# **Tuky**

* homolipidy – složené pouze s mastné kyseliny a alkoholu
* heterolipidy - složené s mastné kyseliny a alkoholu + další kovalentně vázané látky jako kys. fosforečná, glukóza…
* komplexní lipidy – jsou složeny s homo i heterolipidů, ale i jiné látky vázané fyzikálními vazbami jako jsou vodíkové můstky, hydrofóbní vazby

**Homolipidy**

Vosky - estery vyšších jednosytných alkoholů s MK. Jsou tvořeny nasycenými MK s vyšším počtem C 24-32, a někdy i jejich hydroxykyselinami, mající pak schopnost tvořit laktony.Alkoholy jsou zastoupeny typy s vysokým počtem uhlíků jako jsou cetylalkohol, myricinalkoho,

Živočišné vosky – **cetaceum (vorvaňovina)** – z lebečních dutin vorvaňů, používá se jako masťový cákladzaklad mastí. Chemicky je to cetylpalmitát (kys. palmitová a cetylalkohol C 16). **Včelí vosk** - kyselina o C26 cerotová a cerylalkohol C 26, obsažen v plástvích, využití v kosmetice a farmacii. Vosk z **ovčí vlny (lanolin)** - zástupce steridů. Využit ve vyčištěné formě jako masťový základ - kosmetický a farmaceutický průmysl. Obsahuje až 50% lanosterolu což je prekurzor syntézy chlesterolu.

Rostliné vosky – estery jednosytných alkoholů C 24-26-28 a kys. palmitové, stearové a olejové. Zástupci – **čínský vosk** a tekutý **jojoba olej** (více esteru kyseliny olejové). Někdy dochází k záměnám názvosloví neboť japonský vosk nepetří mezi vosky, ale je chemicky řazen mezi estery glycerolu ( tuky )

Tuky a oleje - estery glycerolu a MK. Dělení na tuky a oleje je historické. Názvoslovně jsou to všechno tuky.nes všechno tuky, ale stále se drží rozdělení podle toho jak se chovají za laboratorní teploty. Tekuté jsou oleje a pevné tuky.

Oleje se ještě někdy dělí podle chování po natření do tenké vrstvy na **nevysychavé** (olivový,palmový,ricinový), **polovysychavé** (sójový a slunečnicový) a **vysychavé** (lněný)

# **Struktura a názvosloví**

Glycerol je trojsytný alkohol. Může tedy být esterifikován na jedné alkoholové skupině 1-monoacylglyceroly někdy 2- monoacylglyceroly. Nejčastěji je esterifikován na vše třech funkčních skupinách - triacylglyceroly. Mohou být jednoduché – všechny MK jsou stejné nebo smíšené . Pokud v poloze 1 a 3 jsou různé MK C 2 se stává opticky aktivní

Tuky jsou charakterizovány tukovými konstantami ( čísly )

* jodové číslo – adice jódu na dvojné vazby – určuje stupeň nenasycenosti tuků
* číslo kyselosti – množství volných mastných kyselin v tuku
* číslo zmýdelnění – stanovení obsahu esterů i volných MK v tuku
* peroxidové číslo – množství látek umožňující oxidačně - redukční reakce v tuku. Někdy se mu říká číslo znečištění tuku

**Reakce tuků**

Protože jsou tuky estery budou dávat reakce podobné MK případně alkoholům.

Odlišné reakce :

* **hydrolýza** – je to rozštěpení esterové vazby. Protože je nutná přítomnost vody tak se nazývá hydrolýza. Hydrolýza neprobíhá příliš ochotně. Je ale velmi často využívána a podle toho čím je podpořena, tak se může dělit na :
* kyselou hydrolýzu podpořenou přítomností silné kyseliny. Je to opak esterifikace
* zásaditou hydrolýzu, kdy výsledkem je vznik mýdel
* vodní parou (vaření či paření ostrou párou) rozkládají se původní složky
* enzymatickými lipázami, což je proces probíhající v živé hmotě či při zrání potravin. Uvolňují se MK, které pak mohou podléhat dalším žádoucím reakcím s hlediska senzorické kvality potraviny nebo naopak následný reakcím nevhodným s hlediska údržnosti potravin. O tom jakým způsobem budou probíhat tyto procesy rozhoduje kvalita surovin a dodržení fyzikálně chemických parametrů dané potravinářské výroby.

**Žluknutí tuků**

 soubor senzorických změn způsobený různými chemickými reakcemi jako jsou hydrolytické procesy, oxidoredukční a podobně.

* **hydrolytické** – z tuku odštěpené volné MK s krátkým řetězcem C4-C10 mají výrazné senzorické vlastnosti. Kyselina máselná dodává potravinám typický ostrý pach žluklému máslu. Kyseliny o délce C6-C10 zase mýdlovou pachuť
* **oxidativní** - u potravin kromě uvedených oxidačních reakcí v rámci MK jsou důležité **autooxidační** reakce tuků. Jejich průběh je poměrně složitý.

1. **iniciační reakce** - vznik volného radikálu R\* esteru MK. Je třeba energie na odštěpení H z řetězce – teplo a UV záření, radioaktivní, singletový kyslík, jiný volný radikál.

2. **propagační reakce**- z  volného R\* a kyslíku vzniká peroxylový radikál R-O-O\* a ten je velmi reaktivní a vytrhne H z jiné MK a vzniká hydroperoxid R-O-O-H a další radikál. – říká se tomu řetězení

3. **terminační reakce** za malého přístupu kyslíku stoupá pomalu koncentrace radikálů a často místo tvorby peroxylového radikálu se potkají dva radikály a zreagují spolu R-R a tím řetězení nebo napadání jiných látek za účelem získání chybějícího elektronu končí. Říká se tomu zhášení radikálů. Tuto schopnost má, ale řada látek, například vitamin C a vitamin E či karotenoidy. Tyto látky pak chrání tuky před žluknutím a stejnou funkci mají i v organismu, kdy zabraňují oxidaci především fosfolipidů a tím ochraňují tvořící se buněčné membrány.

Při dostatku kyslíku vznikají více peroxylové radikály a ty spolu reagují R-O-O-R.

* u nasycených MK je třeba dodat poměrně hodně energie k vytvoření R\*. Připadá v úvahu spíš při vaření, pečení apod.
* u jedné nenasycené vazby to jde výrazně lehčeji – dojde k vytvoření hydroperoxidu a posunu nenasycené vazby o jeden C. Zvláště snadno to jde u více nenasycených vazeb. Zde k těmto reakcím dochází vždy na metylové skupině mezi nenasycenými vazbami. Většinou pak vznikají „trasn“ MK. Dalším problémem jsou hydroxyperoxidy. Jako primární produkt reakce jsou velmi nestálé – odštěpují radikál vodíkový nebo hydroxylový (vzniká alkoxylový) radikál a tím jsou vysoce reaktivní.

 Odštěpením hydroxylové skupiny u radikálu může vznikat epoxokyseliny

 Epoxokyseliny jsou stále reaktivní vznikají hydroxo nebo oxokyseliny

Dochází často k roztržení uhlovodíkového řetězce za vzniku nízkomolekulárních produktů jako jsou jednodušší uhlovodíky, aldehydy, oxokyseliny, hydroxykyseliny – krátké řetězce mají výraznější senzorické i reaktivní vlastnosti. Aldehydy například dávají typickou žluklou příchuť zoxidovanému tuku.

**Podmínky**  - kromě teploty a množství kyslíku, singletového kyslíku ( exitovaná forma kyslíku ) má na uvedené reakce vliv aktivita vody. V malém množství spíše urychluje reakce, ale vzrůstání aktivity vody vede ke snížení rychlosti oxidace. Molekuly vody totiž omezují kontakt MK s přítomným kyslíkem.

**Ketonové žluknutí** – probíhá hlavně u másla. Uvolněné krátké MK se mikrobiálními enzymy dekarboxylují a oxidují za vzniku metylketonů. Některé jsou žádoucí při zrání sýrů u jiných naopak dochází k senzorickému znehodnocení potraviny.

**Heterolipidy**

 – jsou to estery, mají ale i další složky podle nichž je můžeme dělit na :

**Fosfolipidy** - které mohou být odvozeny od glycerolu nebo od sfingosinu ( sfingolipidy )

 **Odvozené od glycerolu** – jsou to většinou 1,2 diacylglyceroly a C 3 je esterifikován zbytkem kyseliny fosforečné ( fosfatidilový zbytek ) a na kyselinu je esterově dál vázán nějaký substituent. Pokud není jedna z pozic C1 nebo C2 na glycerolu obsazena MK nazívají se lysofosfadidylové zbytky. Příklady dalších nejčastější substituentů :

 Dusíkaté fosfolipidy

* navázán cholin – fosfatidilcholin (dříve lecitin)
* navázán etanol amin nebo L serin (dříve kefaliny)

tyto typy fosfolipidů jsou základními stavebními kameny biomembrán spolu s cholesterolem, bílkovinami a dalšími látkami.

Bezdusíkaté fosfolipidy

* inositolfosfatidy má jako substituent cyklický alkoholový cukr myoinositol
* dalším zajímavým bezdusíkatým derivátem je kardiolipin Je významně obsažen v srdečním svalu

**Odvozené od sfingosinu** – vlastně nepatří mezi tuky, protože nesplňují základní předpoklad, že jsou to estery. Protože však mnoho dalších derivátů se k sfingosinu pak váže esterovou vazbou, tak jsou vždy mezi tuky řazeny. Sfingosin a MK jsou vázané přes NH2 skupinu jako amid a na primární OH skupině sfingosinu je esterově vázaná kyselina fosforečná - základní ceramidofosfát.

* Přes kyselinu fosforečnou se podobně jako u fosfolipidu s glycerolem váže estericky např. cholin a vzniká sfingomyelin. Je to jedna z významných stavebních složek myelinové pochvy.

Ceramidy a cerebrosidy – hlavně pojivové tkáně kůže

**Glykolipydy**

* mají vázanou cukernou složku. Mohou vycházet jak s glycerolu tak sfingosinu. Častější a důležitější je sfingosin patří tam
* gangliosidy – velmi podobné, ale je zde připojen oligosacharid s minimálně 7 podjednotkami na něm ještě někdy bývá připojen zbytek sialové kyseliny – vysoký obsah v mozkové tkáni.

**Sulfolipidy**

 - stejné jako cerebrosidy, ale mají galaktózu sulfatovanou na C6 (– O SO3). Jsou součástí komplexních lipidů.

**Komplexní lipidy**

Význam komplexních lipidů – hlavně pro biologické membrány – jsou to membrány buněčných organel i vlastní cytoplasmatická membrána. Tyto membrány jsou tvořeny převážně lipidovou dvojvrstvou a částečně bílkovinami. Jedna strana lipidové dvojvrstvy je hydrofobní. To je ta část, kde jsou dlouhé uhlovodíkové řetězce zbytků MK vázaných v esterové vazbě a pak část hydrofilní, což je část obsahující zbytek kyseliny fosforečné a případně na ní navázané další substituenty. Tato část nese parciální náboj a má tudíž schopnost tvořit vodíkový můstek. Proto je pak tato část odpovědná za komunikaci s vodou a látkami v ní transportovanými. Dále jsou v membráně doprovodné látky fosfolipidů, doprovodné látky lipidů, bílkoviny a atd. Děje se přes ně výměna iontů, ale i specifické funkce jak je přenos nervového vzruchu.

Lipidová dvojvrstva tvoří strukturní základ a bílkoviny plní jak strukturní tak i aktivní funkce, především transport přes membránu.

Lipidová dvojvrstva má základní vlastnosti :

* je omezeně propustné pro ionty a polární molekuly
* slouží jako rozpouštědlo pro bílkoviny membrány
* samovolně zaceluje otvory v membráně

Lipidová dvojvrstva a její případné doprovodné látky má význam při transportu látek v organismu. Je to jediný způsob jak v organismu transportovat špatně rozpustné látky. Například tuky. Látka tukové povahy je v vnitřním prostředí organismu obklopena touto lipidovou dvojvrstvou. V případě velmi špatně rozpustné látku se tato dvojvrstva zdvojnásobí, aby bylo možno látku dopravit na místo určení. Vytváření vrstev je samovolný proces řídící se fyzikálně chemickými vlastnostmi transportovaných látek.