тригліцеридів - на декілька місяців.

2. *Структурна.* Ліпіди в комплексі з білками є структурними компонентами всіх клітинних мембран. А тому вони беруть участь у транспорті речовин через мембрани, рецепції та ін.

3. *Регуляторна або гормональна.* Її виконують гормони стероїдної природи, а також тканинні гормони простагландиди, що утворюються з поліненасичених вищих жирних кислот.

4. *Терморегуляторна.* Жири у складі підшкірної клітковини оберігають організм від переохолодження, оскільки погано проводять тепло.

5. *Захисна.* Ліпіди у вигляді жирових прошарків захищають внутрішні органи від механічних пошкоджень, а також кровonosні судини і нервові закінчення від стискування і травм. Жир надає еластичності шкірним покривам, а насичені жирні кислоти надають шкірним покривам бактерицидних властивостей.

6. *Розчинник.* У жирах розчиняються органічні речовини, зокрема вітаміни А, Д, Е, К. Завдяки цьому вони проникають крізь стінки судин, клітинні мембрани, транспортуються у біологічних рідинах.