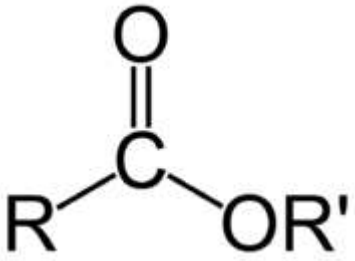
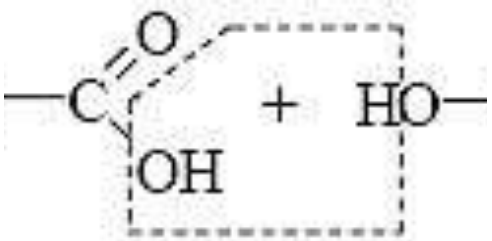
LIPIDY

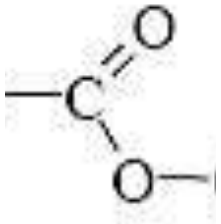
TŁUSZCZOWCE

Lipidy - budowa



- Estry alkoholi i kwasów tłuszczowych

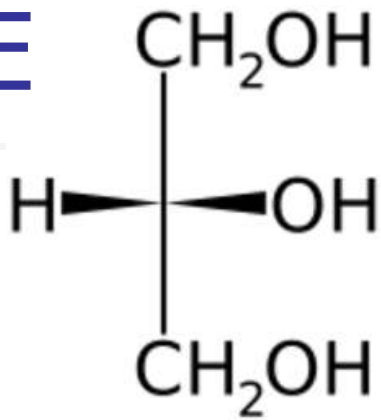




LIPIDY

1. Proste (tłuszcze)
    1. Tłuszcze właściwe
    2. Woski
2. Złożone
    1. Fosfolipidy
    2. Glikolipidy

1.1. TŁUSZCZE WŁAŚCIWE

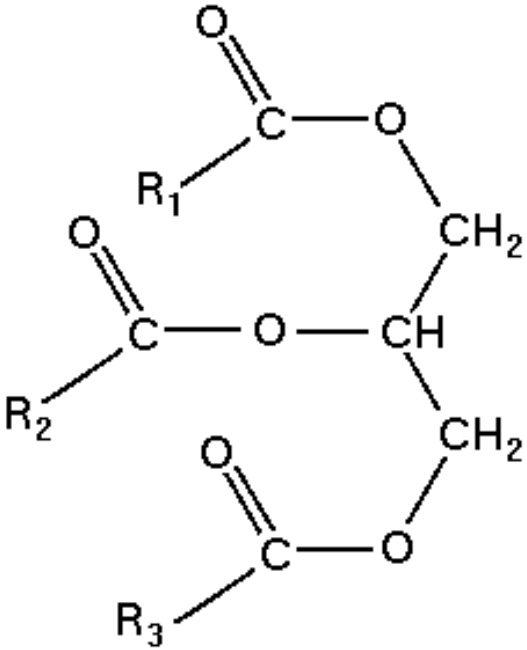


- Estry trihydroksypropanolu (glicerolu) i kwasów tłuszczowych (glicerydy)

Monoacyloglicerole MAG

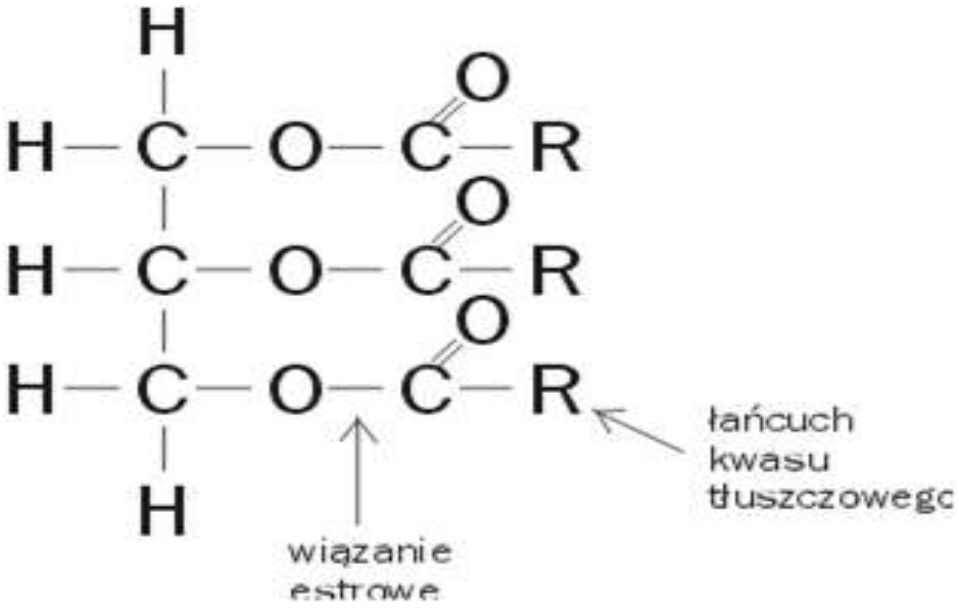
Diacyloglicerole DAG

Triacyloglicerole TAG



Tłuszcze

- Roślinne (olej)
- Zwierzęce (łój wołowy i barani, słonina)



Właściwości tłuszczów

- Nierozpuszczalne w wodzie
- Rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych (chloroform, eter dietylowy, benzen)
- Konsystencja w temperaturze pokojowej:
  - Tłuszcze roślinne – płynna
  - Tłuszcze zwierzęce - stała

Rola tłuszczów

- Materiał zapasowy, budulcowy i energetyczny
- Osłona mechaniczna narządów
- Hormony, witaminy
- Nadają produktom spożywczym i kosmetycznym pożądaną konsystencję, smak, zapach czasem barwę

Kwasy tłuszczowe (KT)

- Długie nierozgałęzione łańcuchy węglowodorowe z jedną grupą karboksylową
- 12-24 atomów węgla
- Krótszy łańcuch – niższa temperatura topnienia i większa (ewentualna) rozpuszczalność w wodzie

Kwasy tłuszczowe - podział

- Nasycone
- Nienasycone
  - Z jednym wiązaniem podwójnym (monoenowe)
  - Z kilkoma podwójnymi wiązaniami (polienowe)
- Nienasycone – niższa temp. topnienia, tłuszcze roślinne

Nasycone KT

$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH$$

n – zazwyczaj liczba parzysta

- Najczęściej spotykane w tłuszczach:

Palmitynowy

$CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}COOH$ $C_{15}H_{31}\text{-}COOH$ $C_{16:0}$

Stearynowy

$CH_3\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}COOH$ $C_{17}H_{35}\text{-}COOH$ $C_{18:0}$

Nasycone KT - nazewnictwo

- Nazwy **systematyczne**:

Od liczby atomów węgla w łańcuchu:

($C_{16:0}$) – kw heksadekanowy

($C_{18:0}$) – kw oktadekanowy

- Nazwy **zwyczajowe**:

Od naturalnego źródła kwasu

Liczba atomów węgla	Nazwa KT		Występowanie
	Systematyczna	Zwyczajowa	
4	Butanowy	Masłowy	Masło, śmietana
6	Heksanowi	Kapronowy	Tłuszcz mleka koziego
8	Oktanowy	Kaprylowy	Masło, olej kokosowy
10	Dekadowy	Kaprynowy	
12	Dodekanowy	Laurynowy	Olej kokosowy
14	Tetradekanowy	Mirystynowy	
16	Heksadekanowy	Palmitynowy	Tłuszcze zwierzęce i roślinne
18	Oktadekanowy	Stearynowy	
20	Ikozanowy	Arachidowy	Orzeszki arachidowe
22	Dokozanowy	Behenowy	

Nienasycone KT

KT monoenowe

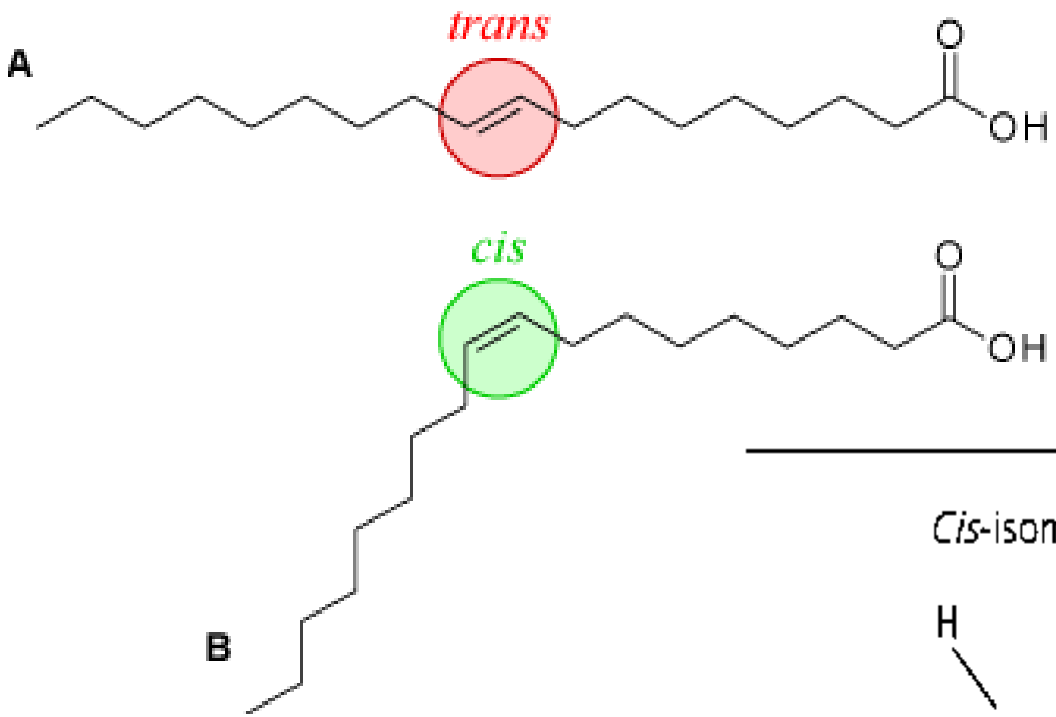
$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_m\text{-}COOH$$

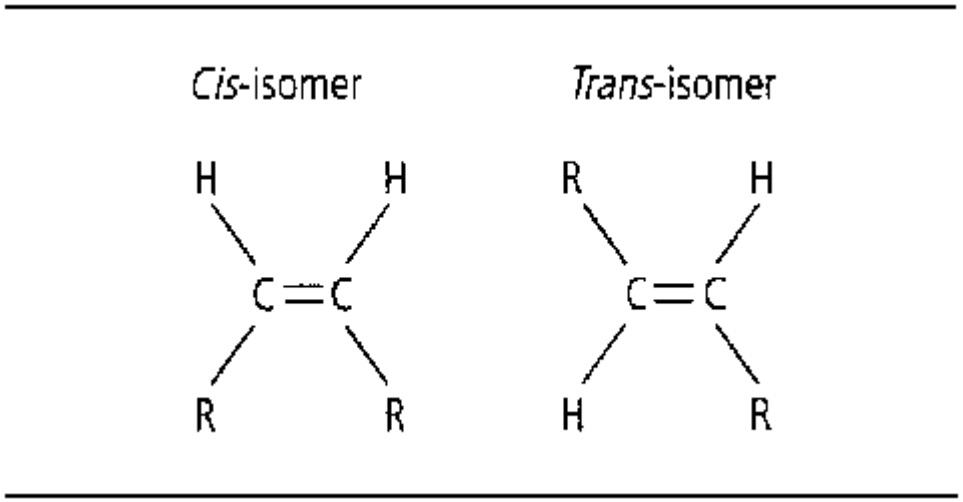
- Najpopularniejszy kwas oleinowy

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

$$C_{18:1(9c)}$$

Konfiguracja cis trans





Kwasy monoenowe

Oleomirystynowy	$C_{14:1(9c)}$
Oleopalmitynowy	$C_{16:1(9c)}$
Oleinowy	$\mathbf{C_{18:1(9c)}}$
Elaidynowy	$C_{18:1(9t)}$
Erukowy	$C_{22:1(9c)}$

Kwasy polienowe

Linolowy	**$C_{18:2(n-6)}$**
Alfa-linolenowy	**$C_{18:3(n-3)}$**
Gamma-linolenowy	**$C_{18:3(n-6)}$**
Arachidonowy	$C_{20:4(n-6)}$
Timodonowy (EPA)	$C_{20:5(n-3)}$
Dekozaheksaenowy	$C_{22:6(n-3)}$

Charakterystyczne reakcje tłuszczów

- Uwodorowanie
- Przeestryfikowanie
- Jełczenie
- Hydroliza (zasadowa - zmydlanie)

Uwodorowanie (utwardzanie)

- Wysycanie wodorem podwójnych wiązań w nienasyconych KT,
- Utwardzanie – z konsystencji płynnej w stałą
- Wysoka temperatura (120-200°C) + wodór + katalizator (najczęściej nikiel)

Przeestryfikowanie

- Zamiana położenia reszt KT wewnątrz cząsteczki TAG lub międzycząsteczkowe
- Struktura KT nie ulega zmianie

Jełczenie

- Niepożądane zmiany tłuszczów pod wpływem światła i tlenu (psucie się) – wytwarza się nieprzyjemny zapach i smak
- Zmiany w obrębie reszt kwasowych - jełczenie ketonowe, aldehydowe lub hydroksylowe
- Procesy: utlenianie, hydroliza, procesy mikrobiologiczne

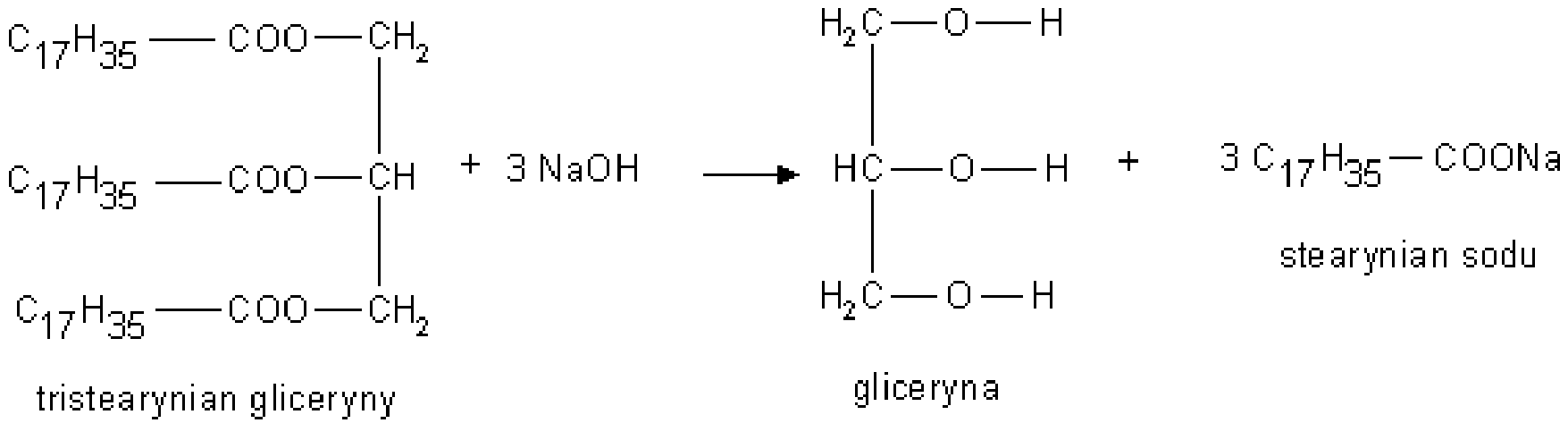
Hydroliza tłuszczów

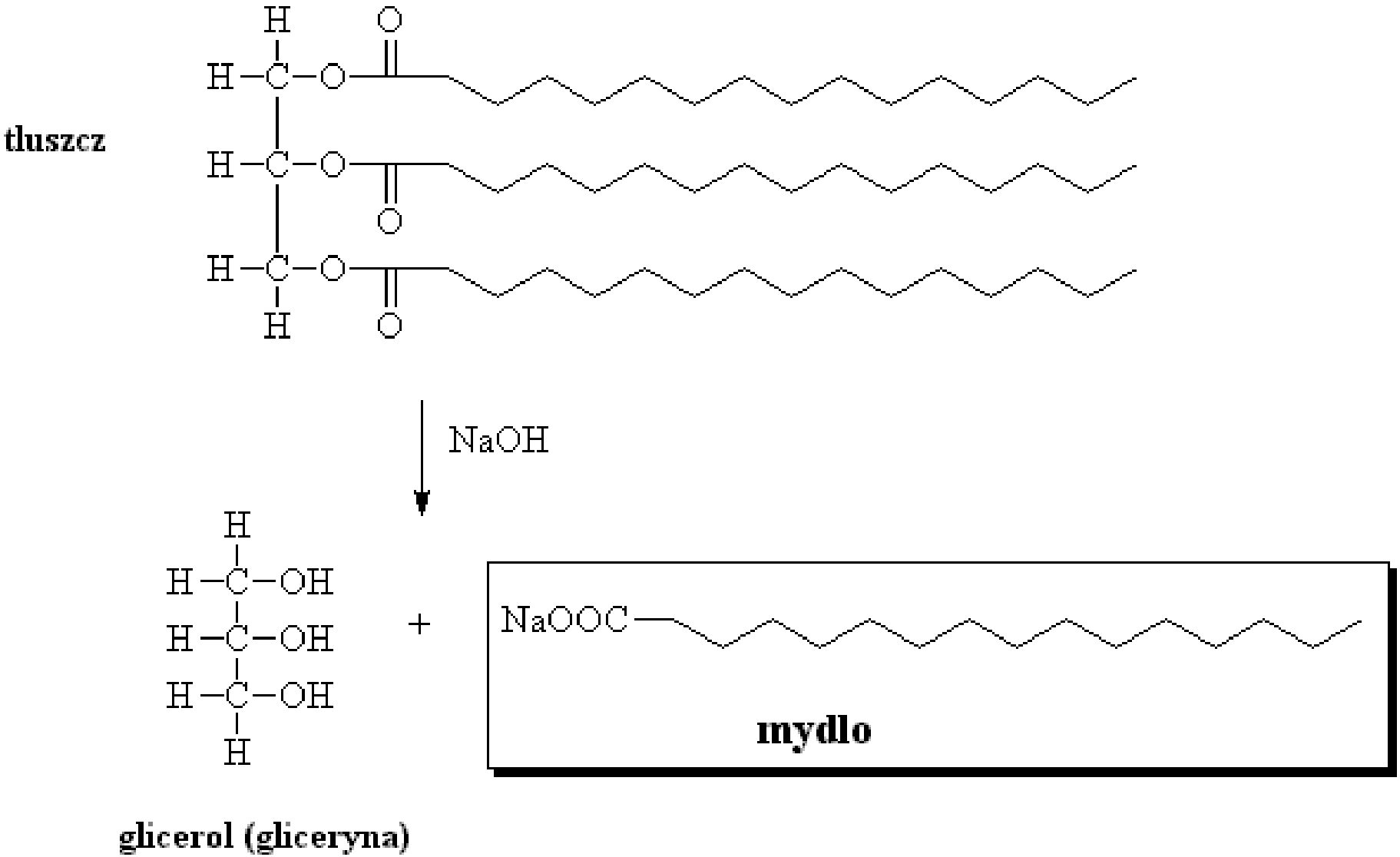
- Wodny rozkład triacyloglicerolі na wolne kwasy tłuszczowe i glicerynę pod wpływem:
- Kwasów
- Enzymów
- Zasad

Zmydlanie tłuszczów

- Hydroliza zasadowa

tłuszcz	+	zasada sodowa	=	gliceryna	+	mydło

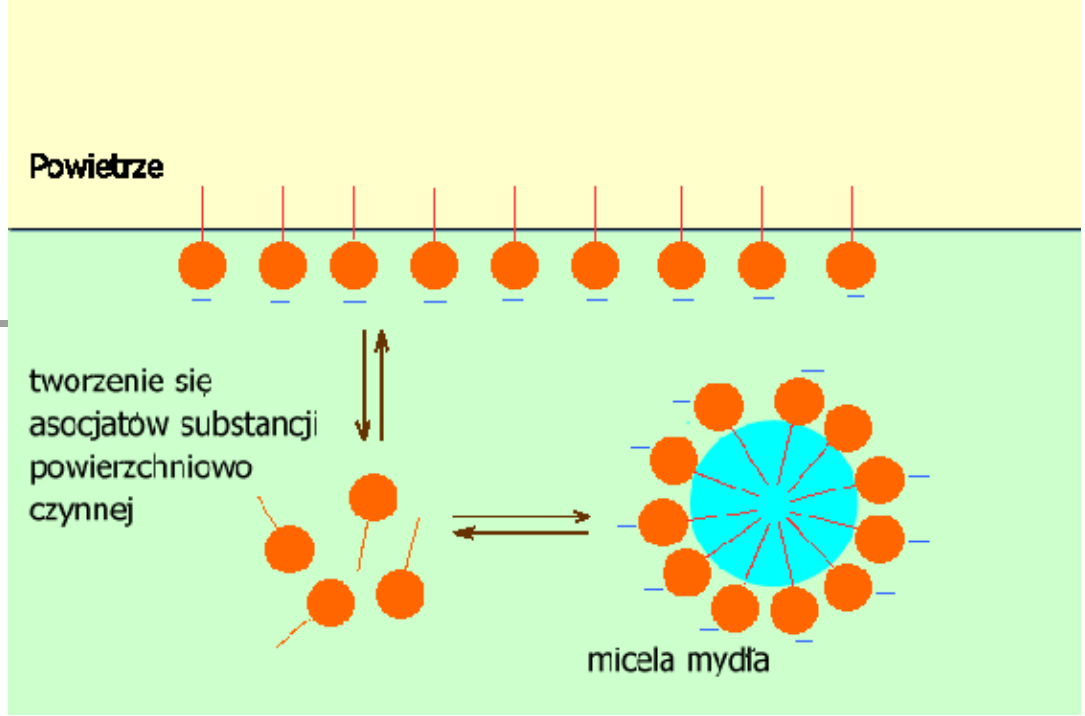



tłuszcz
NaOH
+
NaOOC
mydło
glicerol (gliceryna)

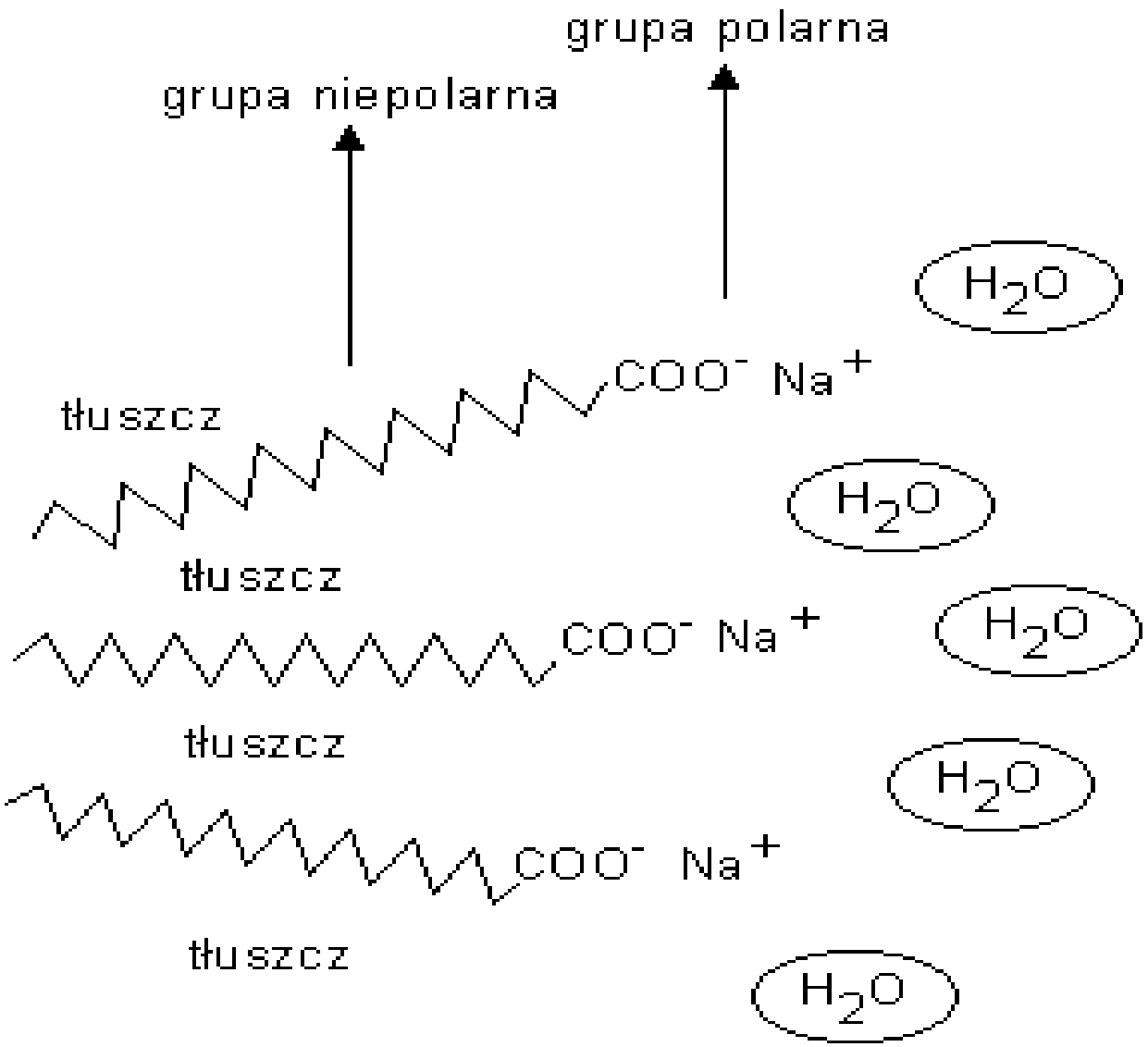
Mydła

zawierają polarne i niepolarne regiony w cząsteczce

tworzą koloidy hydrofilowe lub hydrofobowe w zależności od środowiska.

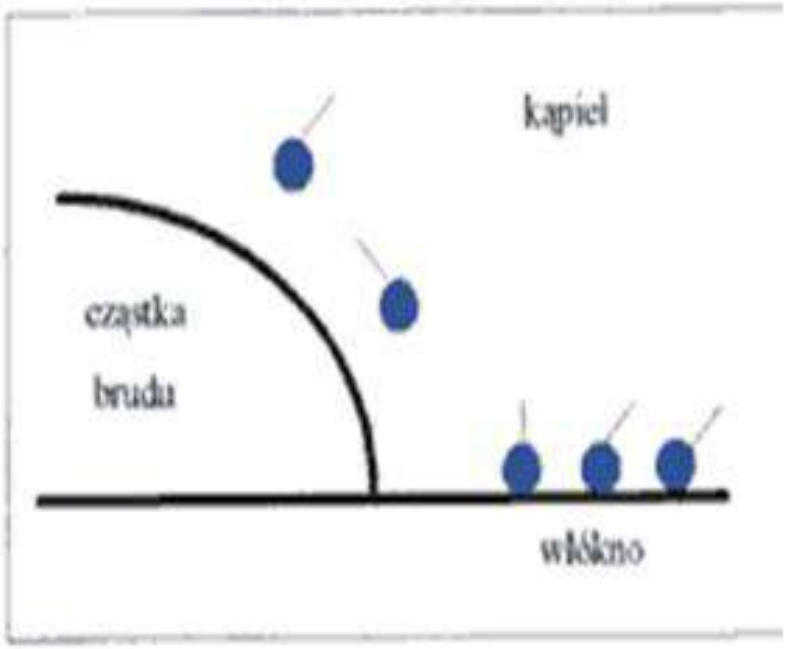


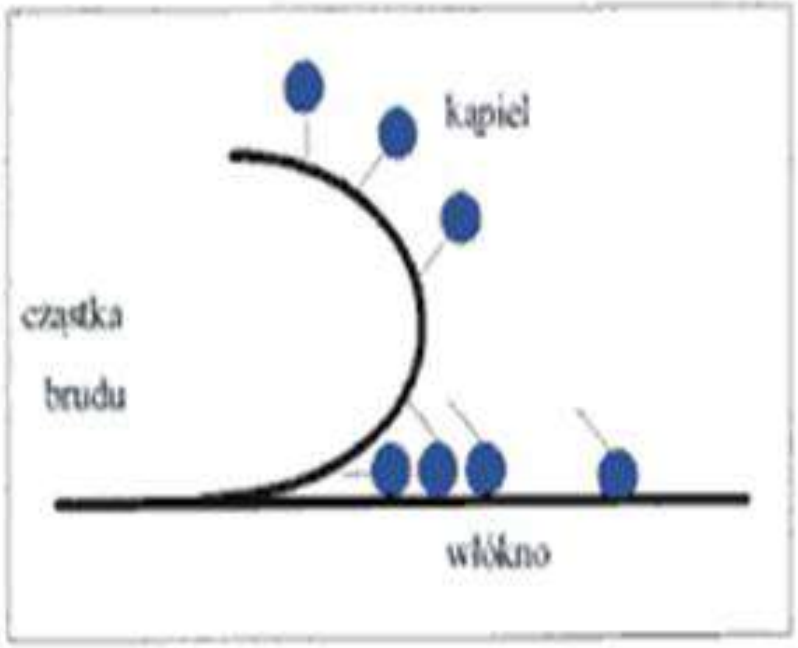
W roztworach wodnych grupy polarne tłuszczów skierowane są na zewnątrz, a rodniki węglowodorowe (hydrofobowe) do wnętrza micelarnych kuleczek mydła (miceli)

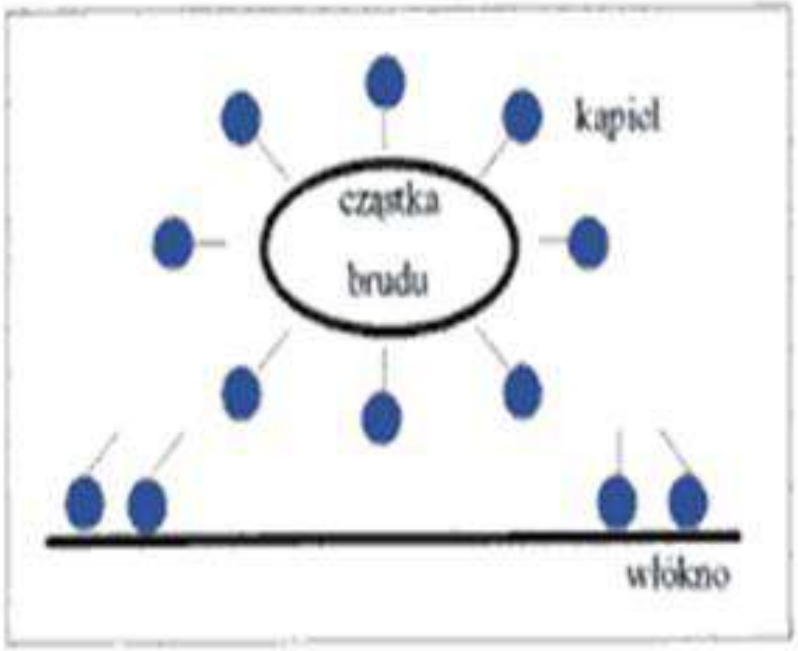

grupa polarna
grupa niepolarna
H_2O
COO^- Na^+
tłuszcz
H_2O
tłuszcz
COO^- Na^+
H_2O
tłuszcz
H_2O
COO^- Na^+
tłuszcz
H_2O

W rozpuszczalnikach organicznych układ grup jest odwrotny (micele odwrócone).

Mydła, ustawiając się na granicy faz w charakterystyczny sposób, powodują obniżanie napięcia powierzchniowego wody - są dobrymi emulgatorami


kąpiel
cząstka
brudu
włókno


kąpiel
cząstka
brudu
włókno


kąpiel
cząstka
brudu
włókno

Wskaźniki oceny jakości tłuszczu

- Liczba kwasowa LK
- Liczba jodowa LJ
- Liczba zmydlania LZ
- Liczba nadtlenkowa LOO

Liczba kwasowa (LK)

- Liczba mg KOH potrzebna do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w 1g tłuszczu
- Jest miarą stopnia hydrolizy acyloglicerolі

Liczba jodowa (LJ)

- Liczba g jodu jaka zostaje przyłączona do 100g tłuszczu
- Jest miarą zawartości nienasyconych KT w tłuszczu (wolnych i związanych)

Liczba zmydlania (LZ)

- Liczba mg KOH potrzebna do zmydlenia 1 g tłuszczu i zobojętnienia zawartych w nim wolnych kwasów tłuszczowych
- W wyniku działania KOH na tłuszcz powstają rozpuszczalne w wodzie mydła

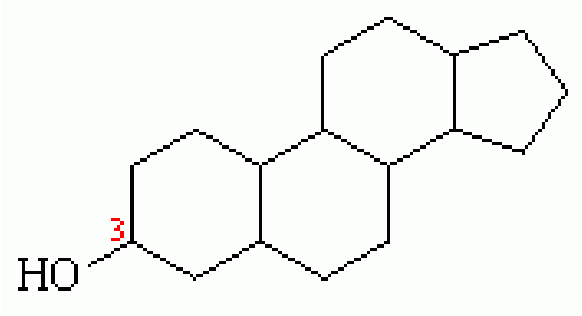
Liczba nadtlenkowa LOO

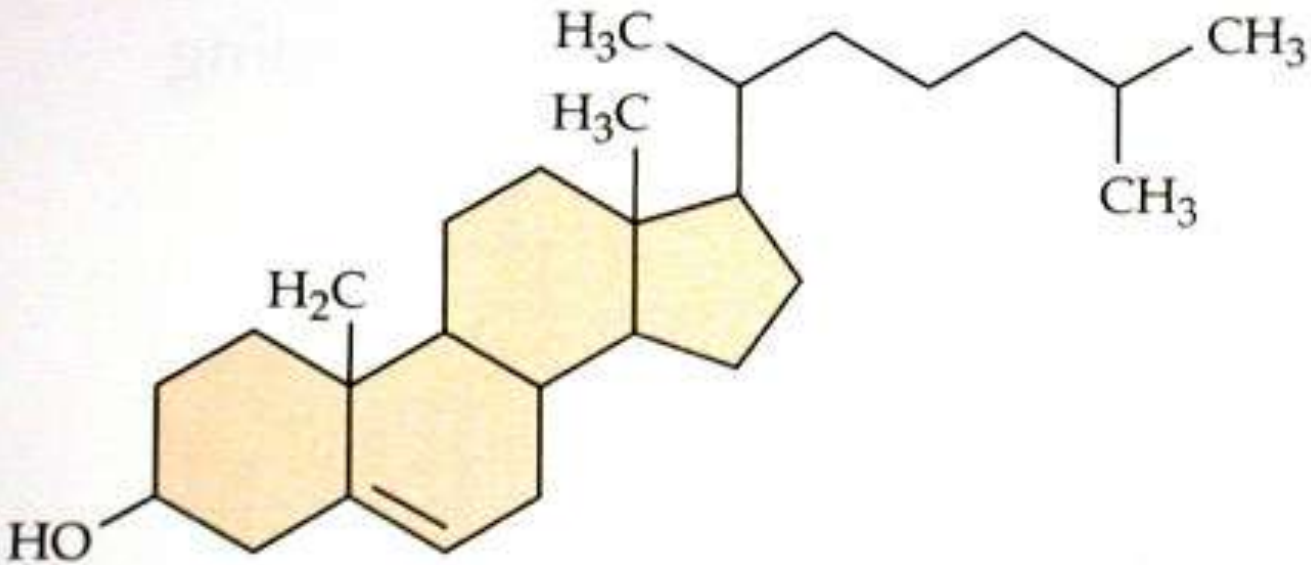
- Liczba ml 0,001 molowego wodnego roztworu tiosiarczanu sodu potrzebnego do zmiareczkowania jodu wydzielonego z KJ przez nadtlenki zawarte w 1g tłuszczu
- Liczba ta jest wskaźnikiem stopnia utlenienia produktu tłuszczowego

1.2. WOSKI

Estry kwasów tłuszczowych i:

- Wyższych alkoholi jednowodorotlenowych
- Steroli
  - Cholesterol
  - Kwasy żółciowe
  - Hormony steroidowe (płciowe: estrogeny, progesteron, testosteron, androsteron)





Cholesterol is a constituent of membranes and the source of steroid hormones.

Rola wosków

- Roślinne:
  - zapobiegają wyparowywaniu wody z liści,
  - Chronią przed infekcją
  - Usztywniają łodygi roślin
- Zwierzęce:
  - Chronią pióra i sierść zwierząt przed nasiąkaniem wodą
  - Nadają połysk

2.1. GLIKOLIPIDY

- Pochodne glicerolu, w którym do jednej grupy –OH została przyłączona, zamiast KT, reszta węglowodanowa:
  - Monosacharydu
  - Disacharydu
  - Trisacharydu
- Najczęściej **galaktoza**

Glikolipidy – występowanie

- W roślinach wyższych
- W tkance mózgowej

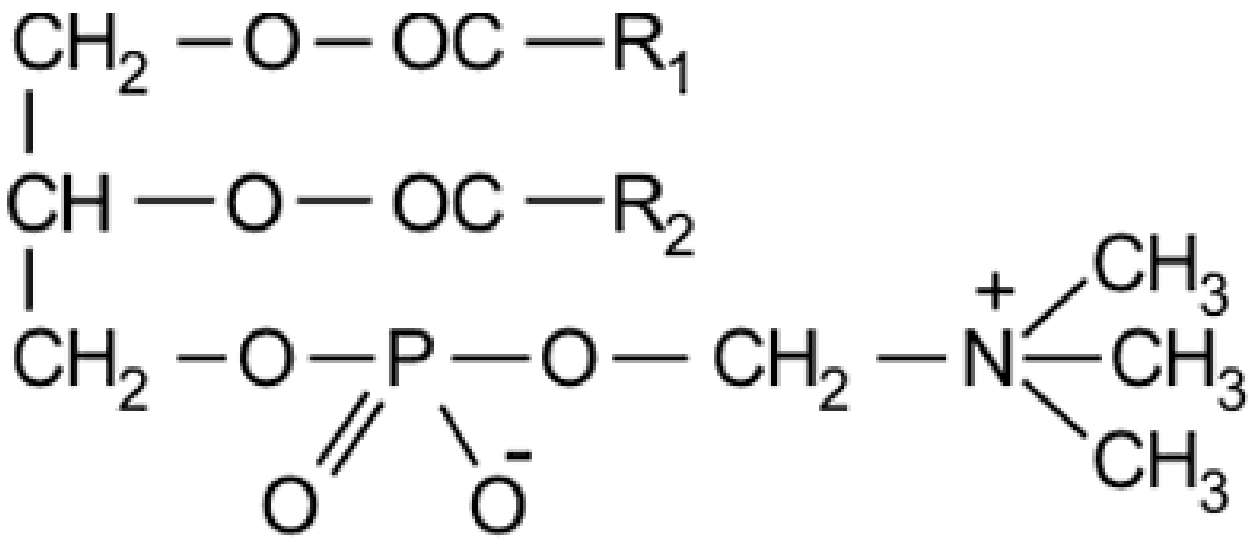
2.2. FOSFOLIPIDY

- Pochodne glicerolu, w którym do jednej grupy –OH została przyłączona reszta kwasu fosforowego a do niej przez grupę OH reszty:
  - Etyloaminy
  - Choliny
  - Seryny
  - Inozytolu

Fosfolipidy – przykłady

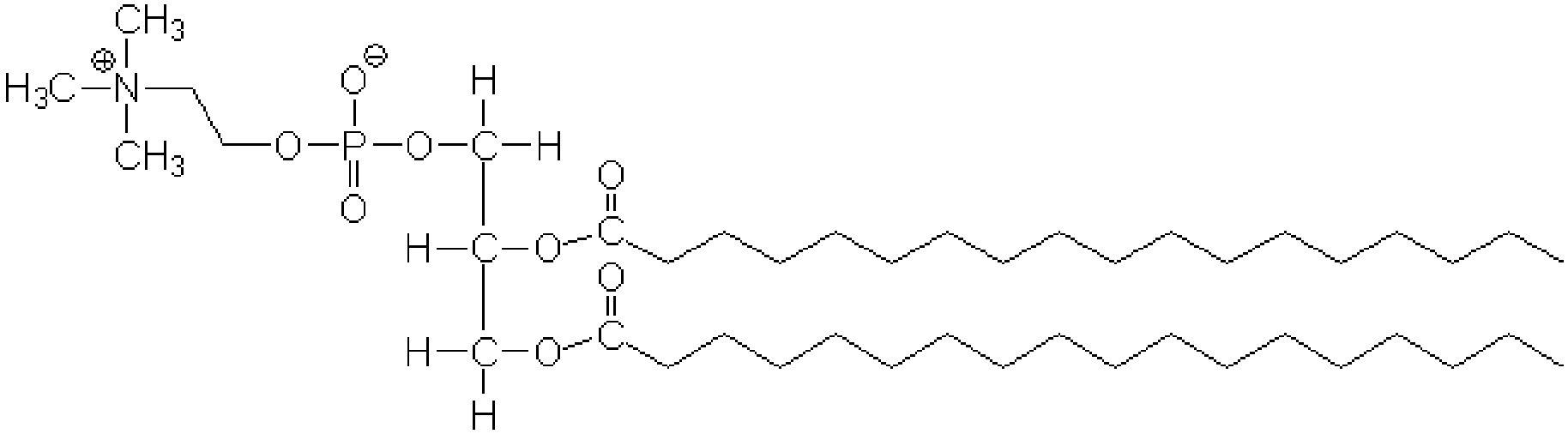
- Fosfatydyloetyloamina (kefalina kolaminowa)
- Fosfatydylocholina (lecytyna)
- Fosfatydyloseryna (kefalina serynowa)
- Fosfatydyloinozytol

Fosfatydyloetyloamina



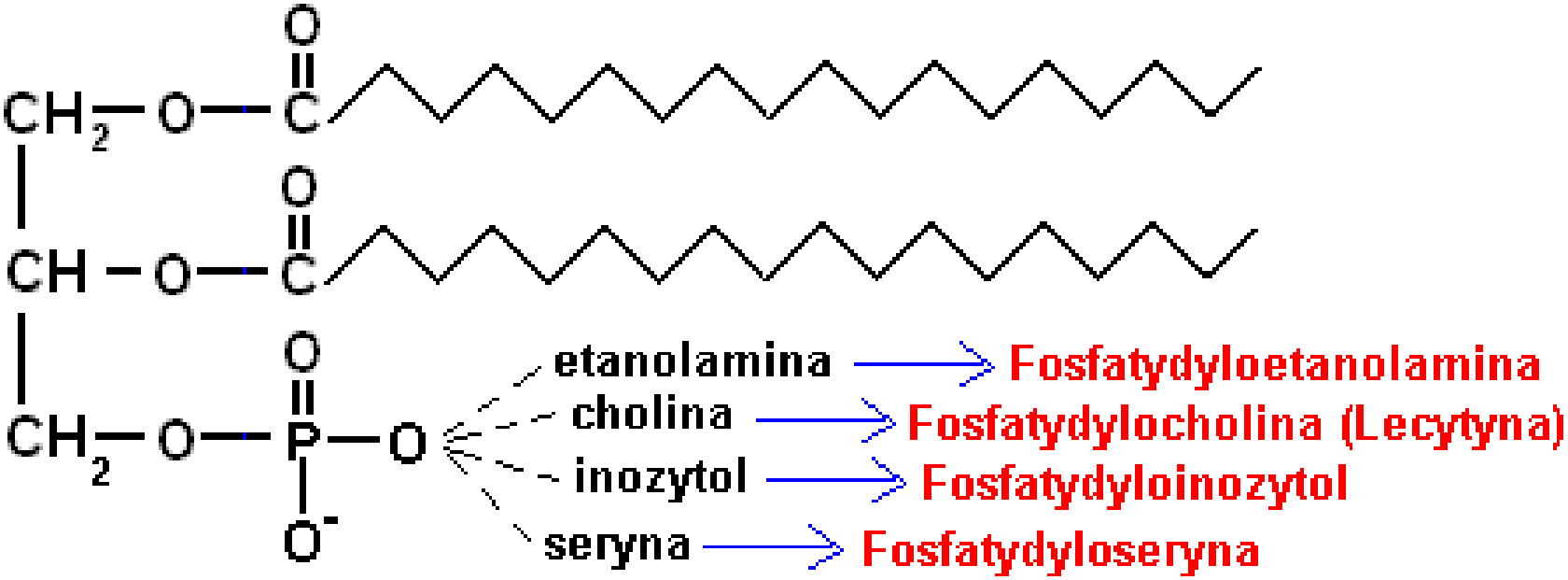
R_1, R_2 - reszty kwasów tłuszczowych

Lecytyna



Lecytyna

- Występuje w każdej żywej komórce, jako składnik błon komórkowych
- Bierze udział w procesach przemiany materii
- Składnik mózgu i tkanki nerwowej
- Bariera ochronna ścian żołądka
- Bierze udział w gospodarce cholesterolem


etanolamina
Fosfatydyloetanolamina
cholina
Fosfatydylocholina (Lecytyna)
inozytol
Fosfatydyloinozytol
seryna
Fosfatydyloseryna

Fosfolipidy - funkcje

- Wchodzą w skład błon komórkowych (całego organizmu)
- Budują tkankę mózgową
- Uczestniczą w transporcie przez błony (także przy wchłanianiu tłuszczów)

Ważne w kosmetologii pochodne tłuszczowe

Lanolina INCI Lanolin

Lanolina - wosk zwierzęcy, otrzymywany podczas czyszczenia wełny owczej (tzw. "tłuszczopot owczy").

Mieszanina estrów kwasów tłuszczowych ze sterolami (m.in. z cholesterolem).

Oczyszczony i odwodniony wosk nosi nazwę lanoliny bezwodnej (*Lanolinum anhydricum*).

Lanolina uwodniona (*Lanolinum hydricum*) zawiera 25-28% wody.

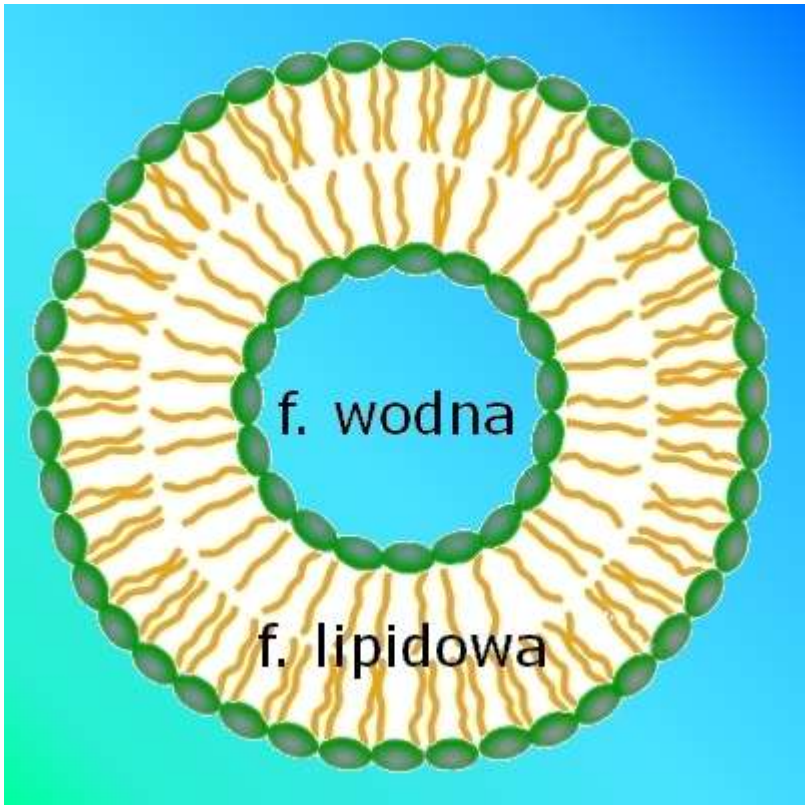
Lanolina – funkcja w kosmetykach

- zdolność wiązania wody – dobre podłoże maści i kremów o określonej zawartości wody – wpływa na lepkość kosmetyków

Liposomy

- **Liposomy** – struktury powstające samoistnie z fosfolipidów. Mają postać pęcherzyków (o wielkości 0,01-1 μm) wypełnionych wodą (lub wodnym roztworem), a otoczonych podwójną warstwą lipidową o grubości ok. 5 nm.

Liposomy



Liposomy – funkcja w kosmetykach

- Otoczka liposomów jest zbudowana analogicznie do błon biologicznych
- Wewnątrz liposomów można umieszczać roztwory lub zawiesiny wodne różnych substancji czynnych.
- Liposomy jako nośniki substancji kosmetycznych

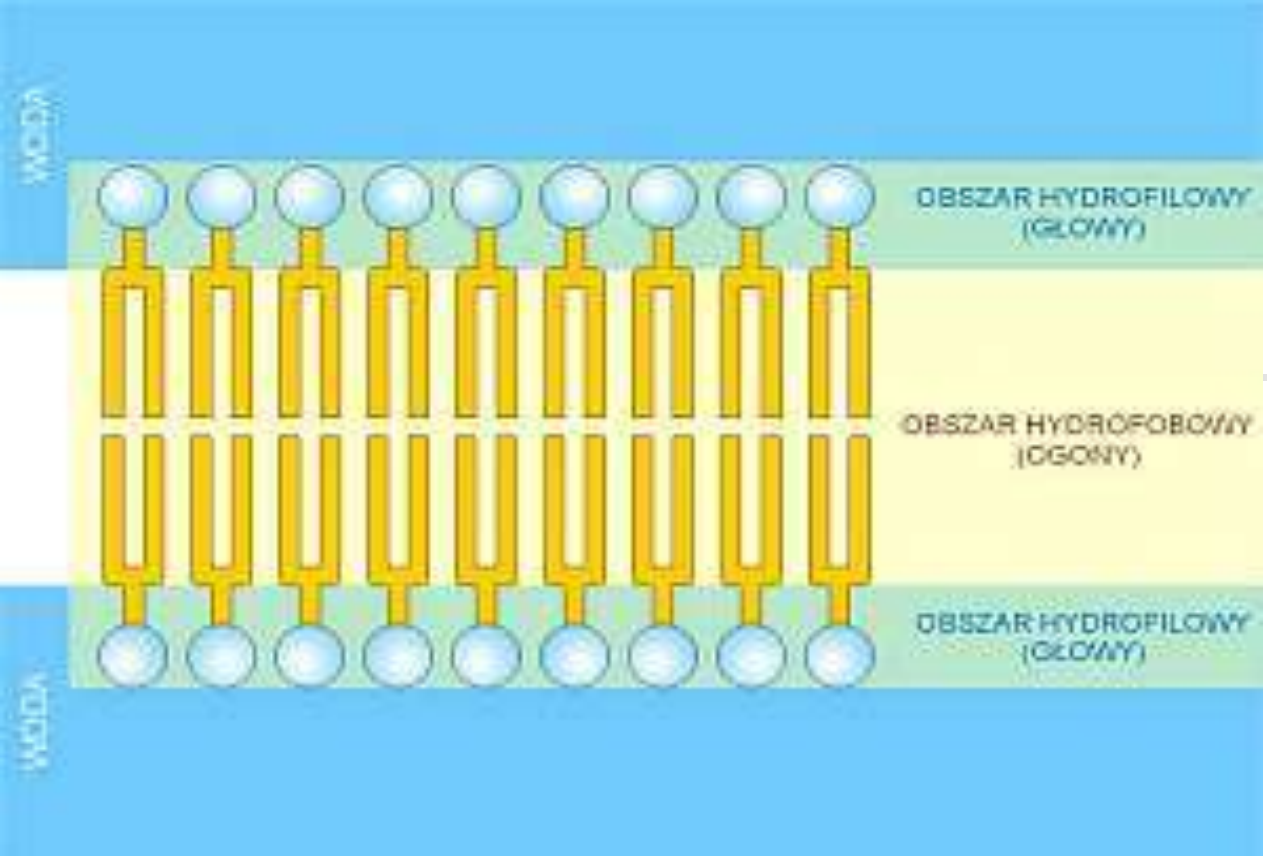
Struktura błon biologicznych

Występowanie błon komórkowych umożliwia:

- zachowanie **odrębności metabolicznej** organelli i komórki jako całości
- Utrzymanie **łączności** pomiędzy nimi
- Selektywny **transport metabolitów**

Budowa błon biologicznych:

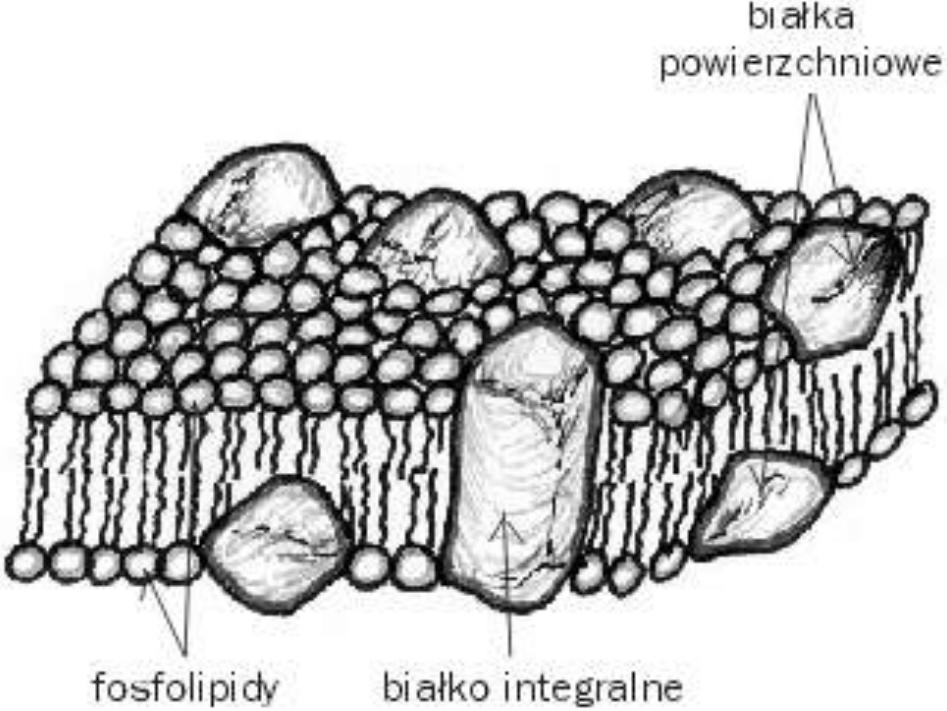
- Wszystkie **błony biologiczne** składają się zawsze z:
  - **Fosfolipidów**,
    tworzących tak zwany **zrąb lipidowy** oraz
  - **Białek**
- Zwierzęce dodatkowo z:
  - **Cukrowców**



Fosfolipidy

- są związkami polarnymi, to znaczy, że dwa bieguny cząsteczki mają odmienne właściwości:

- **hydrofilowe "główki"**
- **hydrofobowe "nóżki"**
- obie strony błony biologicznej zawsze kontaktują się ze środowiskiem wodnym, "główki" są skierowane na zewnątrz błony, a "nóżki" do wnętrza; powstaje w ten sposób dwuwarstwowa struktura **zrębu lipidowego**

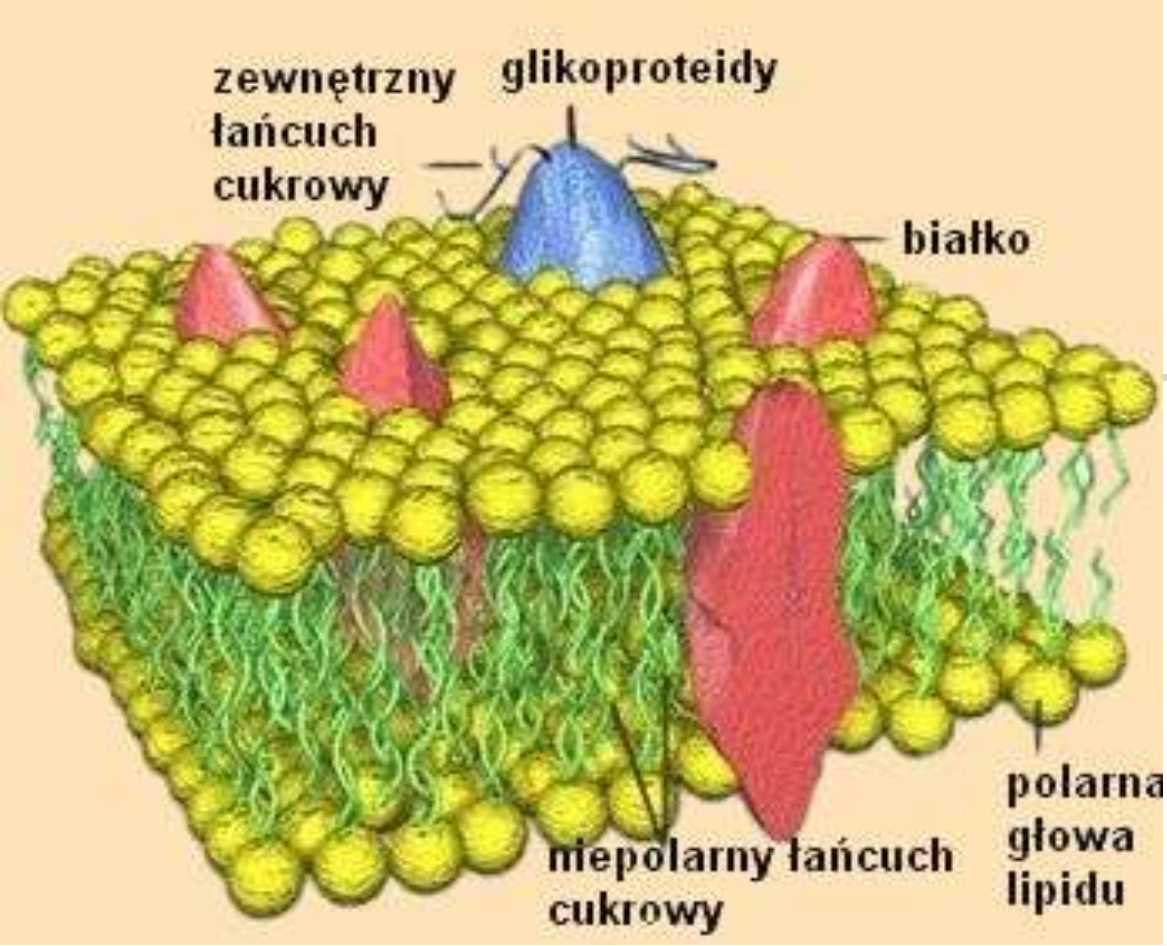


Białka

- **integralne** - zanurzone w warstwie lipidowej
- **powierzchniowe** - leżą na powierzchni błony skąd można je łatwo usunąć

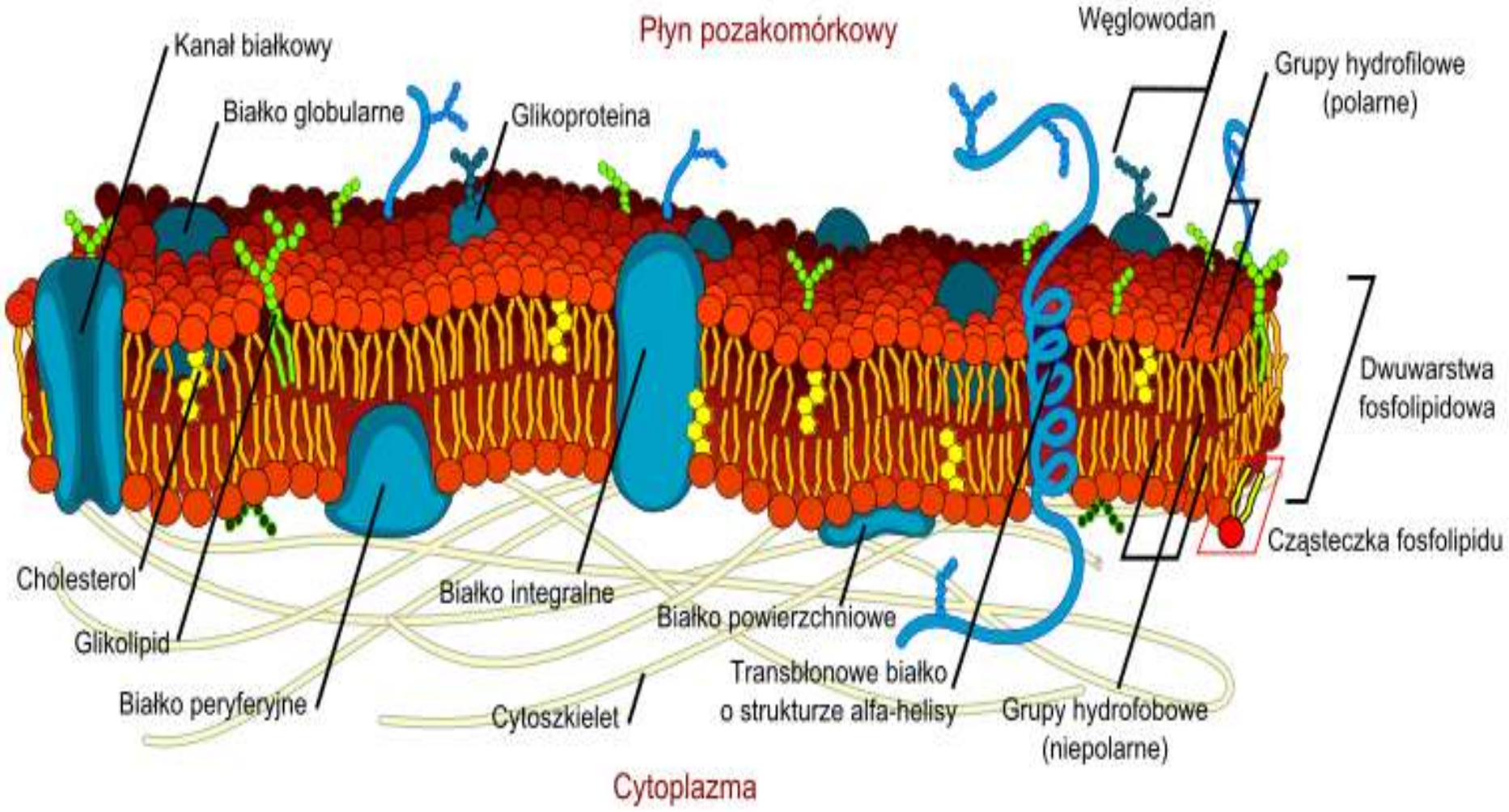
białka błony są białkami prostymi lub złożonymi,

- utrwalają strukturę błony,
- pełnią funkcje transportowe
- lub są swego rodzaju "etykietkami" świadczącymi o charakterze komórki i jej osobniczej lub (i) gatunkowej przynależności.



Glikokaliks

- utworzony z łańcuchów cukrowych
- funkcja:
- wzmacniająca
- bierze udział w rozpoznawaniu się komórek


Płyn pozakomórkowy
Kanał białkowy
Białko globularne
Glikoproteina
Węglowodan
Grupy hydrofilowe
(polarne)
Dwuwarstwa
fosfolipidowa
Cząsteczka fosfolipidu
Cholesterol
Glikolipid
Białko peryferyjne
Białko integralne
Białko powierzchniowe
Transbłonowe białko
o strukturze alfa-helisy
Cytoszkielet
Grupy hydrofobowe
(niepolarne)
Cytoplazma

- błony mają **budowę dynamiczną** – białka nie mają ustalonego miejsca i mogą się przemieszczać

Właściwości błon biologicznych:

- **Elastyczność** (dzięki strukturze dynamicznej) –
  - ważne w czasie tworzenia nowych struktur błoniastych w komórce (np. tworzenie wodniczek)
  - gdy komórka porusza się ruchem pełzakowym
- **Półprzepuszczalność**
- **Polarność**
  - na zewnątrz błony zgromadzone są ładunki dodatnie,
  - a na stronie wewnętrznej ładunki ujemne,
  - ma znaczenie przy odbieraniu i przewodzeniu bodźców

Funkcje błon biologicznych:

- Granica
- organizacja komórki i jej wnętrza:
  - budują organelle komórkowe
  - tworzą przedziały subkomórkowe
- umożliwiają kontakt ze środowiskiem:
  - odbieranie bodźców
  - pobieranie i wydalanie substancji
- Transport
- Procesy biochemiczne (niektóre)

Typy transportu przez błony biologiczne

- Transport małych cząstek
- Transport większych cząstek

Transport małych cząstek:

- **Transport bierny:**
  - **dyfuzja**
    - **dializa**
    - **osmoza**
  - **dyfuzja ułatwiona**
- **transport aktywny**

Transport większych cząstek:

- Endocytoza
  - Fagocytoza
  - Pinocytoza
  - endocytoza z udziałem receptorów
- Egzocytoza

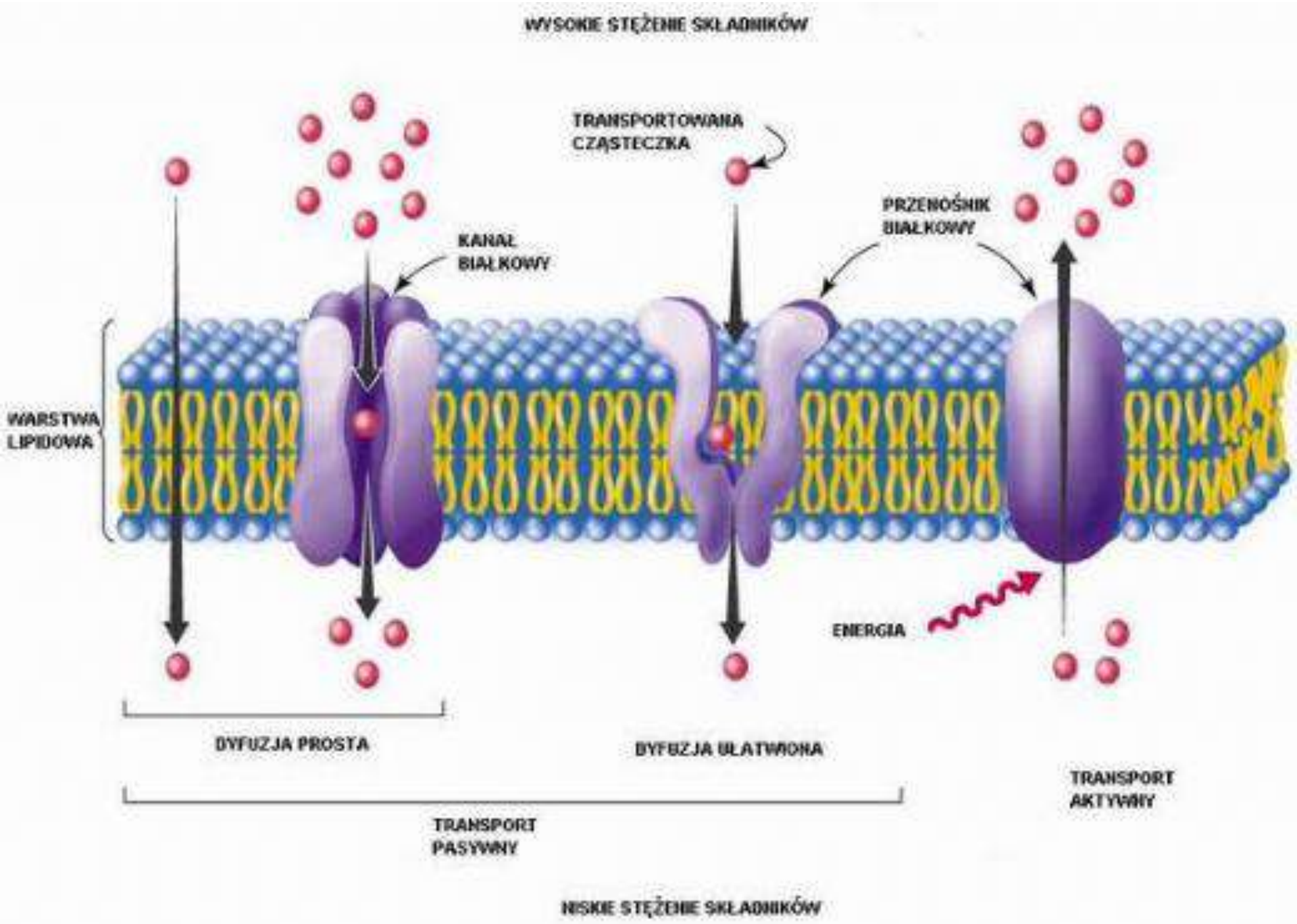
dyfuzja

- swobodne przenikanie cząsteczek wody, gazów, glicerolu itp. przez podwójną warstwę lipidową
- zgodnie z gradientem stężeń - z obszaru o stężeniu wyższym do obszaru o stężeniu niższym,
- niewybiórczy typ transportu oparty na zjawisku fizycznym

- **dializa** - transport substancji rozpuszczonych przez błonę
- **osmoza** - transport wody lub innego rozpuszczalnika przez błonę

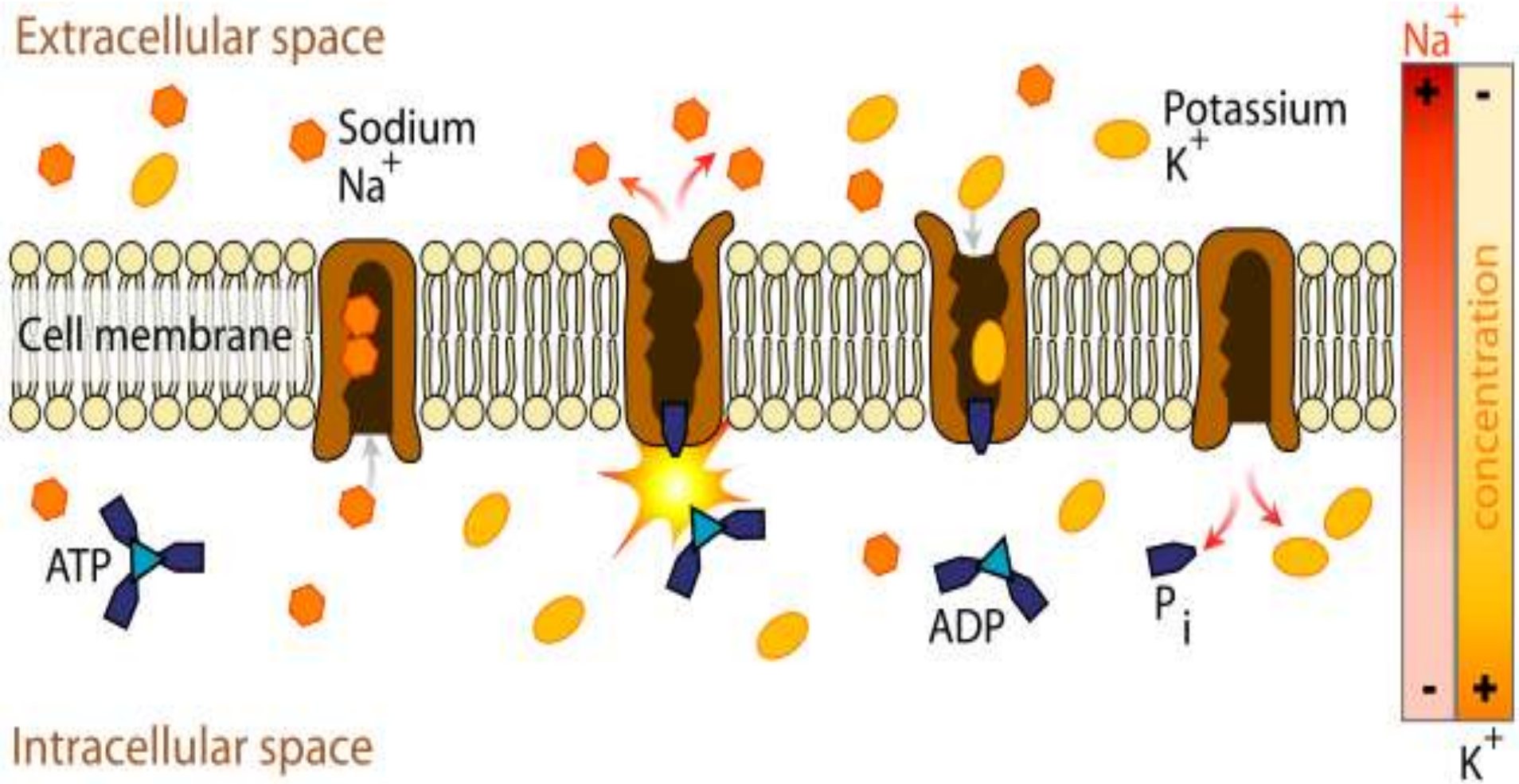
dyfuzja ułatwiona

- Ruch zgodny z gradientem stężeń
- Przy pomocy nośnika np. białka błony (nie zmienia swojego charakteru) - zwiększa tempo przedostawania się składników
- np. glukozy


WYSOKIE STĘŻENIE SKŁADNIKÓW
TRANSPORTOWANA CZĄSTECZKA
PRZENOŚNIK BIAŁKOWY
KANAŁ BIAŁKOWY
WARSTWA LIPIDOWA
ENERGIA
DYFUZJA PROSTA
DYFUZJA UŁATWIONA
TRANSPORT AKTYWNY
TRANSPORT PASYWNY
NISKIE STĘŻENIE SKŁADNIKÓW

transport aktywny

- transportowanie cząsteczek wbrew gradientowi stężeń
- Udział nośników białkowych
- nakład energii (często z ATP), np. transport jonów Na+ i K+ za pomocą mechanizmu pompy jonowej: sodowo - potasowej

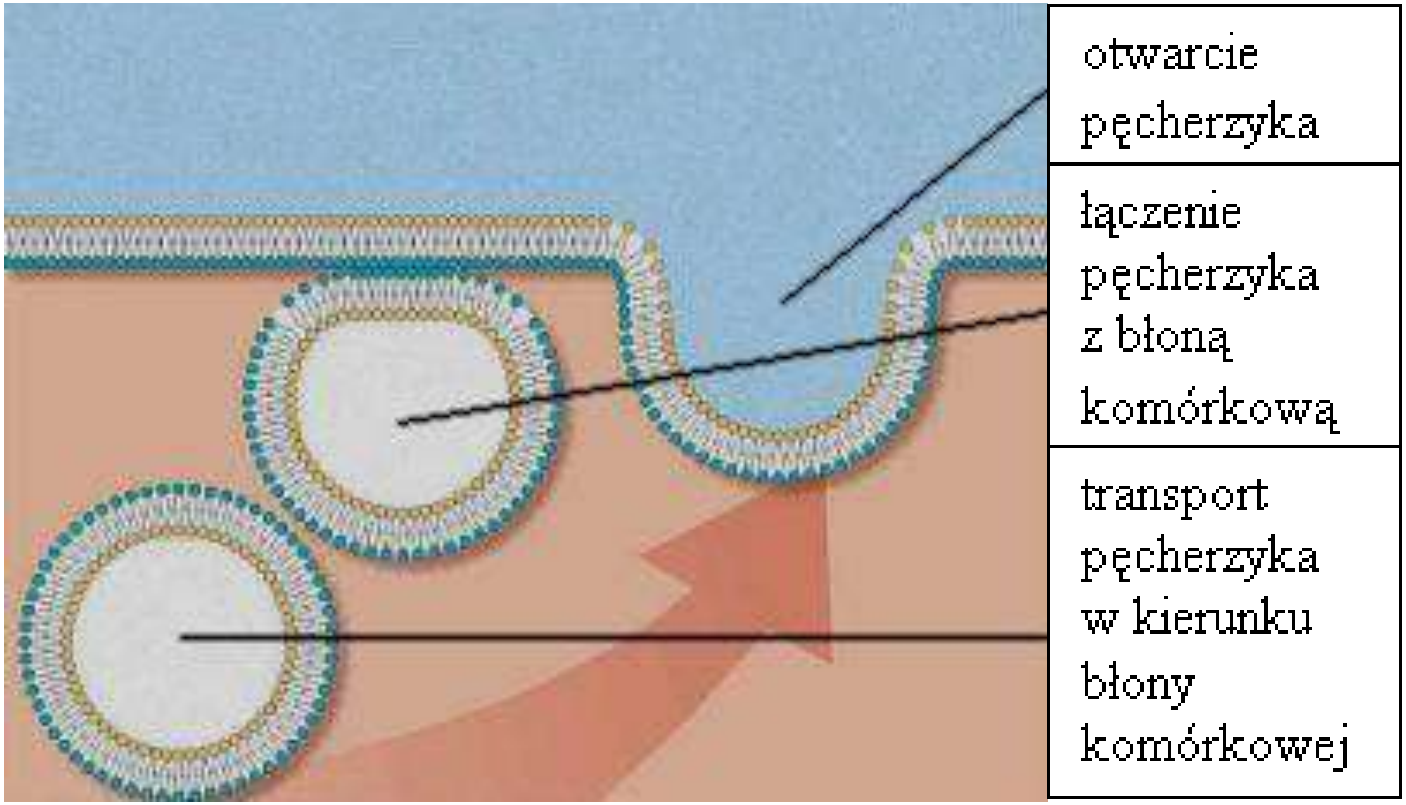

Extracellular space
Sodium
Na+
Potassium
K+
Na+
+
-
concentration
Cell membrane
ATP
ADP
Pi
-
+
K+
Intracellular space

Transport większych cząstek:

- Czasami komórka musi pobrać, bądź wydalić zbyt duże cząstki, aby mogły być przenoszone przez błonę
- np. pobrać pożywienie i wydalić niestrawione resztki pokarmowe
- Transport:
  - przez pory (cząstki o masie do 15 kDa)
  - w sposób mechaniczny "z błoną"

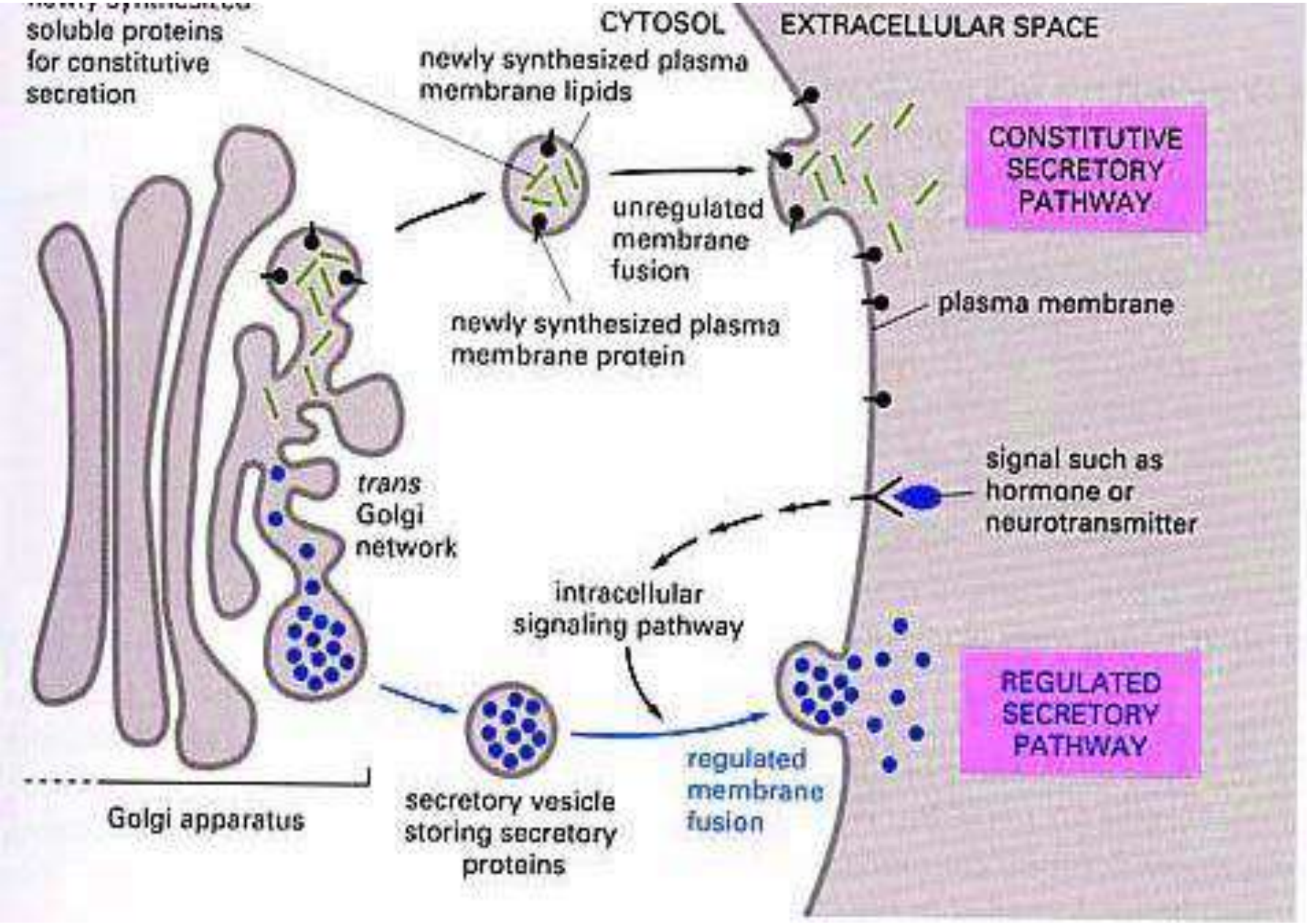
Egzocytoza:

- **wydzielanie** z komórki, np. enzymów do przestrzeni pozakomórkowej



Egzocytoza:

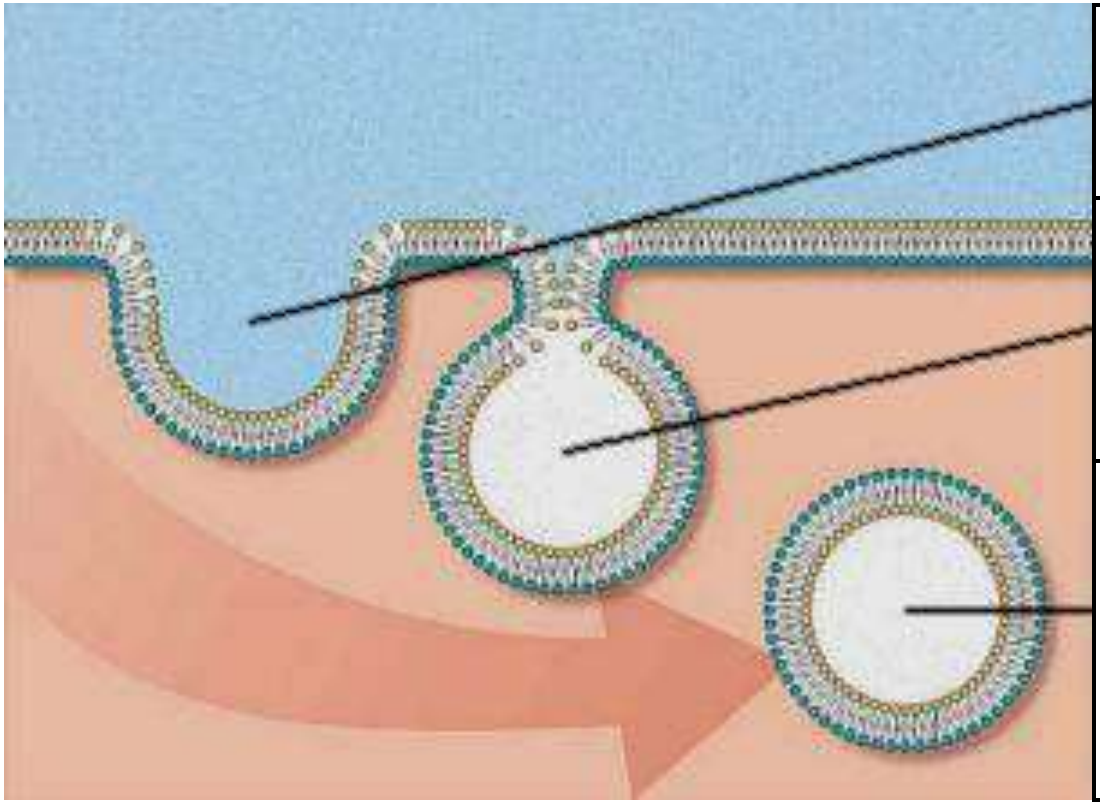
- Białka uformowane w rybosomach ERg – aparat Golgiego – w specjalnych pęcherzach kierowane ‘na eksport’ w kierunku błony
- Otoczki lipidowe pęcherzyków wbudowują się w błonę komórkową
- Białko jest wydzielane na zewnątrz komórki


soluble proteins
for constitutive
secretion
CYTOSOL
EXTRACELLULAR SPACE
newly synthesized plasma
membrane lipids
CONSTITUTIVE
SECRETORY
PATHWAY
unregulated
membrane
fusion
plasma membrane
newly synthesized plasma
membrane protein
signal such as
hormone or
neurotransmitter
trans
Golgi
network
intracellular
signaling pathway
REGULATED
SECRETORY
PATHWAY
regulated
membrane
fusion
Golgi apparatus
secretory vesicle
storing secretory
proteins

Endocytoza:

- Proces odwrotny do egzocytozy
- **pobranie** do wnętrza komórki substancji z zewnątrz
- Przeniesienie przez błonę i uwolnienie zawartości pęcherzyka

przebieg endocytozy



wpuklenie błony

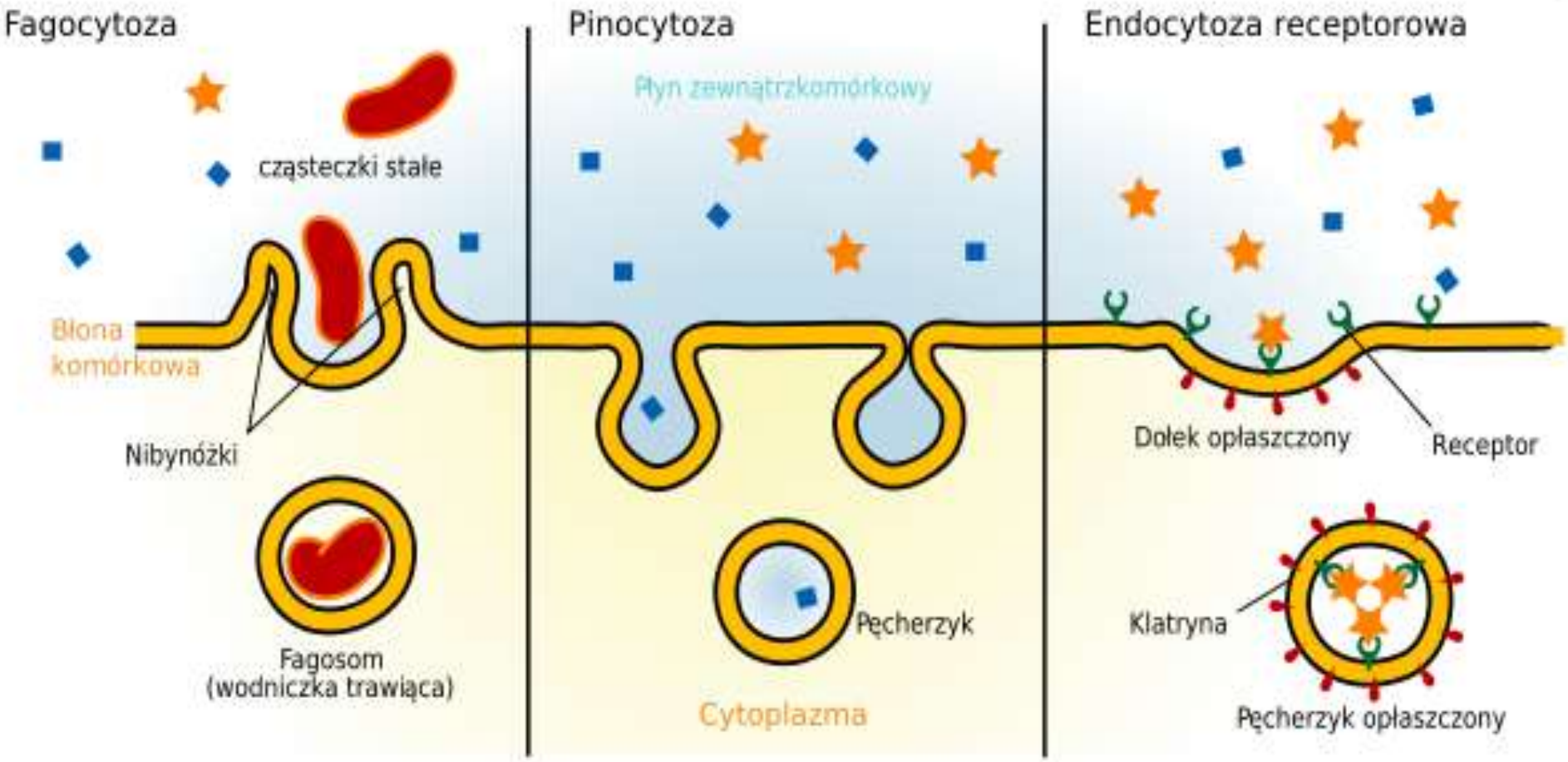
zamknięcie pecherzyka (wodniczki)

transport pęcherzyka w głąb cytoplazmy

Rodzaje endocytozy

- Zależnie od wielkości i charakteru cząstek pobieranych z zewnątrz wyróżnia się:
  - fagocytoza
  - pinocytoza
  - endocytoza z udziałem receptorów

Endocytoza


Fagocytoza
Pinocytoza
Endocytoza receptorowa
Płyn zewnątrzkomórkowy
cząsteczki stałe
Błona komórkowa
Nibynóżki
Dołek opłaszczony
Receptor
Fagosom
(wodniczka trawiąca)
Pęcherzyk
Cytoplazma
Klatryna
Pęcherzyk opłaszczony

PYTANIA???

Dziękuję za uwagę