


---

---

---

---

---

---

---

---

### Funkcije lipidov v organizmu

Med lipide uvrščamo raznoliko skupino molekul, ki imajo skupno lastnost, da se slabo topijo v polarnih topilih (voda) in dobro v nepolarnih topilih (večina organskih topil)

Različni lipidi imajo v organizmu različne funkcije

**Membranski lipidi:**    **Založa energije:**    **Signalne molekule:**    **Nepolarni vitamini:**

GLICEROFOSFOLIPIDI	TRIACILGLICEROLI	STEROIDNI HORMONI	Vitamin A (gledanje-vid)
SFINGOLIPIDI		EIKOZANOIDI	Vitamin D (metabolizem P in Ca)
HOLESTEROL			Vitamin E (antioksidant)
			Vitamin K (strjevanje krvi)

---

---

---

---

---

---

---

---

### Lipidi v živilih

**Energijska vrednost**  
– 100 g maščob ima ≈ 900 Cal; 1 Cal = 1 kcal (4200 J)

**Esencialne maščobne kisline in vitamini**  
– linočna kislina, linolesna kislina, arahidonska kislina  
– vitamini A, D, E, K

**Aroma**  
– mnogo dobro hlapnih snovi se topi v maščobah (pogostokrat nezaželjene)

**Barva**  
– karotenoidi

**Antioksidanti**  
– tokoferoli (vitamin E)

**Emulgatorji**  
– fosfolipidi, monoacil in diacil gliceroli

---

---

---

---

---

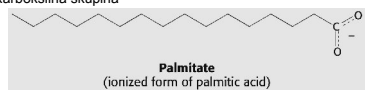
---

---

---

## Maščobne kisline

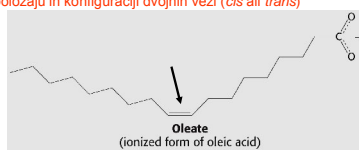
Maščobne kisline so sestavni del triacilglicerolov, fosfolipidov in glikolipidov. Za maščobne kisline je značilna dolga alkilna veriga na koncu katere je karboksilna skupina



palmitat:  
16 C-atomov  
(nasičena)

Maščobne kisline se razlikujejo po

- številu C-atomov (največkrat 16 ali 18)
- prisotnosti dvojnih vezi (nasičene - nenasičene),
- številu dvojnih vezi (mononenasičene, polinenasičene)
- položaju in konfiguraciji dvojnih vezi (*cis* ali *trans*)



oleat:  
18 C-atomov  
(mononenasičena)

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Nomenklatura maščobnih kislin

Nasičene  
oktadekanojska (18:0)

TRIV IME: stearinska kis.

Nenasičene

*cis*-9-oktadekenojska (18:1<sup>Δ9</sup>)

TRIV IME: oleinska kis.

*cis*-9, *cis*-12-oktadekandienojska (18:2<sup>Δ9,12</sup>)

TRIV IME: linolna kis.

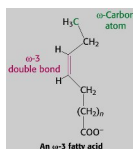
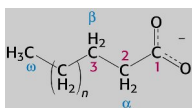
*cis*-9, *cis*-12, *cis*-15-oktadekantrienojska (18:3<sup>Δ9,12,15</sup>)

TRIV IME: linolenska kis.

- Pozicija dvojne vezi se šteje od karboksilne skupine naprej
- Ogljikove atome označujemo tudi s črkami grške abecede (α, β, γ, ..., ω)

Alternativne numerične oznake (npr. za linolno kislino)

- 18:2<sup>Δ9,12</sup>
- 18:2 (9,12)
- 18:2 Δ9
- 18:2 ω-6
- 18:2 ω6




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Tališča nasičenih maščobnih kislin

Table 3.6. Saturated fatty acids

Abbreviated designation	Structure	Systematic name	Common name	Melting point (°C)
<i>n</i> : Even numbered straight chain fatty acids				
4:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Butanoic acid	Butyric acid	-7.9
6:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Hexanoic acid	Caproic acid	-3.9
8:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	Octanoic acid	Caprylic acid	16.3
10:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	Decanoic acid	Capric acid	31.3
12:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	Dodecanoic acid	Lauric acid	44.0
14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	Tetradecanoic acid	Myristic acid	54.1
16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Hexadecanoic acid	Palmitic acid	62.9
18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Octadecanoic acid	Stearic acid	69.6
20:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	Eicosanoic acid	Arachidic acid	75.5
22:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH	Docosanoic acid	Behenic acid	80.0
24:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH	Tetracosanoic acid	Lignoceric acid	84.2
26:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> COOH	Hexacosanoic acid	Cerotic acid	87.7

Tališča rastejo z dolžino verige

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Tališča nenasičenih maščobnih kislin

Večina je v cis-konfiguraciji

Polinenasičene MK

največkrat nimajo

konjugiranih dvojnih vezi

Ločimo tri osnovne družine

ω3 (esencialne)

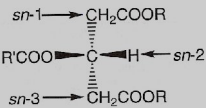
ω6 (esencialne)

ω9

Abbreviated designation	Structure	Common name	Melting point (°C)
<i>n-1 family</i>			
18:1 (n-7)	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Oleic acid	17.2
22:1 (n-13)	$-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}=\text{CH}-$	Eric acid	34.2
24:1 (n-15)	$-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}=\text{CH}-$	Nervonic acid	42.5
<i>n-6 family</i>			
18:2 (n-7, 12)	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Linoleic acid	5.0
18:3 (n-7, 12)	$-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$\gamma$ -Linolenic acid	-49.5
20:4 (2,8, 11, 14)	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	Arachidonic acid	-49.5
<i>n-3 family</i>			
18:3 (5,12, 15)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\alpha$ -Linolenic acid	11.0
20:5 (5,8, 11, 14, 17)	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	<b>elkzapentaenojska</b>	
22:6 (4,7, 10, 13, 16, 19)	$-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH})_2$	<b>dokozaheksaenojska</b>	
<i>n-7 family</i>			
18:1 (9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Oleic acid	17.2
16:1 (9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$	Palmitoleic acid	6.1
14:1 (9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$	Myristic acid	

## Maščobne kisline so zaestrene

- Več kot 99 % MK v rastlinskih in živalskih tkivih je vezanih (glicerol, sfingozin, holesterol)
- Proste MK so citotoksične-vplivajo na strukturo membrane
- Mono, di in triacilgliceroli
- Stereospecifično označevanje *sn-1*, *sn-2*, *sn-3* (3-OH skupine glicerola)
- Kot prvi glicerolov atom je definiran tisti, ki kaže v ustrezni projekciji zgoraj in je pod ravnino (slika). Primer: *sn-1*-palmito-2-oleo-3-stearin
- Triacilgliceroli iz različnih virov (živil bitij) se razlikujejo glede na preferenco MK za ustrezne pozicije.
- V splošnem pa velja, da so na poziciji 2 predvsem nenasičene MK, na pozicijah 1 in 3 pa predvsem nasičene in enkrat-nenasičene z dolgo verigo

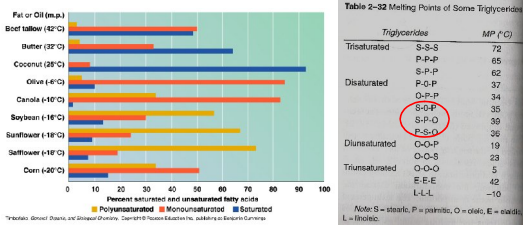


## Maščobnokislinska sestava nekaterih maščob in olj (tiacilglicerolov = TAG)

Food lipid	Fatty Acid Composition (Weight % of Total Fatty Acids) of Common Foods (Only the Major Fatty Acids in These Products Are Listed)											Total Saturated	Crystal liquid			
	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	16:1(A)	16:0	16:1(B)	18:1(A)	18:2(A)			18:1(B)	20:1(A)	22:1(A)
Olive						13.7	1.2	2.5	71.1	10.0	0.6				16.2	$\beta$
Canola						3.9	0.2	1.9	64.1	18.7	9.2				3.7	$\beta$
Corn						12.2	0.1	2.2	75.5	7.8	0.9				14.4	$\beta$
Soybean						0.1	1.0	0.1	4.0	75.4	53.2	7.8			15.0	$\beta$
Linseed						4.8			4.7	19.9	15.9	22.7			9.2	$\beta$
Cocunut	0.5	6.0	6.4		48.5	17.6	8.4		2.5	6.5	1.2			91.9	$\beta$	
Olive						9	25.8	0.3	34.5	35.3	2.9			60.4	$\beta$	
Butterfat						0.9			14.5	38.2	2.9	0.5		62.7	$\beta$	
Beef fat						0.1	0.1	3.3	25.5	3.4	21.6	28.7	2.2	0.6	50.4	$\beta$
Pork fat						0.1	0.1	1.5	24.8	3.1	12.2	35.1	9.0	0.1	38.8	$\beta$
Chicken						0.2	1.3	2.2	6.5	79	9.9			3.1	$\beta$	
Atlantic Salmon						5.0	19.9	9.5	2.5	21.4	1.1	0.8	1.9	11.9	23.4	$\beta$
Crabapple						0.3	22.1	3.3	7.7	30.6	11.3	0.5		20.1	$\beta$	

- TAG tropskih rastlin največkrat vsebujejo relativno veliko nasičenih MK.
- Pri govedini mikrobi saturirajo MK v vampu. Ker v rastlinski hrani prevladujejo MK z 18 ogljikovimi atomi, je relativno dosti stearinske kisline (18:0).
- Mikroorganizmi pretvorijo določene OH v organske kisline, ki se v mlečnih žlezah pretvorijo v 4:0 in 6:0.
- Dolgoveržne omega-3 pri nekaterih ribah so iz planktona.

### Tališče TAG je odvisno od MK sestave in razporeditve




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

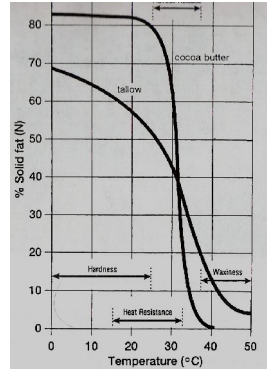
---

### Oblika prehoda med trdo in tekočo

Table 3.13. Average fatty acid and triacylglycerol composition (weight-%) of cocoa butter, tallow and lardine tallow (a cocoa butter substitute)

	Cocoa butter	Edible beef tallow	Bomen tallow <sup>a</sup>
16:0	25	36	20
18:0	37	25	42
20:0	1	1	1
18:1 (9)	34	37	36
18:2 (9,12)	3	2	1
SSS <sup>b</sup>	2	29	4
SUS	81	33	80
SUU	1	16	1
SUU	15	18	14
UUU	1	2	1

<sup>a</sup> cf. 14.3.2.2.3  
<sup>b</sup> S: Saturated, and U: unsaturated fatty acids.



Zaradi heterogenosti sestave TAG je prehod pri podobni MK sestavi precej manj strm.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

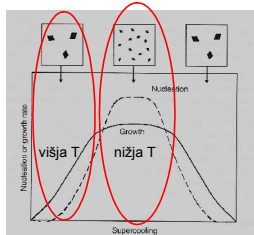
---

---

---

### Kristalizacija triacilglicerolov

- V trdnem stanju imajo maščobe/olja večjo gostoto (tekoče 0,91-0,93 kg/l; trdno 1,0-1,06 kg/l)
- TAG z nasičenimi in linearni MK imajo v trdnem stanju večjo gostoto (pakiranje).
- TAG brez prisotnosti nečistoč kristalizirajo šele pri  $T_c$ , ki so tudi za 10 °C nižje od  $T_m$  (metastabilno stanje).
- Z izbiro temperature pri kateri poteka kristalizacija lahko vplivamo na velikost kristalov.
- Če je hitrost pojavljanja novih kristalizacijskih jeder večja od hitrosti rasti kristalov, dobimo majhne kristale.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Molekularna organizacija kristalov pri triacilglicerolih

Večina TAG je strukturno heterogenih

- Pri počasnem hlajenju se lahko iz raztopine izločijo določeni kristali (npr. oljčno olje); dobimo heterogeno zmes z neenakomerno sestavo po celotnem volumnu.
- Pri hitrem hlajenju na temperaturo pod  $T_m$  dobimo homogeno zmes različnih kristalov (tudi če se razlikujejo v  $T_m$ ).

Polimorfizem-ista snov lahko nastopa v več kristalnih oblikah ( $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$ ). To velja tudi za strukturno homogene TAG.

•Pri hitrem ohlajevanju dobimo majhne kristale, ki so zelo neurejeni ( $\alpha$ ). Ta oblika najprej nastane, vendar je termodinamsko najmanj stabilna. Tri skladiščenju lahko preide v katero od  $\beta$  oblik.

• $\beta'$  struktura je bolj urejena od  $\alpha$ . Zaželjena je pri margarinah in različnih namazih. Nežna tekstura.

• $\beta$  struktura je najbolj urejena in termodinamsko najbolj stabilna. Veliki kristali. Zrnata tekstura. Kakavovo maslo in svinjska mast.

---

---

---

---

---

---

---

---

### Kako lahko vplivamo na delež trdne faze v triacilglicerolih

•Mešanje različnih triacilglicerolov

•Prehrana živali. Npr. povečanje deleža nenasičenih MK v krmi. Ni učinkovito pri prežvekovalcih, saj bakterije v vampu hidrogenirajo TAG.

•Genetska modifikacija. Poleg klasične selekcije, lahko uporabimo tudi genetsko modificirane organizme. Sončnice, ki imajo v semenu večji delež oleinske kisline.

•Frakcionacija pri nižjih temperaturah-delna kristalizacija. Odfiltrira se trdne masti. Vinterizacija rastlinskih olj. Ključno za olja, ki jih uporabljamo v emulzijah (izločeni trdni kristali bi destabilizirali emulzijo).

•Hidrogeniranje nenasičenih maščobnih kislin.

•Transesterifikacija TAG.

---

---

---

---

---

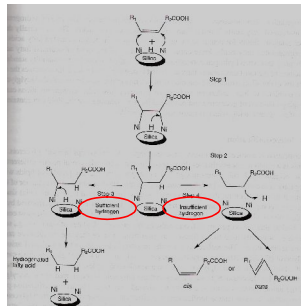
---

---

---

### Hidrogeniranje

- Katalitsko hidrogeniranje (Ni) pri temperaturah 250 °C - 300 °C v prisotnosti vodika.
- Izboljšanje funkcionalnih lastnosti (višje tališče, sprememba teksture, večja oksidativna stabilnost).
- Poslabšanje prehranskih lastnosti. Nasičene MK, možnost nastanka *trans*-nenasičenih MK.



---

---

---

---

---

---

---

---

### Transesterifikacija

- Sprememba sestave posameznih TAG v mešanici.
- Je nadgradnja klasičnega mešanja različnih TAG.
- Rezultat je sprememba profila tališča brez sprememb v sestavi MK. Iz dvostopenjskega prehoda (zmešamo mast + olje) lahko dobimo zvezen prehod.
- S transesterifikacijo se lahko spremeni preferenčnost za posamezno kristalizacijsko obliko ( $\beta'$ ,  $\beta$ ). Z večjo heterogenostjo TAG se poveča verjetnost za manj urejeno  $\beta'$  strukturo
- Postopek lahko vodimo kemijsko 100 °C -150 °C ali encimsko z lipazami.
- Z regulacijo temperature lahko dosežemo, da TAG iz nasičenih MK izpadejo iz raztopine (usmerjena transesterifikacija).
- Transesterifikacija z lipazami je lahko MK in položajno specifična (visoka cena)

---

---

---

---

---

---

---

---

### Hidroliza triacilglicerolov

Kislinsko število je merilo kakovosti TAG  
Največkrat poteče hidroliza na sn1 in sn3

#### Kemijska:

- Povišana T (cvrtje 225 °C -280 °C); bazičen pH.
- Povečanje viskoznosti, penjenje, polimerizacija razgradnih produktov, porjavenje, znižanje temperature dimljenja, neprijetne arome.

#### Encimsko katalizirana:

- Encimska hidroliza z lipazami, ki so že prisotne v živilih (ali mikrobiološka kontaminacija).
- Za denaturacijo encimov je potrebna termična denaturacija.
- Problem pri zmrznjenih ribah-encimska hidroliza s fosfolipazami (tekstura, vezava vode, neprijetne arome).
- Problem v mlečni industriji (inhibicija Renina, emulgator).

---

---

---

---

---

---

---

---

### Oksidacija triacilglicerolov (nenasičenih MK)

#### •Oksidativna žarkost

- Oksidativna žarkost je posledica kemijske reakcije kisika z nenasičenimi MK v TAG
- Pogostokrat govorimo o avtooksidaciji, saj se reakcijska hitrost povečuje s potekom reakcije
- Posledica oksidacije so problemi povezani s kvaliteto
  - Nezaželjene arome
  - Sprememba barve (porjavenje, razgradnja narvnih barvil)
  - Zmanjšana prehranska vrednosti živil
    - Esencialne MK
    - vitamini
  - Nastanek toksičnih produktov

---

---

---

---

---

---

---

---

### Dejavniki, ki vplivajo na oksidacijo MK v triacilglicerolih

Na hitrost oksidacije vplivajo

- **Delež nenasičenih MK** (polinenasičene so bolj reaktivne)
- **Prisotnost pro in antioksidantov**
  - Prooksidanti pospešujejo oksidacijo
  - Antiooksidanti zavirajo oksidacijo
- **Parcialni tlak O<sub>2</sub>**
  - Pri nizkih parcialnih tlak se zmanjša stopnja oksidacije
- Shranjevanje maščob
  - **Temperatura**
  - **Svetloba**
- **Vodna aktivnost** (ni enoznačnega vpliva)
- **Površina** (izpostavljenost kisiku)

---

---

---

---

---

---

---

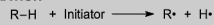
---

---

---

### Tri stopnje avtooksidacije MK

#### A. INITIATION



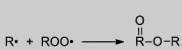
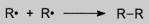
Po odstarnitvi vodikovega atoma z MK (proste ali zaestrene) nastane prosti radikal (reaktivna spojina z nesparjenim elektronom). Začetek ali **inicijacija**.

#### B. PROPAGATION



Po adiciji kisika na prosti radikal, ki je nastal iz MK, se tvori **peroksilni radikal (ROO·)**. Ta reagira z Mašobno kislino in ji odvzame vodikov atom. Pri tem nastane **hidroperoksid (ROOH)** in nov MK radikal. To je **propagacija**.

#### C. TERMINATION



Reakcija dveh prostih radikalov rezultira v neradikalnem produktu. To je **terminacija**.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

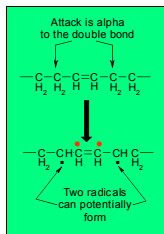
### Inicijacija- začetna tvorba radikalov

Table 3.26. Energy requirement for a H-atom abstraction

	D <sub>0</sub> (kJ/mole)
H	
CH <sub>3</sub> -	432
CH <sub>2</sub> -CH-	418
-CH-CH=CH-	322
-CH=CH-CH=CH-	272

• Za odcep vodikovih atomov, ki so na ogljikovem atomu ob dvojni vezi je potrebna manjša energija (nenasičene MK).

• Potrebna energija za odcep vodikovega atoma je lahko foton (**fotokemična aktivacija**) ali **termična energija** (energija, ki se sprosti ob trku molekul). Vzrok je lahko tudi **ionizirajoče sevanje** (nastanek reaktivnega OH<sup>+</sup> radikala iz vode, ki odvzame vodikov atom MK).



• Zaradi možnosti preemstitve dvojne vezi lahko dobimo **stiri** radikalske oblike (na 4 ogljikovih atomih).  
• Pri odcepu vodika s CH<sub>2</sub> skupine med dvema dvojnima vezema dobimo **tri** radikalske oblike.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Propagacija -na primeru linolne kisline (18:2)**

**FAZA 1 (vezava kisika)**

Ker vsebuje linolna kislina dve dvojni vezi, so nastale 3 radikalske oblike.

V nastalih radikalskih oblikah se tvorijo tudi oksidirane MK s konjugiranimi dvojnimi vezmi.

**B.**  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   
 or  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}=(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   
 or  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{C}=(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

Tu se H najlažje odcepi

**C.**  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{OO}\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   
 or  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{OO}\cdot}{\text{C}}-\text{C}=(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   
 or  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{OO}\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}=(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Propagacija -na primeru linolne kisline (18:2)**

**FAZA 2**  
 (odvzem vodikovega atoma, drugi MK) iz katere seveda nastane nov radikal.

Po sprejetju protona nastane hidroperoksid (ROOH).

Hidroperoksidi so nestabilne molekule. Pri razpadu hidroperoksidov nastanejo novi produkti, ki so problematični s stališča kvalitete.

**Peroksidno število**  
 (mmol peroksida/kg maščobe) je pomembno merilo kakovosti maščob.

**D.**  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{OOH}}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   
 or  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{OOH}}{\text{C}}-\text{C}=(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   
 or  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{OOH}}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}=(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Molekule kisika so lahko bolj ali manj reaktivne**

•Stabilni radikal oz. biradikal  
 •Počasi reagira z organskimi snovmi (ta oblika kisika reagira z radikalom MK)

$^3\text{O}_2$  (↑↓↑↓↑↓) tripletni kisik ("nereaktiven")

osnovno stanje aktivni aktivni

fotokemična aktivacija

94 kJ/mol  $^1\text{O}_2$  (↑↓↑↓) singletni kisik, delta (reaktiven) ni radikal

158 kJ/mol  $^1\text{O}_2$  (↑↓↑↓) singletni kisik, sigma (reaktiven) radikal

hitro

**DIREKTNO REAGIRA Z MK**

---

---

---

---

---

---

---

---

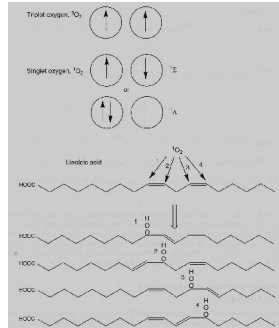
---

---



### Neradikalska oksidacija linolne kisline s singletnim kisikom

- Oksidacija poteka po drugem mehanizmu, kisik se veže na druge ogljikove atome
- Nastanek singletnega kisika po absorpciji svetlobe močno pospešijo molekule klorofila, riboflavina, mioglobina (katalizatorji).



- Peroksidi maščobnih kislin lahko nastajajo tudi v encimsko katalizirani reakciji (lipooksigenaze)

---

---

---

---

---

---

---

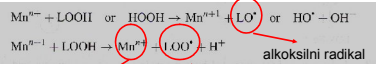
---

---

---

### Oksidacija hidroperoksidov-kovinski ioni kot prooksidanti

Za nadaljnjo oksidacijo so ključne reducirane oblike redoks aktivnih ionov ( $Fe^{2+}$ ,  $Cu^+$ )



Regeneracija reducirane oblike Lahko vstopa v reakcije z MK, nastanek novih radikalov

Oksidacijo hidroperoksidov pospešujejo snovi, ki lahko reducirajo oksidirane oblike kovinskih ionov

- Superoskidni anionski radikal:  $^{\bullet}O_2^-$  (mioglobin, določeni encimi).
- Tudi nekateri "antioksidanti" npr. vitamin C-askorbinska kislina .

- ↑ temperatura pospeši razpad peroksidov (pri cvrenju razpadejo).
- Svetloba.

---

---

---

---

---

---

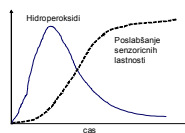
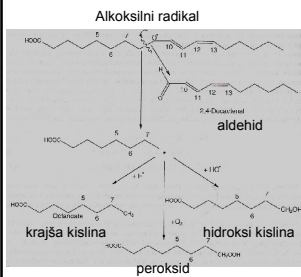
---

---

---

---

### Razpad alkoksilnih radikalov in nastanek oksidiranih produktov



- Nastanejo
- Aldehidi
  - Alkoholi
  - Kislina s krajšo verigo

Te spojine so dobro hlapne. Mnoge imajo neprijeten vonj. Žarkost maščob.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Na kašen način lahko upočasnimo oksidacijo maščob

Odstranimo kisik

- Pakiranje v modificirano atmosfero ali vakuum

Zmanjšamo izpostavljenost svetlobi

- Uporaba temne embalaže

Odstranimo kovine

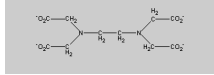
- Uporaba kelatorjev (EDTA, citronska kislina)

Izogibamo se povišani temperaturi

Uporabljamo manj nenasičene ali nenasičene TAG

- Nič dvojnih vezi → drastično zmanjšamo oksidacijo
- Hidrogeniranje → manj dvojnih vezi

Uporaba snovi, ki tvorijo stabilne radikale (antioksidanti)




---

---

---

---

---

---

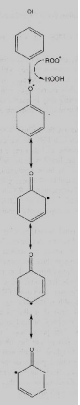
---

---

---

---

### Antioksidanti

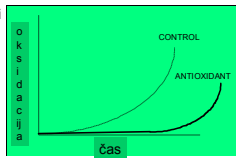
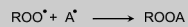


Upočasnijo oksidacijo lipidov  
Donirajo vodikov atom lipidnim radikalom, sami pa tvorijo stabilne radikale (resonančna stabilizacija).

Radikalne oblike antioksidantov lahko reagirajo z lipidnimi radikali (terminacija)

Mnogi antioksidanti so že prisotni v živilih (rafinacija + in -)

Antioksidante, naravne in ssintetične lahko dodamo, da stabiliziramo lipide




---

---

---

---

---

---

---

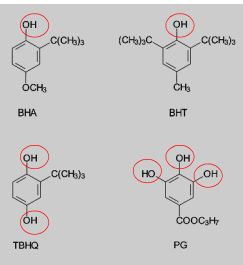
---

---

---

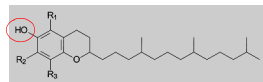
### Nekateri naravni in sintetični antioksidanti

Sintetični antioksidanti

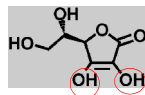


Trend v industriji so "naravni" antioksidanti

Ekstrakti rožmarinovega olja



Vitamin E, tokoferol



Vitamin C, askorbinska kislina

Polarni paradoks (lokalna koncentracija)

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Metode za ugotavljanje oksidativnih poškodb lipidov

Produkti primarne oksidacije (do peroksidov)

- Tvorba konjugiranih vezi → ↑ absorbanca pri 234 nm za diene; 270 nm za triene
- Merjenje peroksidnega števila ( $I^{\cdot} \rightarrow I_2 \rightarrow$  tiosulfat)

Razpadni produkti, ki nastanejo iz peroksidov

- Analiza hlapnih produktov s plinsko kromatografijo
- Rancimat (nastajajo hlapni produkti, ki jih vodimo v vodo; sprememba prevodnosti)
- Določanje karbonilov ( $C=O$ ); po dodatku določenih reagentov (anizidin) se tvorijo obarvani produkti
- Določanje malondialdehida (produkt oksidacije polinenasičenih MK) s tiobarbiturno kislino

---

---

---

---

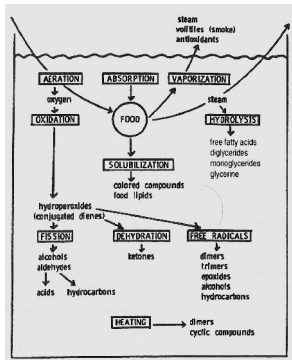
---

---

---

---

### Friteza-kemijski reaktor



---

---

---

---

---

---

---

---

### Lepši obraz lipidov

- Velika kalorična vrednost lipidov na enoto mase (to je pozitivna lastnost)
- Esencialne maščobne kisline
- Konjugirana linolna kislina
- Fitosteroli
- Karotenoidi
- Lipidi z majhno kalorično vrednostjo (perverzija zahodnega sveta)

---

---

---

---

---

---

---

---

### MAŠČOBE SO OSNOVNI VIR SHRANJENE ENERGIJE

•Energijska vsebnost v 100g : ZA OKSIDACIJO S KISIKOM

- bencin: 4300kJ/100g ≈ 1000 kcal/100g
- maščobe: 3800 kJ/100g ≈ 900 kcal/100g
- etanol: 2700kj/100g ≈ 640 kcal/100g
- ogljikovi hidrati 1600 kJ/100g ≈ 400 kcal/100g
- proteini: 1700 kJ/100g ≈ 400 kcal/100g

•**ZAKAJ???**

Energija, ki jo ima shranjena povprečno velika oseba s težo 70 kg

sestavina	suha teža (g)	energijska vsebnost (kJ)
• maščoba	15,000	570,000
• proteini	6,000	102,000
• glikogen	225	3,600

Maščoba je najbolj racionalno shranjena energija, saj imajo več kot dvakratno količino energije v enaki masi v primerjavi z OH in proteini. Dejansko razmerje je še bolj v korist maščobe, saj le ta za shranjevanje ne potrebuje vode, medtem ko so ogljikovi hidrati raztopljeni v vodi. Razmerje med učinkovitostjo je (1:6 do 1:8); hidratizirani OH: maščobe.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Esencialne MK

- Človeško telo ne more sintetizirati ω3 in ω6 MK.
- Znotraj posamezne skupine potekajo pretvorbe.
- Zgodovinsko razmerje ω3/ω6 je bilo približno 1:1; danes 1:7.

•Viri ω3 so določena semena (lan, tudi soja)-linolenska kislina.

•Vir dolgoveržnih ω3 MK so predvsem določene plave ribe (sardele, losos, polenovke).

•Obstajajo bolj ali manj trdni dokazi, da dolgoveržne ω3 MK vplivajo na zmanjšanje krvožilnih obolenj, določene bolezni imunskega sistema, povečane kognitivnih sposobnosti).

•Dodajanje v določena živila (mleko, hrane za kokoši nesnice); prehranski dodatki v obliki kapsul.

•Ker je lahko motena sinteza dolgoveržnih ω3 MK, moramo paziti na vnos EPA in DHA.

TABLE 4.1  
The ω-3 Fatty Acid Content of Selected Fish

Fish	g ω-3 Fatty Acids/100 g fish
Trout (Silver salmon)	15.9
Tuna (light)	0.3
Atlantic salmon (farmed)	1.3-2.1
Chinook salmon (wild)	1.4
Halibut	2.6
Mackarel	6.4-1.4
Sal	0.2
Flounder	0.5
Codfish	0.1

Source: DIXON J. (1991) Compendium of Food, Fish Oil and Selected Proteins. USDA Handbook 6-10 (Washington DC).

Konjugirana linolna kislina

•c9, r11-CLA

•Antikancerogena?

•Vpliv na sintezo eikozanoidov

•V prežvekcvalcih (vamp)

---

---

---

---

---

---

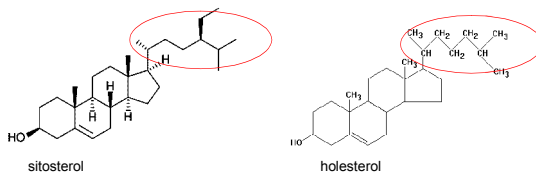
---

---

---

---

### Fitosteroli



Rastlinski steroli zmanjšajo resorpcijo holesterola in žolčnih kislin

- Ob hkratnem uživanju rastlinskih in živalskih sterolov lahko zmanjšamo vnos holesterola (10-15%)
- Manj LDL holesterola
- Bece!

Dobri, stari holesterol ni nič kriv (preveč dobro živimo).

---

---

---

---

---

---

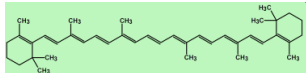
---

---

---

---

### $\beta$ -karoten in ostali karotenoidi



- Lepe oranžno rdeče barve (mnogo konjugiranih dvojnih vezi → absorbanca pri velikih valovnih dolžinah)
- Prekurzor vitamina A
- $\beta$ -karoten poveča verjetnost za raka na pljučih pri kadilcih
- Karotenoidi (likopen) zmanjšajo verjetnost za rak na prostati
- Termična obdelava živil bogatih z likopenom (linearen karotenoid, brez obročev) izboljša prehransko vrednost; trans v cis

---

---

---

---

---

---

---

---

### Lipidi z majhno kalorično vrednostjo

Olestra (Procter and Gamble Co.)

- 6-8 MK (>C12) je z estrskimi vezmi vezanih na saharozo
- Ker lipaze zaradi steričnih vplivov (velika molekula, ne pridejo do vezi) ne morejo hidrolizirati estrskih vezi, je njihova kalorična vrednost enaka nič
- Izloči se z blatom (lahko veže lipidotopne vitamine, diareja)
- Dovoljena uporaba v oljih za cvrtje (čips)

Salatrim

- TAG, ki vsebujejo na sn-1 in sn-3 C18:0 MK, ki se po hidrolizi relativno slabo resorbira (slabotopne kalcijeve soli)
- Na sn-2 mestu ima kratkoverižno MK ( $\leq$  C6); ki ima relativno manj kalorij
- Dejanska kalorična vrednost takšnih TAG je manjša za 1/3

---

---

---

---

---

---

---

---