



**ФГБОУ ВО Новосибирский государственный
медицинский университет Минздрава России
Кафедра медицинской химии**

Лекция № 13

**по дисциплине «Химия» для студентов 1-ого курса медико-
профилактического факультета**

**Простые липиды. Классификации, строение, свойства и
биологическое значение. Применение в медицине и
промышленности.**



**Лектор - старш. препод., канд. биол. наук,
Шехирева Татьяна Викторовна,
каб. 452, e-mail: tatiana_sheh@mail.ru**

Актуальность темы.

- Жиры (липиды) играют важную роль в жизнедеятельности организма. Общее количество жира у здорового человека составляет 10-20 % от массы тела, в случае ожирения может достигать 50%.
- При голодании запасы жира у человека истощаются за 5-7 недель, тогда как гликоген полностью расходуется примерно за сутки.
- Жиросодержащие продукты (жиры, масла, маргарины и спреды) и жирорастворимые витамины (витамин А, Е, D) - важные компоненты пищи. Знание особенностей строения, свойств и биологической роли липидов важно для правильного питания и сохранения здоровья.

Цель лекции.

- Раскрыть взаимосвязь строения и функционирования одного из наиболее важных классов биологически активных соединений – липидов.
- Сравнить пищевую ценность жиров, маргаринов, спредов, их польза и вред.



ПЛАН ЛЕКЦИИ:

1. Липиды. Понятие. Классификация. Транспорт.
2. Жирные кислоты.
 - 2.1. Понятие. Классификация.
 - 2.2. Полиненасыщенные кислоты. *цис-* , *транс-* изомерия.
 - 2.3. Источники и физиологическое значение в жировом обмене.
 - 2.4. Химические свойства жирных кислот.
 - 2.5. Синтез жирных кислот.
 - 2.6. Биологическое значение высших жирных кислот. Эйкозаноиды.
3. Простые липиды:
 - 3.1. Триацилглицериды.
 - 3.2. Воски.
 - 3.3. Церамиды.
4. Химические свойства жиров. Перекисное окисление липидов (ПОЛ).
5. Биологическое значение простых липидов.
6. Продукты, богатые жирами: сливочное масло, свиной жир, говяжье сало, подсолнечное масло, оливковое масло, льняное масло, рыбий жир, пальмовое масло, спреды. Их польза и вред.



Что такое липиды?

Липиды – обширная разнообразная группа природных низкомолекулярных органических веществ, производные жирных кислот и спирта (глицерина или сфингозина) или холестерина, включающая жиры и жироподобные вещества, как правило *нерастворимые в воде и растворимые в полярных растворителях (бензол, фенол, хлороформ)*.

- ❖ К ним относят **жиры, воски, фосфолипиды и стероидные соединения**.
- ❖ Состоят из атомов **водорода, кислорода и углерода**.
- ❖ Присутствуют во всех без исключения клетках, но их содержание в разных клетках сильно варьирует (от 2–3 до 50–90 %).
- ❖ Могут образовывать сложные соединения с веществами других классов, например с белками (**липопротеины**) и с углеводами (**гликолипиды**).

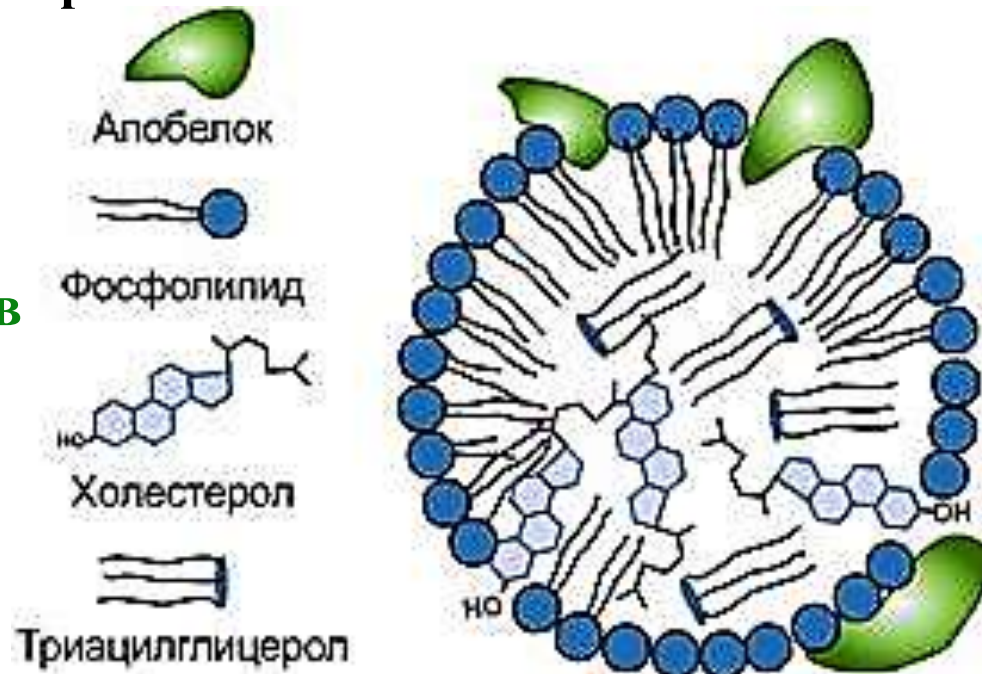


Что такое липиды?

Лipopотеины - транспортная форма липидов, комплекс липидов и белков (аполиipopотеинов).

- ❖ В составе липопотеинов могут быть свободные жирные кислоты, нейтральные жиры, фосфолипиды, холестерин.
- ❖ В зависимости от плотности (*чем выше содержание липидов, тем ниже плотность*) различают липопотеины высокой плотности (ЛПВП), низкой плотности (ЛПНП), очень низкой плотности (ЛПОНП) и хиломикроны (ХМ).
- ❖ Все группы липопотеинов плазмы содержат полярные и неполярные липиды в разных соотношениях.

Лipopотеин-переносчик жиров в организме



Классификация:

Липиды

Омыляемые

при гидролизе в щелочной среде образуют спирт и соли жирных кислот

Простые

при гидролизе образуют спирт и жирные кислоты

- 1) Триацилглицериды (ТГ)
- 2) Воски
- 3) Церамиды (состоят из сфингозина и жирной кислоты).

Гликолипиды (содержат углевод)

- 5) Цереброзиды (сфингозин+моносахарид+жир. ки-та),
- 6) Ганглиозоды (сфингозин+сложный олигосахарид+жир. кислота)

Сложные

при гидролизе образуют спирты, жирные кислоты и другие вещества (углеводы, фосфаты, сульфаты, азотсодержащие вещества)

Фосфолипиды

(содержат остаток H_3PO_4)

- 1) Глицерофосфолипиды
- 2) Плазмалогены
- 3) Кардиолипин

4) **Сфингофосфолипиды** (сфингомиелины)
(сфингозин + остаток H_3PO_4 + холин)

Неомыляемые

не гидролизуются в щелочной или кислой среде, производные циклопентанпергидрофенантрена

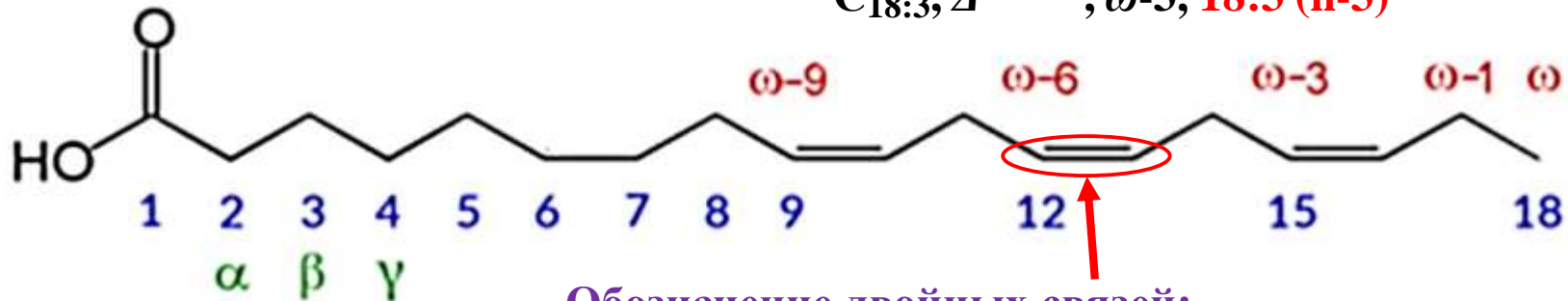
- 1) Стероиды
- 2) Желчные кислоты
- 3) Стероидные гормоны
- 4) Стероидные витамины

□ Что такое жирные кислоты?

- ❖ **Жирные кислоты** - алифатические одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью из четного числа углеродов ($\approx 4-24$), содержащиеся в составе жиров, масел и воска растительного и животного происхождения.

Нумерация атомов углерода в α -линоленовой кислоте

$C_{18:3}$, $\Delta^{9,12,15}$, $\omega-3$, **18:3 (n-3)**

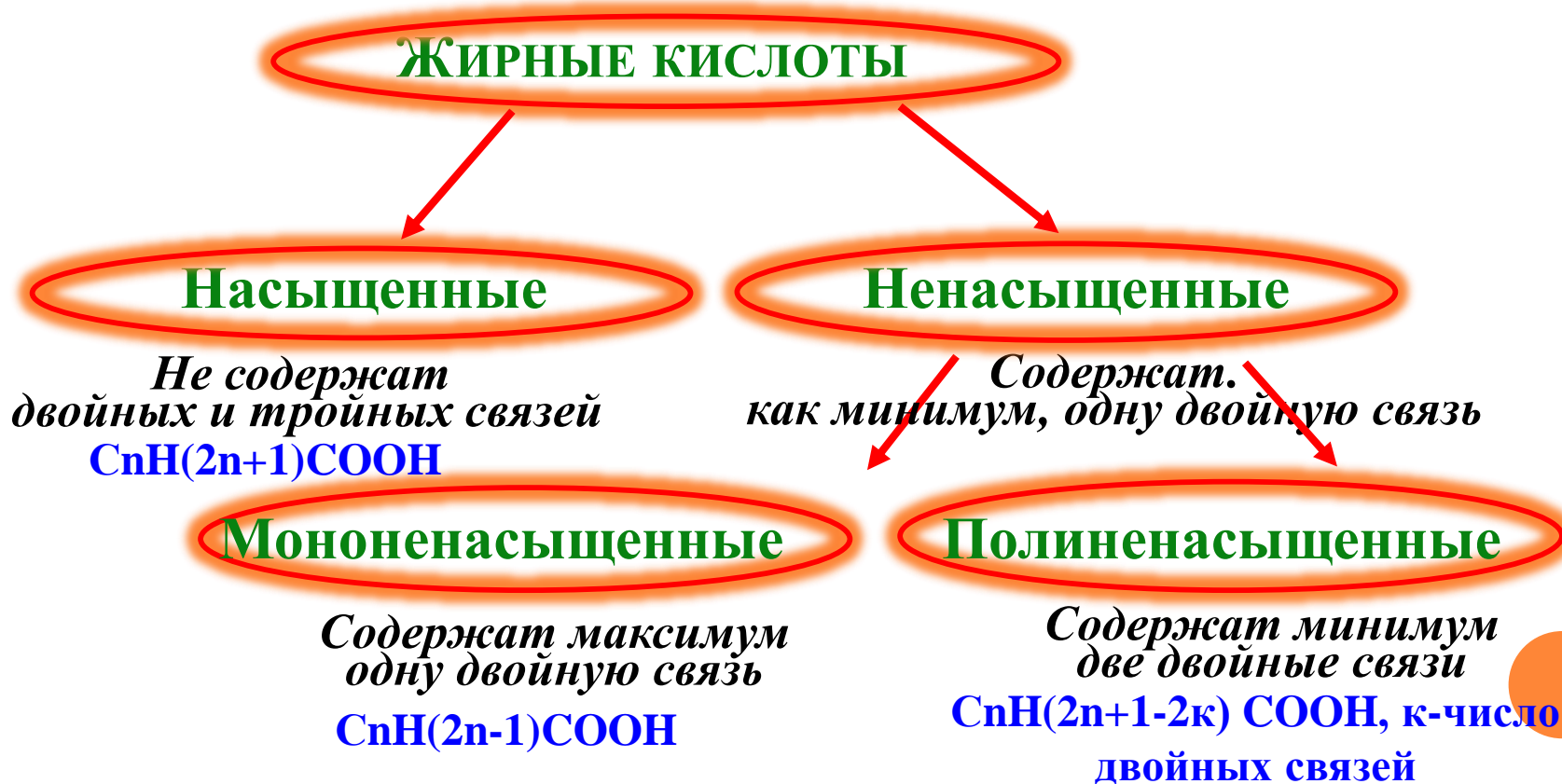


Обозначение двойных связей:

В жирной кислоте из 18 углеродов, двойную связь между C-12 и C-13 сообщается либо в виде $\Delta 12$ (дельта-12), если отсчитывается от -COOH группы, или в виде $\omega 6$ (омега-6), если считать от -CH₃ группы.

Классификация высших жирных кислот:

- ❖ По характеру связи атомов углерода в цепочке жирные кислоты делятся на **насыщенные** и **ненасыщенные**.
- ❖ Насыщенные (предельные) содержат только одинарные связи между атомами углерода. Мононенасыщенные (моноеновые) содержат **одну** двойную связь, полиненасыщенные (полиеновые) содержат **две и более** ненасыщенных связей.



Моноеновые жирные кислоты

содержат в радикале одну двойную связь:

- 1) $C_{15}H_{29}COOH$ пальмитолеиновая кислота ($C_{16:1}$, Δ^9 , ω -7, **16:1(n-7)**
 $CH_3(CH_2)_4CH_2CH=CHCH_2(CH_2)_6COOH$
- 2) $C_{17}H_{33}COOH$ олеиновая кислота ($C_{18:1}$, Δ^9 , ω -9, **18:1(n-9)**
 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$

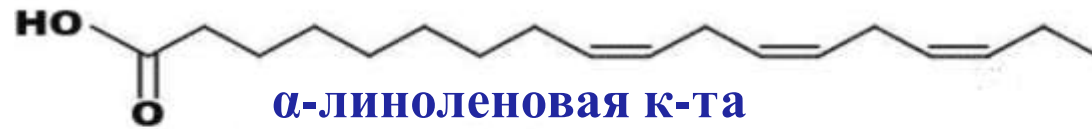
Полиеновые (полиненасыщенные) жирные кислоты

(содержат в радикале две и более двойных связей, каждая из которых отделена от другой метиленовой группой):

- 1) $C_{17}H_{31}COOH$ линолевая кислота ($C_{18:2}$, $\Delta^{9,12}$, ω -6, **18:2(n-6)**
 ω 13 12 10 9 1
 $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ $T_{пл.} = -5^\circ C$
1 6
- 2) $C_{17}H_{29}COOH$ α -линоленовая кислота $C_{18:3}$, $\Delta^{9,12,15}$, ω -3, **18:3(n-3)**
 ω 16 15 13 12 10 9 1 $T_{пл.} = -10^\circ C$
 $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
1 3
- 3) $C_{17}H_{29}COOH$ γ -линоленовая кислота $C_{18:3}$, $\Delta^{6,9,12}$, ω -6, **18:3(n-6)**
- 4) $C_{19}H_{31}COOH$ арахидоновая кислота $C_{20:4}$, $\Delta^{5,8,11,14}$, ω -6, **20:4(n-6)**
- 5) $C_{19}H_{29}COOH$ тимнодоновая кислота $C_{20:5}$, $\Delta^{5,8,11,14,17}$, ω -3, **20:5(n-3)**

Основные биологически важные полиненасыщенные жирные

КИСЛОТЫ:



ω-3

ω-6

- ω-9



Классификация высших жирных кислот по способности синтезироваться в организме:

Незаменимые и полузаменимые жирные кислоты:

- **Незаменимые** жирные кислоты ω -3 и ω -6 не синтезируются в организме человека, должны поступать с пищей, поэтому их называют **витамином F**.

К ним относят:

линолевая кислота ($18:2(n-6)$, ω -6),
 α -линоленовая кислота ($18:3(n-3)$, ω -3).

- **Полузаменимые** жирные кислоты способны синтезироваться из незаменимых кислот (линолевой, линоленовой), но эффективность синтеза у человека невелика, гораздо проще их получать с пищей.

К ним относят:

арахидоновая (эйкозатетраеновая) кислота ($20:4(n-6)$, ω -6),
тимнодоновая (эйкозапентаеновая) кислота, ($20:5(n-3)$, ω -3),
цервоновая (докозагексаеновая) кислота ($22:6(n-3)$, ω -3).

Источники и физиологическое значение в жировом обмене основных жирных кислот:

Жирная кислота пищи	Основной источник	Физиологическое значение и пути превращения	Заменяемость для организма
Насыщенные			
Миристиновая ($C_{13}H_{27}COOH$) 14:0	Молочный жир, пальмоядровое масло (получают из семян африканской масличной пальмы)	Повышает холестерин (ХС) и липопротеины низкой плотности (ЛПНП - основной переносчик ХС в крови)	Заменяемые
Пальмитиновая ($C_{15}H_{31}COOH$) 16:0	Животные жиры, растительные масла (напр., пальмовое 40 - 50 %)		
Стеариновая ($C_{17}H_{35}COOH$) (18:0)	Животные жиры, растительные масла	Нейтральное действие на обмен жиров	



Источники и физиологическое значение в жировом обмене основных жирных кислот:

Жирная кислота пищи	Основной источник	Физиологическое значение и пути превращения	Заменимость для организма
Мононенасыщенные			
Пальмитолеиновая (C ₁₅ H ₂₉ COOH) 16:1 Δ ⁹ ; ω ⁷	Рыбий жир	Повышает холестерин и ЛПНП	Заменимая
Олеиновая (C ₁₇ H ₃₃ COOH) 18:1Δ ⁹ ; ω ⁹	Животные жиры, растительные масла		
Полиненасыщенные			
Линолевая (C ₁₇ H ₃₁ COOH) 18:2Δ ^{9,12} ; ω ⁶	Большинство растительных масел	Снижает ХС и ЛПНП, повышает синтез биологически активных веществ	Незаменимая
Линоленовая (C ₁₇ H ₂₉ COOH) 18:3Δ ^{9,12,15} ; ω ³	Ряд растительных масел		
Арахидоновая (C ₁₉ H ₃₁ COOH) 20:4Δ ^{5,8,11,14} ; ω ⁶	Свиной жир		Частично синтезируется из линолевой и линоленовой к-т
Эйкозопентаеновая (тимнодоновая) (C ₁₉ H ₂₉ COOH) 20:5 Δ ^{5,8,11,14,17} ; ω ³	Жир морских рыб		
Докозагексаеновая (C ₂₁ H ₃₁ COOH) Δ ^{4,7,10,13,16,19} ; ω ³			

13

Химические свойства высших жирных кислот:

- ❖ Геометрическая *Цис-транс* изомерия ненасыщенных жирных кислот.

В ненасыщенных природных кислотах двойные связи преимущественно имеют *цис*-конфигурацию. *Цис*-форма конформация формирует нужную структуру липидной части клеточных мембран.



в цис - конформации
цис-олеиновая кислота

$T_{\text{пл.}} = 14^\circ\text{C}$



в транс - конформации
транс-олеиновая (элаидиновая) кислота

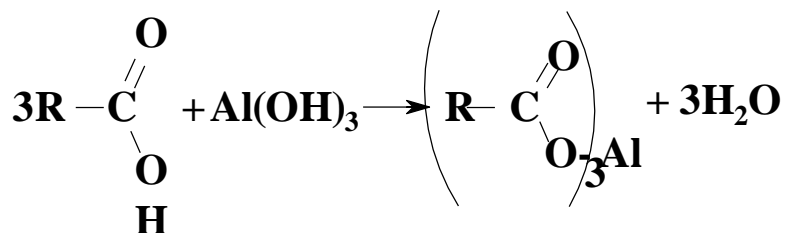
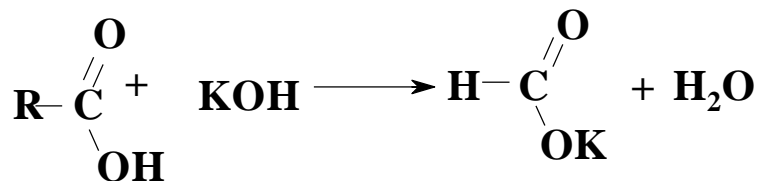
$T_{\text{пл.}} = 52^\circ\text{C}$

Образование *транс*-изомеров жирных кислот происходит в процессе гидрирования масел.

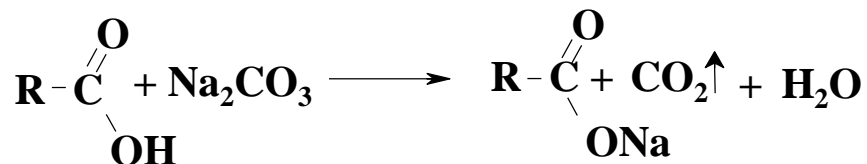
Химические свойства высших жирных кислот:

❖ **Соли карбоновых кислот** $R\text{-COO-Me}_n$ или $(R\text{-COO})_n\text{Me}$, где n -валентность металла. Соли образуются при взаимодействии карбоновых кислот:

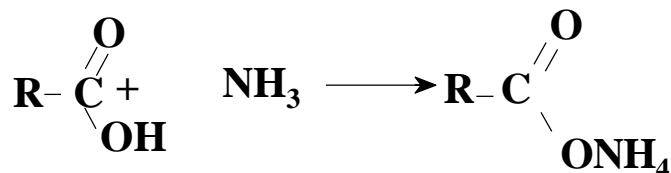
○ **с основаниями**



○ **с солями слабых летучих кислот**

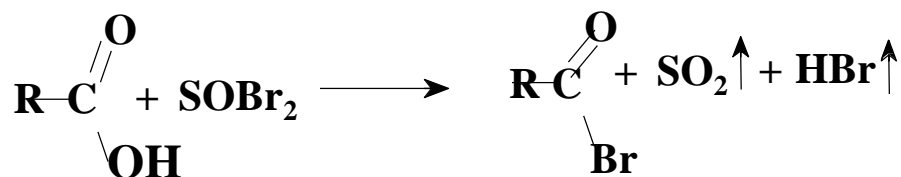
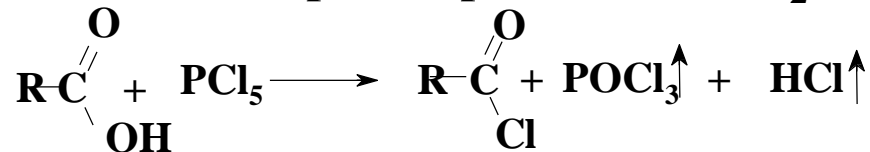


○ **с аммиаком**

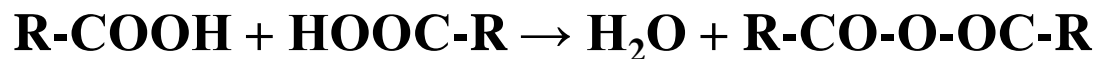


Химические свойства высших жирных кислот:

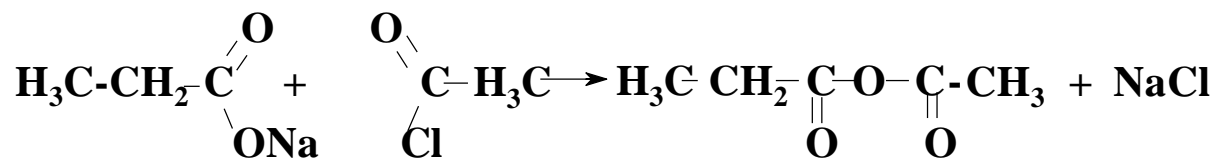
- ❖ **Галогеноангидриды карбоновых кислот** (RCO-Hal , $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$), получают действием на карбоновые кислоты галогенидов фосфора (III, V) и тионилхлорида/бромид (SOCl_2 , SOBr_2).



- ❖ **Ангидриды карбоновых кислот** образуются при нагревании карбоновых кислот с водоотнимающим средством (например, P_2O_5).



Для получения смешанных ангидридов этот способ малопригоден, т.к. образуется смесь продуктов, поэтому используют реакцию между галогеноангидридом кислоты и солью кислоты.



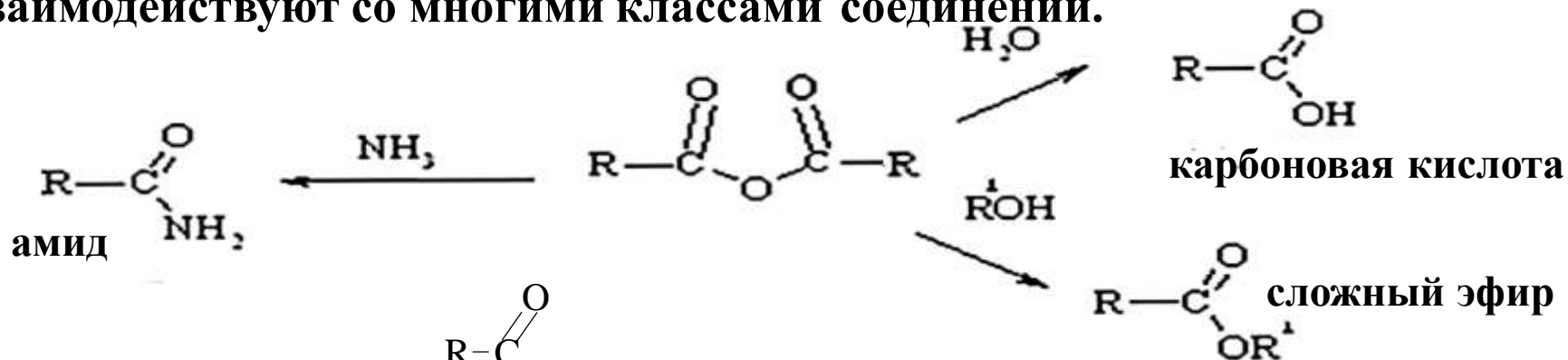
пропионат натрия ацетилхлорид

смешанный ангидрид
пропионовой и уксусной кислот

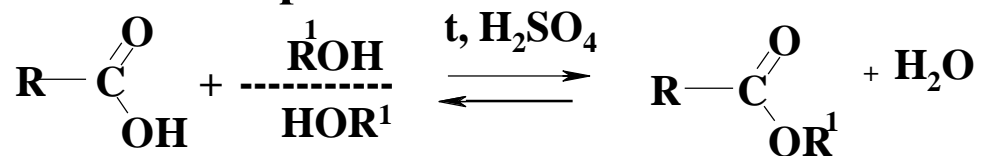


Химические свойства высших жирных кислот:

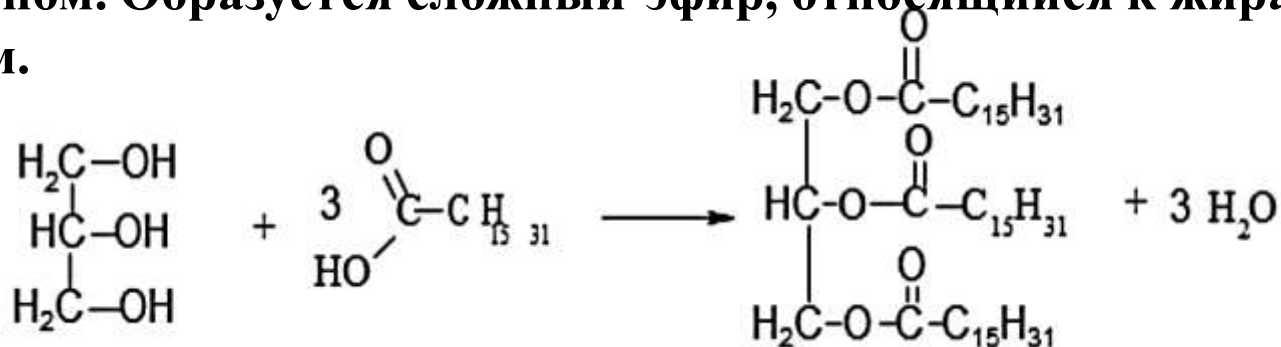
Ангидриды являются важнейшими ацилирующими агентами и взаимодействуют со многими классами соединений.



❖ **Сложные эфиры** ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$ или $\text{R}-\text{COOR}^1$) где R, R¹- радикалы одинаковые или различные.



Важное значение имеет реакция кислот с многоатомным спиртом, глицерином. Образуется сложный эфир, относящийся к жирам или липидам.



трипальмитин (сложный эфир глицерина и пальмитиновой кислоты)

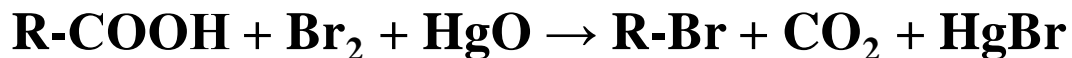
Химические свойства высших жирных кислот:

❖ **Декарбоксилирование**, отщепление CO_2 , может протекать различными путями.

• Реакция Хундиккера, нагревание (80°C) серебряных солей кислот с бромом в инертном растворителе (например, CCl_4 *тетрахлорметан*), образуются галогенопроизводные, содержащие на 1 атом углерода меньше:

$$\text{R-COOAg} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R-Br} + \text{CO}_2 + \text{AgBr}$$

• В современной модификации вместо серебряных солей используют смесь кислоты и оксида ртути (II):

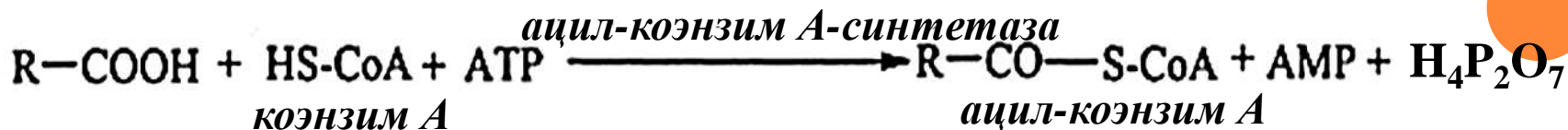


❖ **Восстановление карбоновых кислот и их производных.**

Карбоновые кислоты под действием алюмогидрида лития (LiAlH_4) в абсолютном растворителе (эфир тетрагидрофуран) при кипячении превращают в первичные спирты:

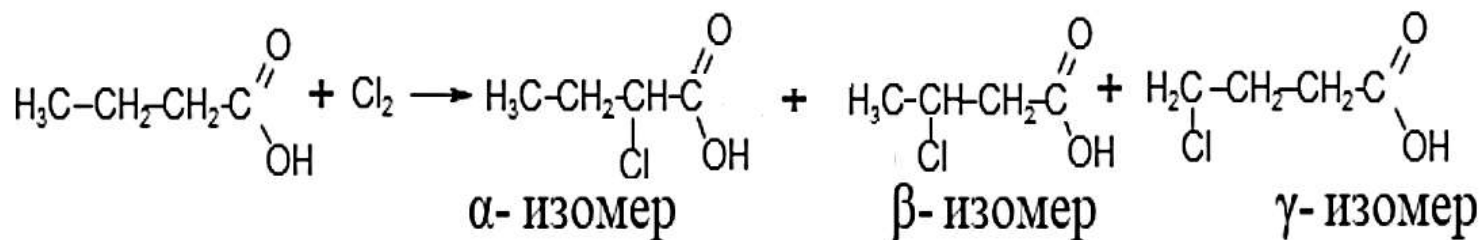


❖ **Реакция активации жирной кислоты в организме.**



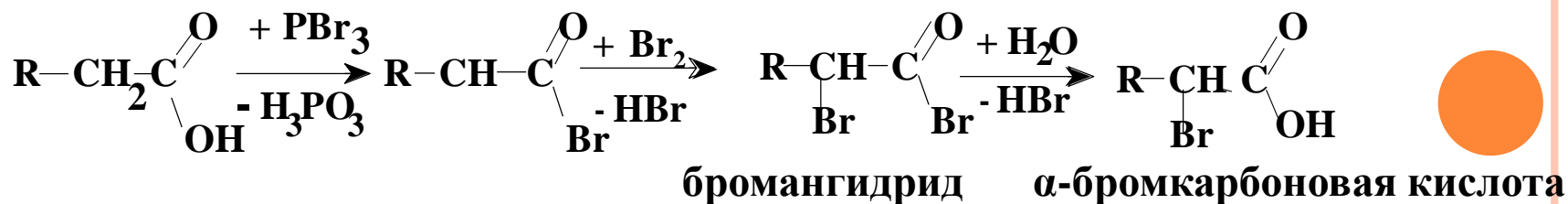
Химические свойства высших жирных кислот:

- ❖ **Галогенирование.** Карбоновые кислоты хлорируются и бромруются подобно алканам при облучении или в присутствии перекисных катализаторов, т.е. свободнорадикально.



В кислотах с длинной неразветвленной цепью замещение идет в различные положения, в основном, в β – положение. Например, при хлорировании масляной кислоты образуется смесь трех изомеров α-, β- и γ- хлормасляная кислота:

По способу Гелля – Фольгарда – Зелинского кислоты бромруются только в α – положение. Бромирование кислоты ведут в присутствии трибромид фосфора или красного фосфора. При использовании трибромид (или пентабромид) фосфора образуются бромангидрид, который далее бромруется в α-положение:



Синтез полиненасыщенных жирных кислот

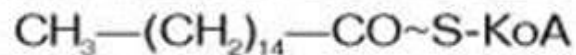
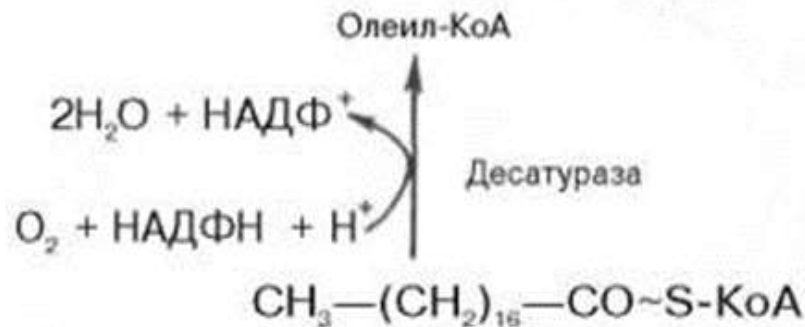
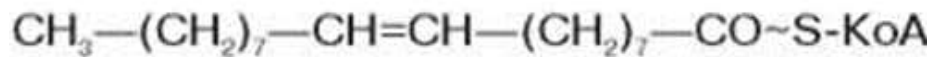
Синтез **насыщенных** жирных кислот происходит в цитозоле в основном клеток жировой ткани и печени в результате циклического процесса мультиферментным комплексом (**синтаза жирных кислот - пальмитатсинтаза**).

Количество циклов зависит от длины углеводородного радикала. В первом цикле синтезируется 4-х углеродный фрагмент, каждый последующий удлиняет радикал на 2 углерода. Первой жирной кислотой синтезируется пальмитиновая (7 циклов), остальные - добавлением циклов, например, стеариновая синтезируется в 8 циклов и т. д.

Синтез **полузаменимых** жирных кислот в организме человека происходит при участии ферментов **десатураз**, образующие двойные связи в углеводородном радикале.



Синтез полузаменимых полиненасыщенных жирных кислот:



Десатуразы способны синтезировать двойные связи в положении **9**, начиная от метильного конца, но не в положении **3** и **6**. Поэтому **омега-3** и **омега-6** должны поступать с пищей или в виде пищевых добавок.



Биологическая роль полиненасыщенных жирных кислот.

Полиненасыщенные жирные кислоты $\omega - 3$ и $\omega - 6$ (витамин F):

- Не синтезируются в организме, являются эссенциальными.
(главным источником ω -6 жир. к-т служат свинина и растительные масла (кукурузное, подсолнечное, соевое масло), содержащие большую долю линолевой кислоты, ω -3 жирн. ки-ты содержатся в льняном, ореховом масле, жирной рыбе).

Эйкозаноиды - окисленные производные полиненасыщенных 20-ти углеродных жирных кислот («eicosa» по-древнегречески означает «двадцать»).

Эйкозаноиды участвуют во многих процессах:

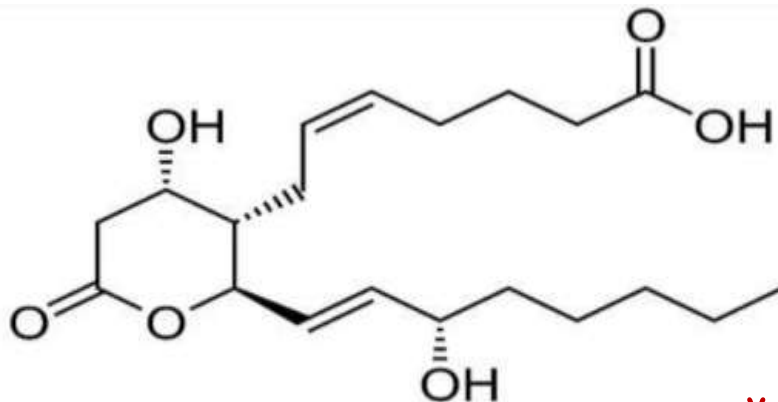
- влияют на артериальное давление, состояние бронхов, кишечника, матки;
- регулируют секрецию воды и натрия почками;
- влияют на свертываемость крови и образование тромбов;
- ответственны за воспалительные и аллергические реакции организма.



Арахидоновая кислота (ω -6) и эйкозапентаеновая кислота (ω -3) образуют эйкозаноиды, под действием фермента циклооксигеназы – простаноиды (PG), простациклины (PGI) и тромбоксаны (TX), а ферментов липоксигеназ – лейкотриены (LT).

Эйкозаноиды:

тромбоксан
стимулируют
агрегацию
тромбоцитов



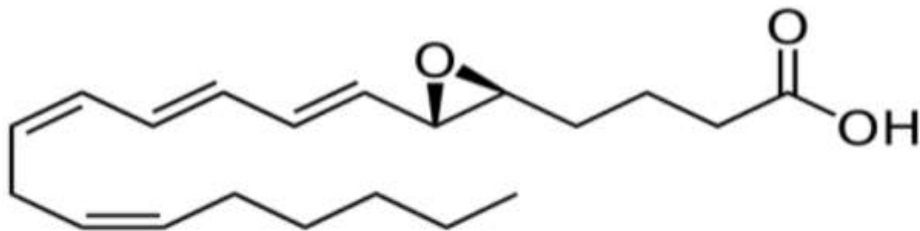
простациклин

ингибирует
агрегацию
тромбоцитов



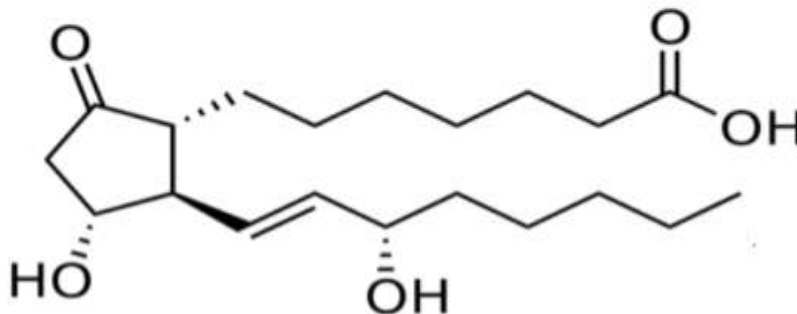
лейкотриен

участвуют в патогенезе бронхиальной
астмы.



простагландин

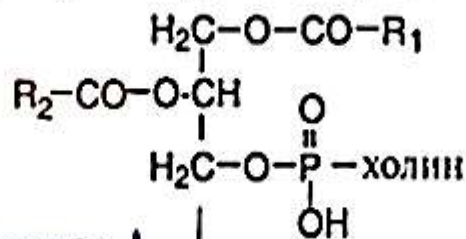
самые активные
универсальные биогенные
вещества в организме
человека с чрезвычайно
широким спектром
физиологических эффектов



Синтез эйкозаноидов:

Простагландины (PG) - находятся практически во всех тканях и органах, липидные медиаторы, которые воздействуют на тромбоциты, эндотелии, тучные клетки и другие клетки и органы.

Жирные кислоты в составе триглицеридов пищи
Арахидоновая кислота в составе
в фосфолипидов мембран (R_2COOH)



Фосфолипаза A_2



Липокортины ← Глюкокортикоиды

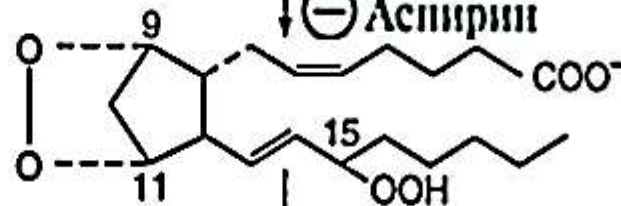
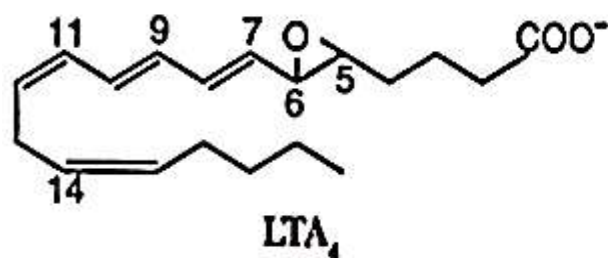


Арахидоновая кислота

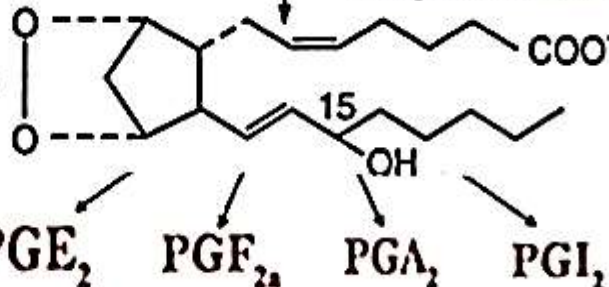
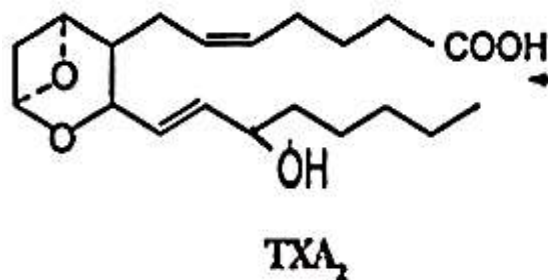
Липоксигеназа

Циклооксигеназа

\ominus Аспирин



Пероксидаза



PGE_2

$PGF_{2\alpha}$

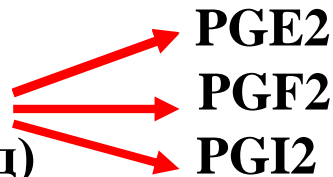
PGA_2

PGI_2

Синтез простагландинов семейства 1, 2 и 3 из разных ω -жирных кислот:

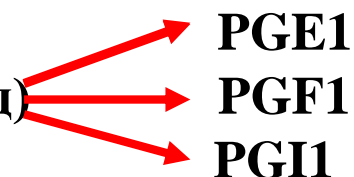
Арахидоновая к-та

($C_{19}H_{31}COOH$
20:4 $\Delta 5, 8, 11, 14$; $\omega 6$ -ряд)



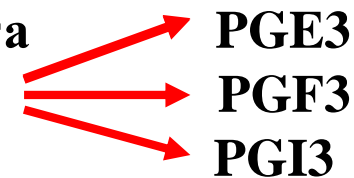
Эйкозатриеновая к-та

(20:3; $\Delta 8, 11, 14$; $\omega 6$ ряд)



Эйкозапентаеновая к-та

(20:5; $\Delta 5, 8, 11, 14, 17$;
 $\omega 3$ ряд)



В соответствии с количеством двойных связей исходной жирн. к-ты образуются классы эйкозаноидов (простагландины и тромбоксаны, им присваиваются индексы):

из эйкозотриеновой кислоты (C20:3)

(синтезируется из линоленовой C18:3) – 1-ая группа, тромбоксанам присваивается индекс 1, лейкотриенам – индекс 3: PgE_1 , PgI_1 , TxA_1 , LtA_3 ;

из арахидоновой кислоты (C20:4) – 2-ая группа, по тому же принципу: PgE_2 , PgI_2 , TxA_2 , LtA_4 ;

из тимнодоновой кислоты (C20:5) – третья: PgE_3 , PgI_3 , TxA_3 , LtA_5 .

Интересно, что PgE_1 ингибирует *аденилатциклазу* в жировой ткани и препятствует *липолизу*, также он участвует в *патогенезе бронхоспазма*.

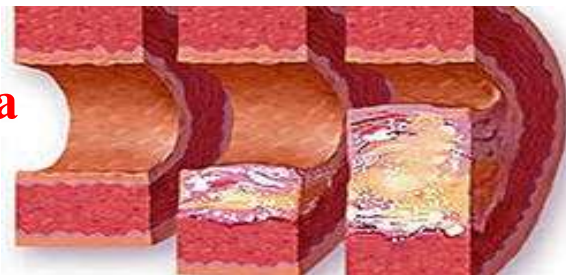
Семейство кислот $\omega 6$ дает простагландины класса 1 и 2, а $\omega 3$ - семейство образует третий класс. В ряду простаглицлинов от PgI_1 до PgI_3 возрастает антиагрегационная активность, в ряду Tx_1 до Tx_3 снижается агрегационная активность. Отсюда $\omega 3$ ЖК дают *кроворазжижающий и антитромбический эффект*.

Биологическая роль полиненасыщенных жирных кислот:

- Участвуют в формировании мембран клеток органов и тканей, особенно головного мозга, зрительного анализатора.
- Борются с атеросклерозом, снижают синтез триацилглицеридов (ТГ), липопротеинов очень низкой и низкой плотности (ЛПОНП и ЛПНП) (переносчики ТГ и холестерин в крови).
- Расширяют мелкие сосуды и улучшают кровоснабжение тканей, снижают повышенное артериальное давление.
- Ослабляют возрастное ухудшение памяти, снижают риск развития болезни Альцгеймера.

В 95—97% случаев причиной развития ишемической болезни сердца (стенокардия, инфаркт, инсульт) становится атеросклероз.

Склерозированная аорта

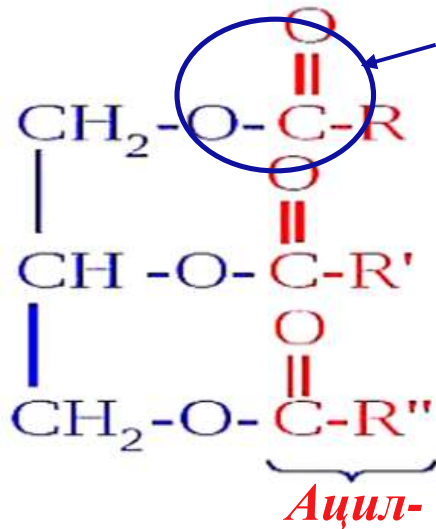


Полиненасыщенные жирные кислоты в составе ЛПВП снижают образование атеросклеротических бляшек.



□ Простые липиды:

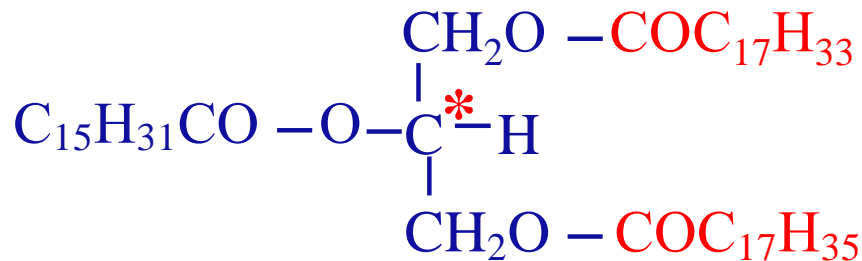
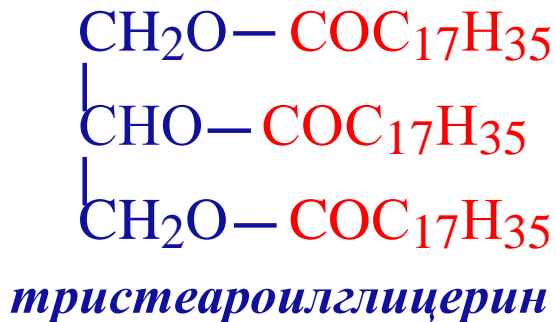
1) Жиры (триацилглицериды) - сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот.



Сложно-эфирная связь

Общая формула жиров

R, R', R''- радикалы жирных кислот



*1-олеоил-2-пальмитоил-
3-стеароилглицерин*

Триаилглицериды называют производные глицерина, в которых атомы водорода замещены на ацильные радикалы жирных кислот. **Радикалы перечисляют в алфавитном порядке с указанием их положения.**

Триацилглицериды (жиры):

Животные жиры –

природные жиры, полученные из жировой или костной тканей, а также молока и яиц млекопитающих, птиц или рыб. При температуре около $\sim 22-25^{\circ}\text{C}$ находятся в застывшей, твердой форме (исключение – рыбий жир).



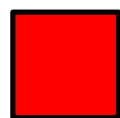
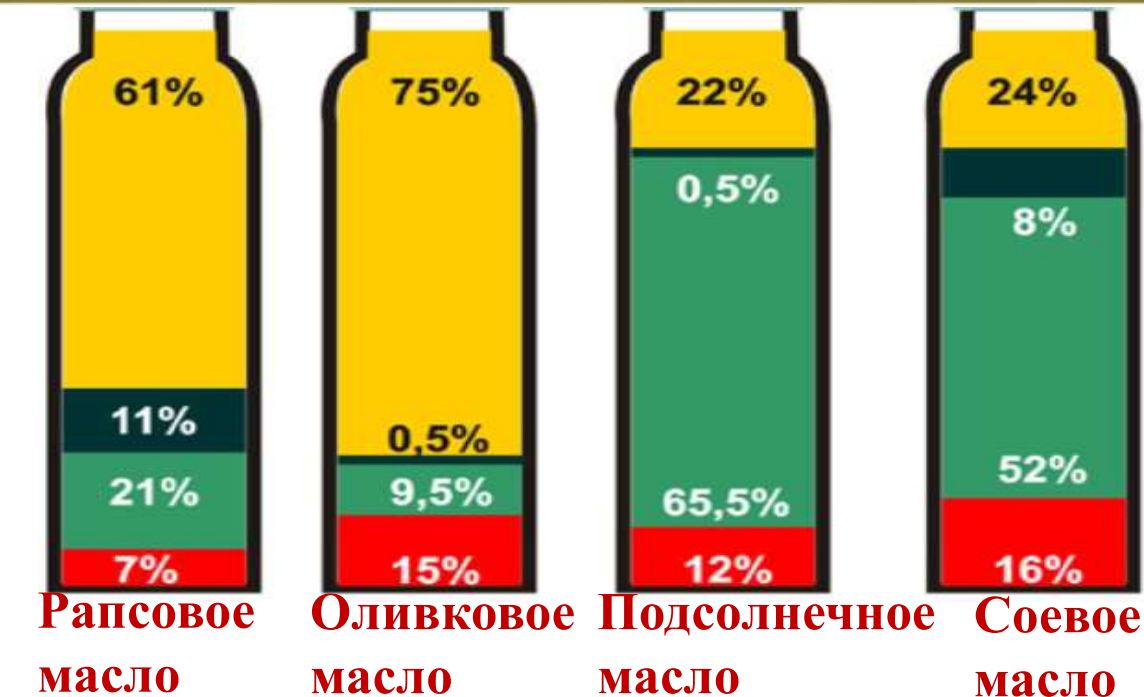
Растительные жиры –

продукты, полученные из растительного сырья (семян или плодов масличных культур), например, подсолнечное, льняное, оливковое, пальмовое масло. При комнатной температуре ($\sim 22-25^{\circ}\text{C}$) имеют жидкую консистенцию, (исключение – пальмовое масло).



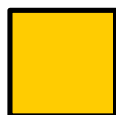
Триацилглицериды (жиры):

СРАВНЕНИЕ ЖИРОВ И МАСЕЛ ПО СОСТАВУ ЖИРНЫХ КИСЛОТ (%):



Насыщенные жирные кислоты

Ненасыщенные жирные кислоты:



(в основном олеиновая кислота, ω -9)



(в основном α -линоленовая кислота, ω -3)



(в основном линолевая кислота, ω -6)



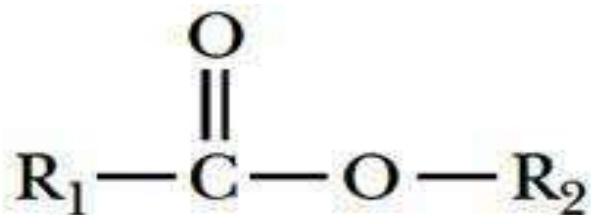
Триацилглицериды (жиры):

- ❖ Содержатся и образуют резерв липидов в цитоплазме практически всех клеток (в основном в жировой ткани и печени), который при необходимости (например, голодание) может быть использован.
- ❖ Образуют теплоизоляционный слой под кожей, который препятствует переохлаждению и перегреванию.
- ❖ **Бурый жир** у младенцев при гидролизе выделяет большое количество тепла.
- ❖ **Жировая ткань** защищает сосуды и мышцы от травм. Прослойки жировой ткани вокруг органов улучшают их фиксацию и амортизацию при беге и ходьбе.



Простые липиды (продолжение):

2) Воски - сложные эфиры высших жирных кислот (как правило насыщенных) и высших одно- или двухатомных спиртов с 12 и более атомами углерода в молекуле (цетилового, церилового, мелиссилового, мирицилового и др.).



Общая формула воска

Природные воски обычно представляют смесь из некоторого количества свободных жирных кислот и спиртов, углеводов, сложных или простых эфиров жирных спиртов, красящих и душистых веществ.



Все виды восков используют для сходных целей – для изготовления свечей, цветных карандашей, копировальной бумаги, полировальных составов, косметических средств, кондитерских изделий, жевательной резинки, литья, эмульсий, составов для запечатывания и выделки кож, для придания материалам водоотталкивающих свойств.

Примеры:

1) Пчелиный воск - мирициловый эфир пальмитиновой кислоты и цериловые эфиры церотиновой кислоты; содержит $\approx 50\%$ неомыляемых веществ, в том числе спиртов и углеводов.



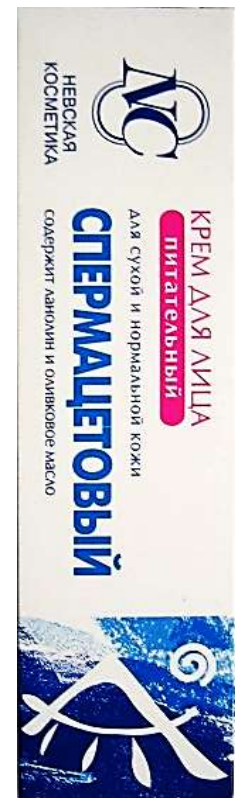
2) Ланолин (животный воск) - жирный воск, содержащий свободный холестерин, ланостерин и родственные им стерины, а также их эфиры с жирными кислотами. вырабатывается кожными железами овец, применяется в косметологии, медицине, пищевой промышленности. Ланолин легко образует эмульсии, что делает его очень ценным компонентом для приготовления мазей, кремов и косметики.



Воски:

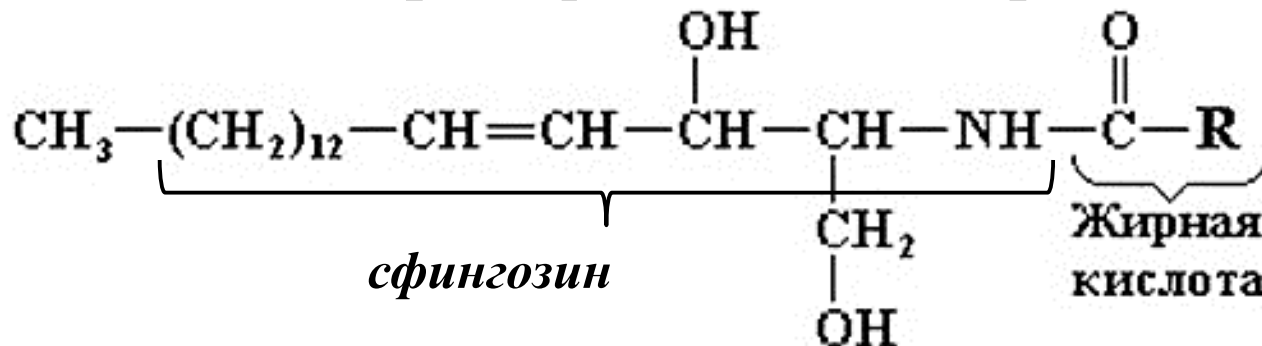
3) **Спермацет** - состоит из цетилпальмитата и свободного цетилового спирта; создается в спермацетовом органе внутри головы кита, обладает регенерирующим, противовоспалительным действием. Он слишком мягок, но может использоваться для свечей, мазей и кремов. Из него получают цетиловый спирт для производства синтетических детергентов.

4) **Стоматологические воски для моделирования протезов** – это смесь натуральных (парафин, пчелиный, карнаубский, спермацетовый, церезин) и синтетических восков, а также природных полимеров (даммаровой смолы) с добавлением масел и жиров.



Простые липиды (продолжение):

3) Церамиды – важный липид рогового слоя кожи, состоящих из спирта сфингозина и жирной кислоты.



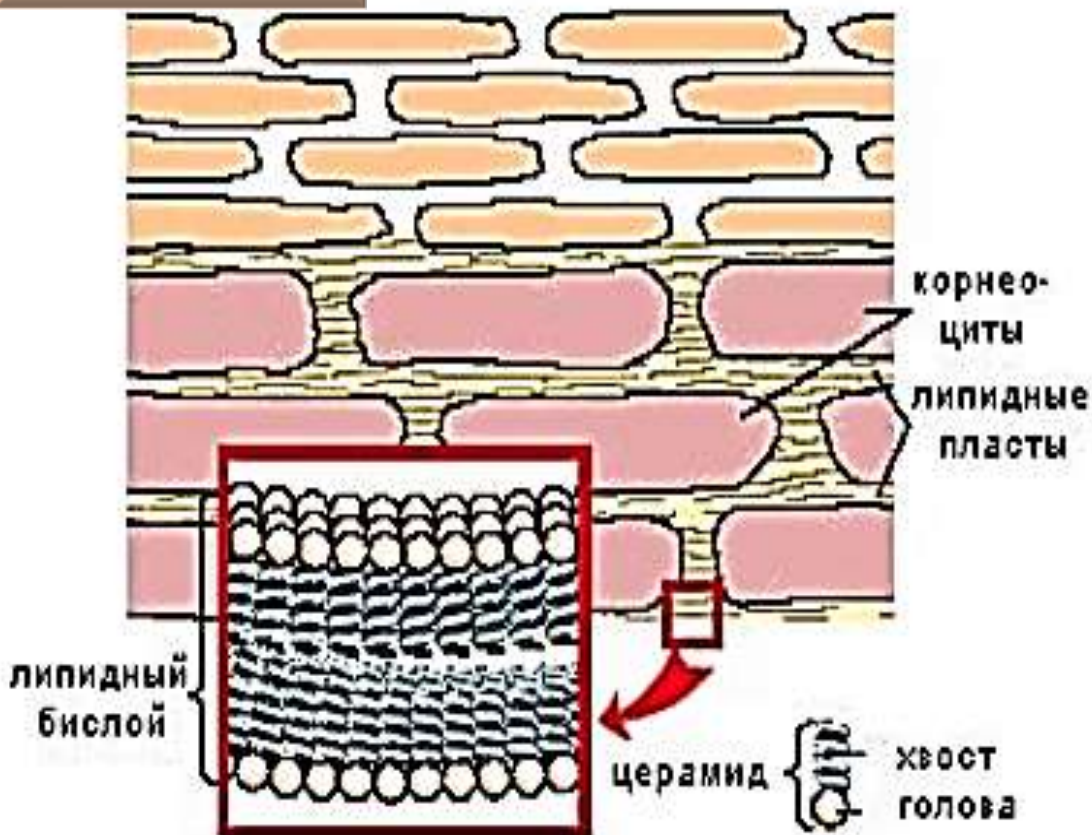
Церамиды – главный продукт метаболизма сфинголипидов и жизненно важный компонент плазматических мембран эукариотических клеток, присутствуют во всех тканях млекопитающих, являются одним из основных классов липидов рогового слоя.

Биологическая роль:

- ✓ являются липидным компонентом клеточных мембран;
- ✓ участвует в качестве молекулы-предшественника в синтезе сфингомиелина;
- ✓ участвуют в таких клеточных процессах, как клеточная дифференцировка, клеточная пролиферация и апоптоз.

Церамиды:

Биологическая роль:



- ✓ Выполняют функцию защитного барьера кожи, способствуют удержанию влаги.
- ✓ Восстанавливают поверхностный слой, уменьшают потерю воды и улучшают упругость кожи.
- ✓ Недостаток церамидов приводит к раздражению и сухости кожи.

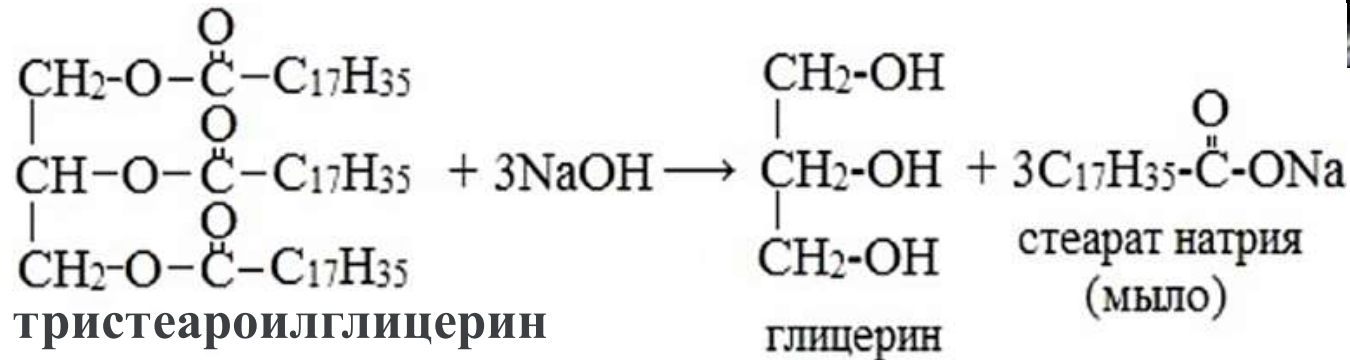
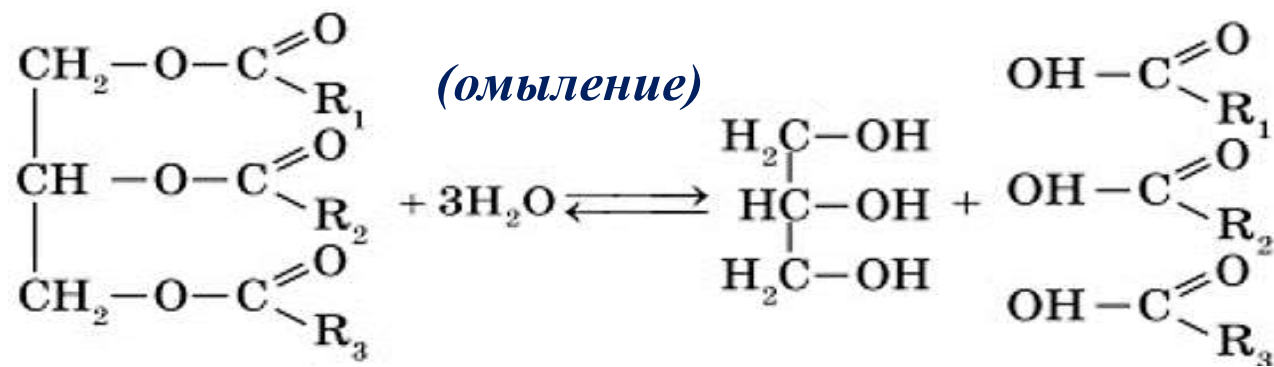
Применение – используют в косметологии для изготовления мазей и кремов.



- ✓ Практически все церамиды, используемые в косметике, синтетические. Природные церамиды в растениях присутствуют в очень низких концентрациях, поэтому такое сырье дорогостоящее.

Химические свойства жиров:

1. Жиры вступают в реакцию омыления (гидролиза), в результате которой из триглицеридов образуются глицерин и жирные кислоты. При щелочном гидролизе образуются мыла.



Для производства кускового мыла используют **гидроксид натрия**, для жидкого мыла - **гидроксид калия**.

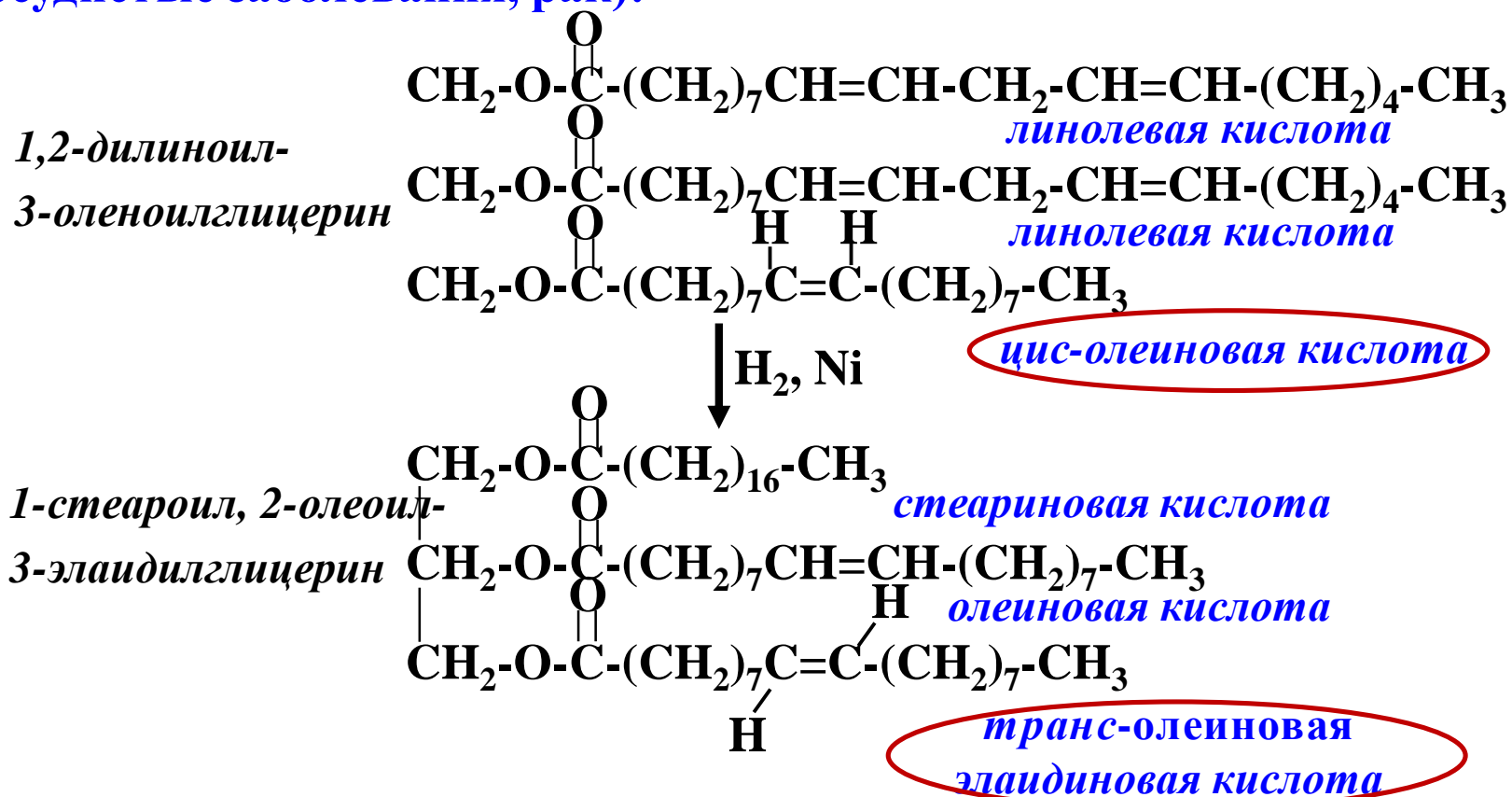


Химические свойства жиров:

2. Превращение жидких растительных масел в твердый маргарин происходит путем насыщения двойных связей (гидрогенизацией).

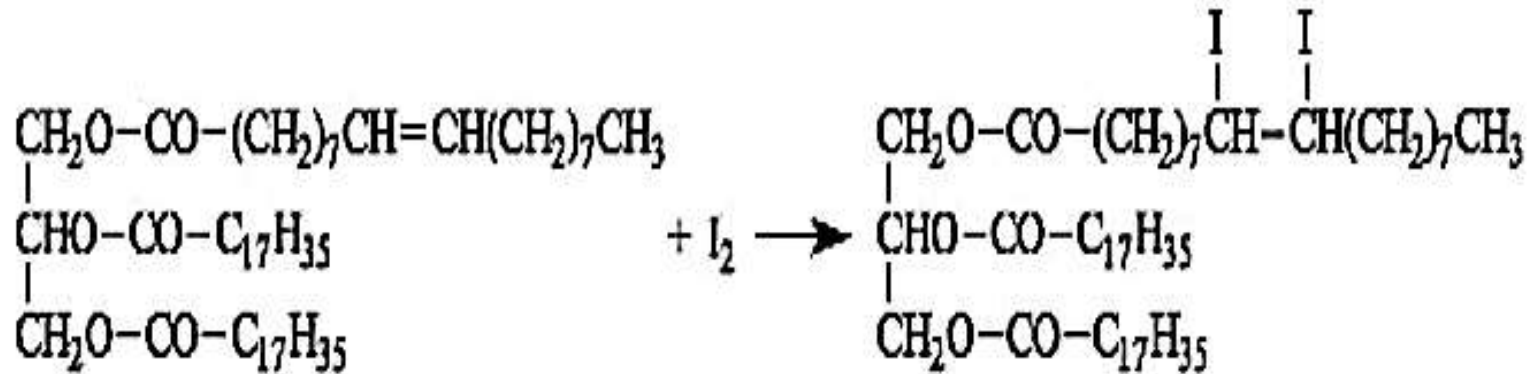
В ходе процесса возможна изомеризация двойных связей.

Употребление *транс-изомеров* (трансжиров) в больших количествах приводит к возрастанию риска различных патологий (диабет, сердечно-сосудистые заболевания, рак)!



Химические свойства жиров:

3. Присоединяют по двойным связям водород, галогены и галогеноводороды.



1-олеoil- дистеарoilглицерин

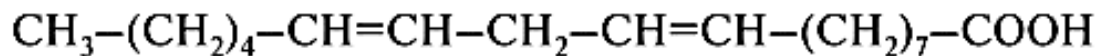
Йодное число - мера ненасыщенности ТГ, оно соответствует числу граммов йода, которое может присоединиться к 100 г вещества. У **1-олеoil- дистеарoilглицерина** = 30.



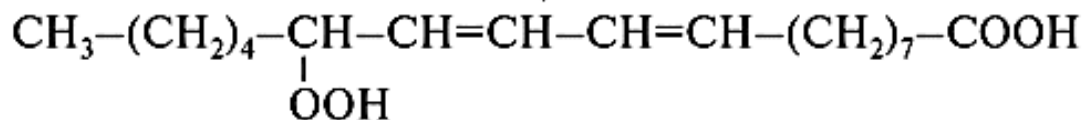
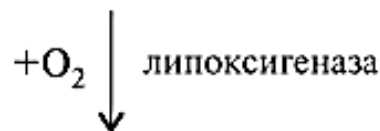
Химические свойства жиров:

4. «Прогокание» жиров, особенно на свету при свободном доступе O_2 воздуха, жиры приобретают неприятный вкус. Первая стадия - образование перекисных радикалов при атаке молекулярным O_2 углеводородных остатков как насыщенных, так и ненасыщенных жирных кислот, образующими свободные радикалы (пероксиды). Перекисные радикалы начинают неразветвленные и разветвленные цепные реакции, а также распадаются с образованием ряда вторичных производных - гидроксикислот, эпоксидов, кетонов и альдегидов.

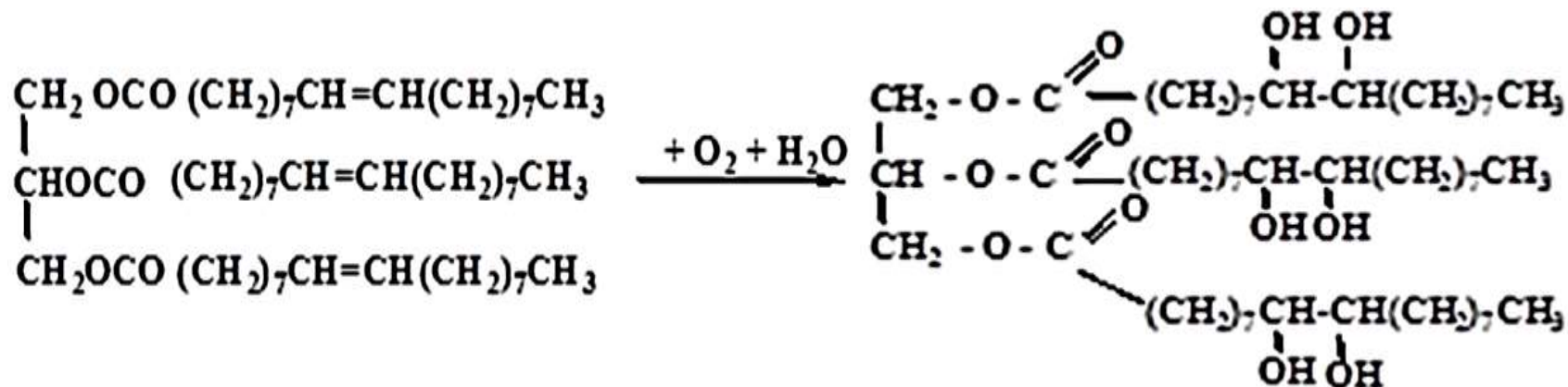
Последние и вызывают изменение вкуса и запаха жира.



Линолевая кислота



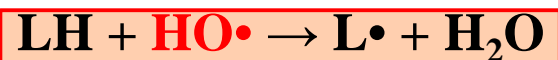
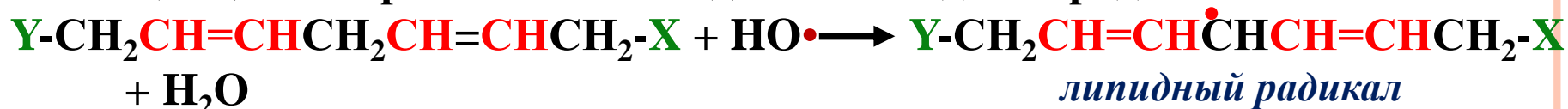
Гидропероксид линолевой кислоты



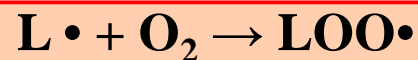
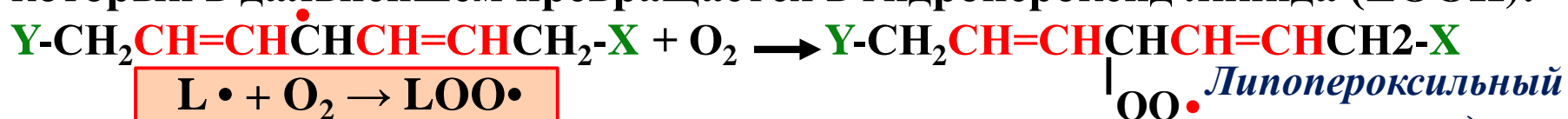
Химические свойства жиров (окислительная деградация липидов под действием свободных радикалов):

Перекисное окисление ненасыщенных жирных кислот липидов клеточных мембран (ПОЛ), стадии:

1. инициация – образование свободного липидного радикала:



2. продолжение – образование липопероксильного радикала (LOO•), который в дальнейшем превращается в гидропероксид липида (LOOH):

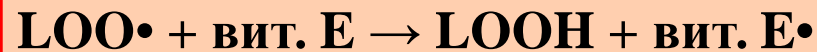


сопровождается возникновением липидного радикала, цепь растет;

2.1 разветвление - разложение гидропероксида липида с увеличением количества свободных радикалов:



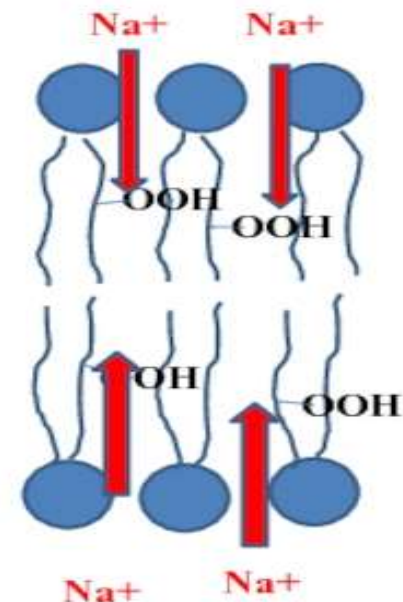
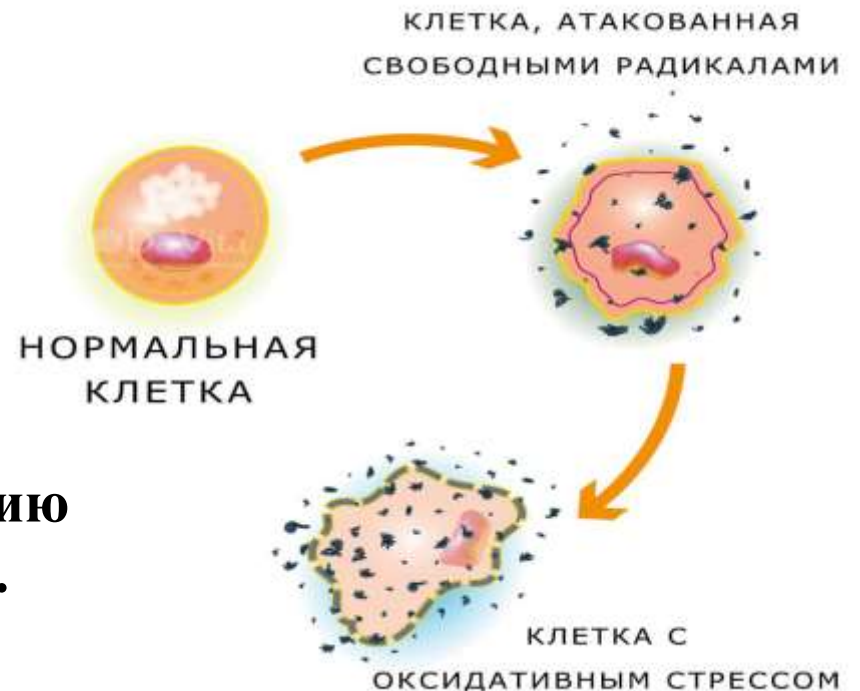
3. обрыв цепи – взаимодействие радикалов между собой или с антиоксидантами (например, витамином Е, аскорбиновой кислотой, ликопином, β-каротином).



Повреждение клеток в результате развития ПОЛ:

❖ В результате появления в гидрофобном слое мембран гидрофильных зон за счет образования гидропероксидов жирных кислот в клетки могут проникнуть молекулы H_2O , ионов Na^+ , Ca^{2+} , что приводит к набуханию клеток, органелл и их нарушению.

❖ Активация реакций ПОЛ характерна для многих заболеваний, таких как дистрофия мышц (болезнь Дюшеннна), болезни Паркинсона. При атеросклерозе и развитие опухолей ПОЛ нарушает нервные клетки мозга.



Антиоксиданты – любые соединения, в том числе образующиеся в организме, которые могут нейтрализовать окислительное действие свободных радикалов и других веществ, таким образом ингибируя перекисное окисление.

Самыми активными борцами со свободными радикалами считаются:

- **витамины А, С и Е**, некоторые исследователи причисляют к ним и витамины группы В;
- **ненасыщенные жирные кислоты ω -3 и -6;**
- **ферменты супероксиддисмутаза, каталаза, глутатионпероксидаза;**
- **ресвератрол** – производное транс-стильбена, **полифенол**, синтезируется некоторыми растениями в качестве защитной реакции против паразитов;
- **коэнзим Q10;**
- **экстракты зеленого чая, сосновой коры;**
- **молочная сыворотка.**



Биологическое значение жиров:

1. Энергетическая.

Суточная потребность взрослого человека в зависимости от массы тела и физической активности примерно 100-105 г жиров. Один грамм жира при окислении дает энергии 38,9 кДж (9,3 ккал). У человека с массой тела 70 кг в норме содержится до 10 кг жиров. Жировое депо – клетки жировой ткани (адипациты). Количество адипацитов увеличивается в среднем до 20 лет, потом остается постоянным даже при значительном похудании.

Список продуктов, содержащих большое количество жира:

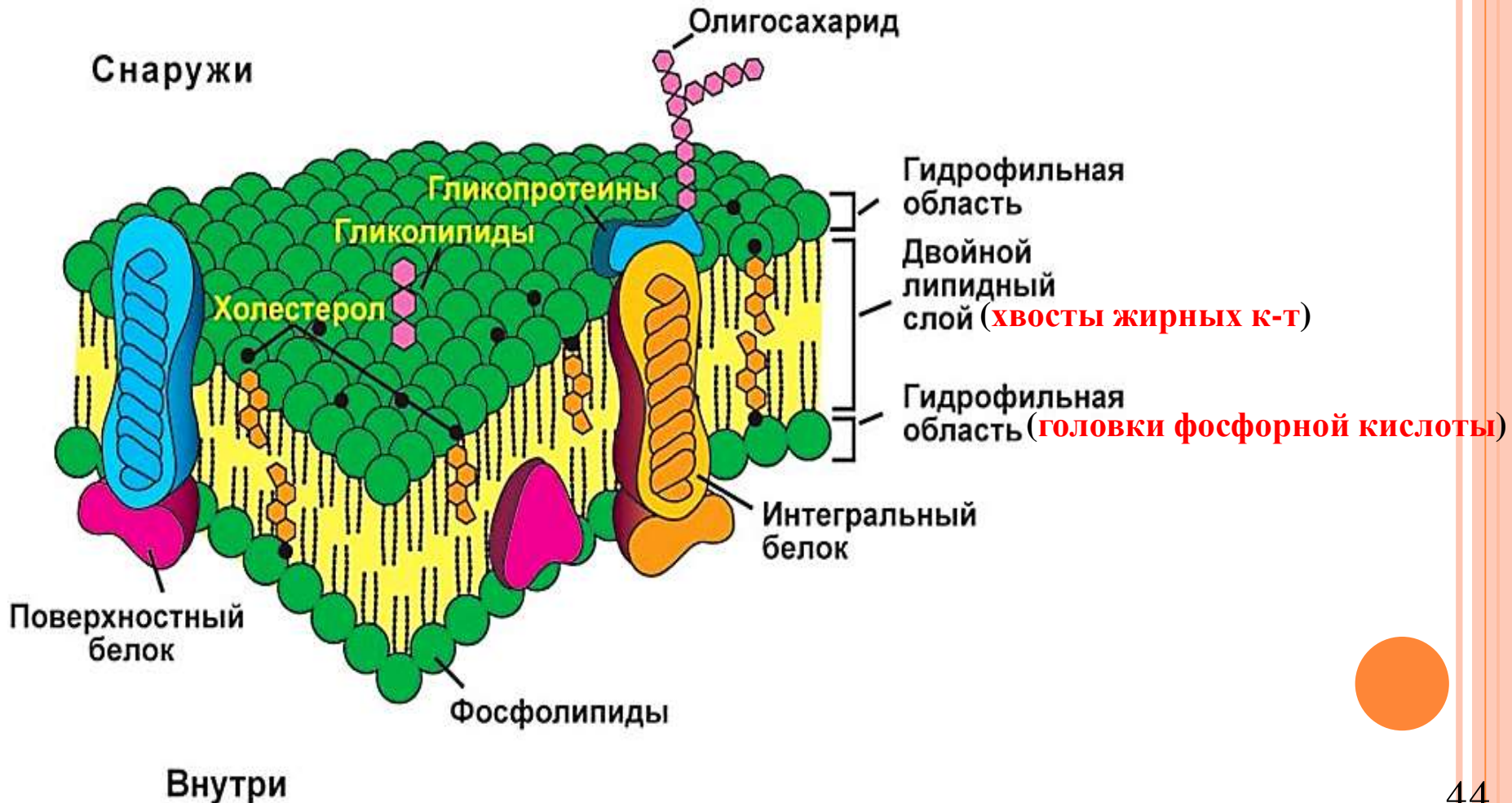
1. Масла сливочное, спред, растительное, маргарин, сало свиное - **80%**.
2. Орехи (грецкие, арахис, миндаль, фундук) - **40%-80%**.
3. Семечки подсолнечника - **40%**.
4. Сыр, жирная сметана - более **20%**.
5. мясо свинины, утки, гуся, копчёная колбаса, булки со сгущенкой или кремом, шоколад, халва - **20%**.
6. Жирный творог - от **10%**.
7. Сливки, мороженое сливочное - **от 10% - 19%**.
8. Баранина, говядина, курица (голень, окорок), яйца, нежирная колбаса - **от 10% до 19%**.
9. Семга, сельдь, скумбрия, икра - **от 10% до 19%**.
10. Авокадо (фрукт) - **от 10%**.



Биологическое значение жиров (продолжение):

2. Пластическая.

Фосфолипиды благодаря амфифильным свойствам являются основным компонентом клеточных мембран. Холестерин обеспечивает устойчивость клеточных мембран.



Биологическое значение жиров (продолжение):

3. Сигнальная, участвуют в передаче нервного импульса.

Вторичные посредники **инозитол-1,4,5-трифосфат** и **диацилглицерин** образуется в результате гидролитического расщепления **фосфатидилинозитолдифосфата** фосфолипазой C в результате передаче гормонального сигнала адреналина (α -рецепторы), ангиотензина II и др.).

4. Защитная.

- Жиры защищают внутренние органы от механических повреждений.
- Производные полиненасыщенных жирн. кислот **эйкозаноиды** являются медиаторами воспалительных и аллергических реакций. Выделяют три основные группы эйкозаноидов: простагландины, тромбоксаны, лейкотриены

5. Теплоизоляционная.

Жиры являются хорошим проводниками тепла, способствуют поддержанию постоянной температуры тела независимо от изменения температуры внешней среды.



Продукты, богатые жирами:

❖ *Сливочное масло*

- Представляет тонкую эмульсию молочного жира с 15 - 20 % воды,
- Калорийность 7,29 ккал/г
- Содержит большой процент насыщенных жирных кислот с короткой длиной углеродной цепи.
- Содержит до 5 % полиненасыщенных жирных кислот
- В 100 г сливочного масла содержится 190 - 310 мг **холестерина**.
- Богато витамином А, количество которого значительно повышается в летний период (12 - 35 МЕ в 1 г).
- Быстро переваривается под действием липаз пищеварительного тракта.



Продукты, богатые жирами:

❖ *Свиной жир*

Содержит:

- 50 - 52 % олеиновой кислоты;
- до 9 % полиненасыщенных жирных кислот, включая арахидоновую;
- холестерина - в пределах 50-80 мг в 100 г.



Продукты, богатые жирами:

❖ *Говяжье сало (твердый жир)*

Содержит:

- до 50 % насыщенных жирных кислот (преимущественно стеариновой и пальмитиновой);
- около 45 % олеиновой кислоты;
- 2-5 % линолевой кислоты;
- холестерин (до 120 мг в 100 г продукта);
- незначительное количество витамина А и каротина (провитамин А).



Продукты, богатые жирами:

❖ *Подсолнечное масло*

Одно из самых богатых ненасыщенными кислотами:

- арахидовая~1%,
- олеиновая ~ 24—40%,
- линолевая ~ 46—62%,
- А также много витаминов А, D, Е. (Витамина Е в 12 раз больше, чем в оливковом).

Нерафинированное подсолнечное масло богато биологически активными веществами. **Но на нем не рекомендуется жарить**, поскольку все полезные вещества при сильном нагреве разрушаются.

Используйте это душистое масло для заправки салатов – это идеальный вариант.



Получение и очистка растительного масла:

1. Прессование (механический отжим масла из предварительно измельченного масличного сырья на специальных прессах):

- ❑ **Горячее.** Семена сначала увлажняют, затем нагревают, далее прессуют при небольшом давлении, оставшаяся масса высушивается при 120°C и подвергается окончательному прессованию при более высоком давлении. В жмыхе содержание масла снижается до 6%.

Преимущества:

- выход масла на 10-15% больше, чем при холодном отжиме;
- длительный срок хранения, отсутствие осадка;
- масло обладает высокими ароматическими и вкусовыми качествами (вкус поджаренных семечек).

- ❑ **Холодное.** Получают при помощи измельчения и прессования при низких температурах.

При этом:

- небольшой выход готового продукта (около 30% от общей массы сырья);
- содержит наибольшее количество полезных компонентов;
- не рекомендуется использовать для жарки (пенится и дымится);
- не обладает длительным сроком хранения (мутнеет, прогоркает).

2. Экстракция (извлечение масла из сырья при помощи органических растворителей) - более экономичный, так как позволяет максимально извлечь масло.



Продукты, богатые жирами:

❖ *Оливковое (прованское) масло.*

Содержит:

- Олеиновой кислоты (около 80%);
- Мало полиненасыщенных кислот линолевой кислоты (около 7%);
- Содержит полифенолы- антиоксиданты.
- **На нем можно жарить.**



Продукты, богатые жирами:



❖ *Облепиховое масло*

Содержит:

каротин, витамины Е и А, линолевая кислота.

Его применяют при лечении:

- ожогов;
- лучевых повреждений кожи;
- пролежней;
- фурункулов;
- язв.



Продукты, богатые жирами:



❖ *Льняное масло*

- Содержит >70% ненасыщенных кислот, много витаминов А и Е и других полезных для человека соединений.
- Оно предотвращает развитие ишемической болезни сердца, диабета.
- Применяют для лечения язвы, изжоги, запоров, очищения организма.

Жарить на нем не рекомендуется.



Продукты, богатые жирами:

❖ ***Рыбий жир*** - это маслянистая жидкость, получаемая из печени тресковых рыб.

В его состав входят три основных компонента:

- витамин А,
- витамин Д
- жирные кислоты омега-3



Польза рыбьего жира

1. Снижает уровень триглицеридов в крови, тем самым существенно снижает риск сердечно-сосудистых заболеваний.
2. Очень благоприятно воздействует на кожу.
3. Предотвращает развитие депрессии.
4. Тормозит развитие раковых опухолей.
5. Курильщикам помогает защитить легкие от дыхательной недостаточности.
6. Замедляет воспалительные процессы.
7. Снижает кровяное давление, нормализует сердечный ритм.



Продукты, богатые жирами:

❖ ***Пальмовое масло*** производится из гвинейской масличной пальмы, произрастающей на западном побережье Африки.

Это единственное твердое масло растительного происхождения, близкое по составу к животному жиру. $T_{пл.} 33-39\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Содержит нас. жира 48% мононенас. 44%, полиненас. 9%.

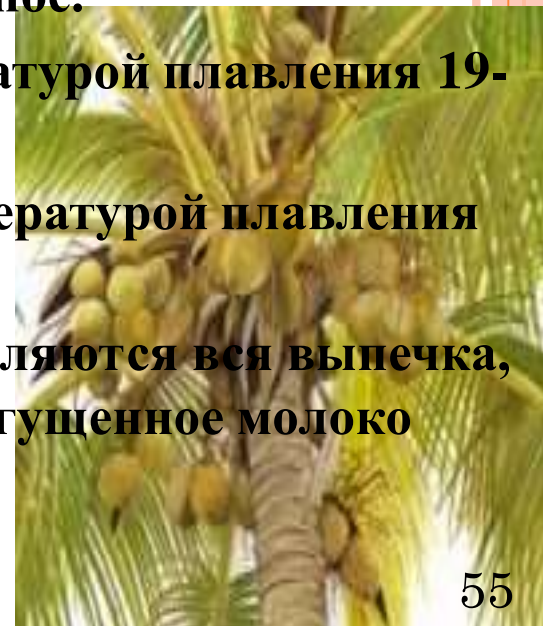
Оно используется при производстве маргарина и разрыхлителя для теста, а также других продуктов, и служит для улучшения их товарного вида, а также увеличения сроков годности.

Основная масса «быстрых» продуктов питания (фастфуд) работает с купажами (смесями) масел, большую долю в которых занимает именно пальмовое. В очищенном виде масло похоже на сливочное.

Олеин — жидкая фракция пальмового масла с температурой плавления $19-24\text{ }^{\circ}\text{C}$. —полезная.

Стеарин — твердая фракция пальмового масла с температурой плавления $47-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ —вредная.

Самыми большими источниками пальмового масла являются вся выпечка, жареные продукты из фаст-фуда, а также мороженое, сгущенное молоко конфеты и др. продукты.



Чем плохо пальмовое масло?

- **Самое страшное, что в погоне за прибылью используют непригодное для еды – техническое, с низкой температурой плавления.**
- **Попадая в наш желудок с другими компонентами, твердое пальмовое масло остаётся пластичной липкой массой, прилипая к поверхности органов пищеварительного тракта.**
- **Пальмовое масло плохо усваивается детским организмом. Пальмитиновая кислота образует нерастворимые соединения с кальцием. Если в просвете кишечника скапливается много нерастворимых соединений, стул ребенка становится плотным, задерживается процесс пищеварения, что приводит к частым срыгиваниям и запорам.**



Транс жиры способствуют развитию:

- атеросклероза,
- ожирения,
- сахарного диабета,
- раку молочной железы,
- отрицательно влияют на иммунитет,
- снижают количество тестостерона у мужчин.

Продукция	Содержание транс жиров:
Молочный жир	2,3 – 5,6%
Мягкие маргарины	0,1 – 17%
Маргарины для выпечки	20 – 40%
Кулинарные жиры	18 – 46%
Спреды	1,5 – 6%



Продукты, богатые жирами:

❖ Спред - смесь натуральных молочных жиров и растительных масел.

- В состав спреда входят также пищевые и вкусо-ароматических добавки.
- Имеет легко намазываемую консистенцию.
- Может быть растительно-сливочным, растительно-жировым (маргарин).
- Содержат полезные добавки, и витамины.
- У них меньше жирность, они легче усваиваются.
- В них нет или почти нет холестерина.
- Содержат полиненасыщенные жирные кислоты.



Выводы:

- ❑ Жиры играют важную роль в организме.
- ❑ Жиры это ещё одна важная составляющая нашего питания.
- ❑ Правильное потребление жиров приводит к общему снижению риска смертности от всех причин, в том числе от инсульта.
- ❑ Диеты с ненасыщенными жирами приводят к значительному снижению уровня сахара в крови, триглицеридов и артериального давления по сравнению с диетами с высоким содержанием углеводов.
- ❑ Ненасыщенные жиры усиливают чувство сытости, что приводит к снижению потребления калорий.

Литература:

Основная литература:

- **Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов :** учебник для студентов вузов / ред. Ю. А. Ершов. - М. : Высшая школа, 2002, 2009. - 559 с.
- **Химия [Электронный ресурс] :** учебник / Пузаков С.А. - 2-е изд., испр. и доп. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2006. - <http://www.rosmedlib.ru/book/ISBN5970401986.html>
- **Попков, В. А. Общая химия [Электронный ресурс] :** гриф УМО по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России. / Попков В.А. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2010. - Б. ц.— Режим доступа: <http://www.rosmedlib.ru/book/ISBN9785970415702.html>
- **Биоорганическая химия :** учебник для студентов медицинских вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, С. Э. Зурабян. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010. - 416 с. : ил.

Дополнительная литература:

- **Общая химия :** учебник для студентов медицинских вузов / В. А. Попков, С. А. Пузаков. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2009. - 976 с.
- **Органическая химия с основами биохимии [Электронный ресурс] :** учебное пособие / М. Ф. Некрасова, Т. И. Вострикова, Н. Е. Ким [и др.]. - Новосибирск : Сибмедиздат НГМУ, 2014. - 232 с.

Спасибо за внимание!

