

Липиды растений и их обмен

- Классификация липидов
- Основные группы растительных липидов
- Биосинтез липидов в растениях
- Особенности биodeградации липидов у растений



К липидам относятся вещества, различающиеся по химическому составу, строению и выполняемым функциям, но обладающие близкими физико-химическими свойствами. Они содержат гидрофобные радикалы и группировки, вследствие чего не растворяются в воде, но хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.



Классификация липидов

Липиды

Простые липиды

Сложные липиды

Стероиды

Оксилипины

Жирные кислоты и их производные

Нейтральные

Полярные

Пигменты

Лигнин и суберин

Триглицериды

Фосфолипиды

Воска

Гликолипиды

Эфиры стероидов

Прочие полярные липиды



Содержание главных жирных кислот в растительных маслах (% к их общему количеству)

Кислота	Соевое масло	Подсолнечное масло	Оливковое масло	Кукурузное масло	Льняное масло
Пальмитиновая	6	–	9	15	12
Стеариновая	4	9	2	–	–
Олеиновая	22	39	82	24	19
Линолевая	49	46	4	61	16
Линоленовая	10	–	–	–	52

Содержание **структурных липидов** в вегетативных частях растений составляет **0,1-0,5%**.

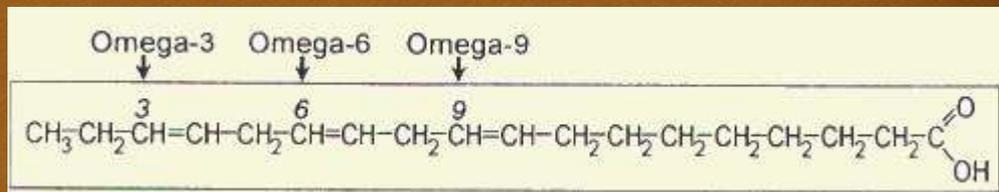
Накопление **запасных липидов** в семенах достигает следующих величин:

- зерно злаковых и зернобобовых культур - **1-8%**,
- соя и хлопчатник - **20-30%**,
- подсолнечник, арахис, лен, конопля, рапс, горчица, маслины - **20-50%**, мак, клещевина, ядра орехов - **50-60%**,
- в зародышах зерновок пшеницы - **8-14%**, кукурузы - **30-40%**.

Строение жирных кислот

Насыщенные жирные кислоты

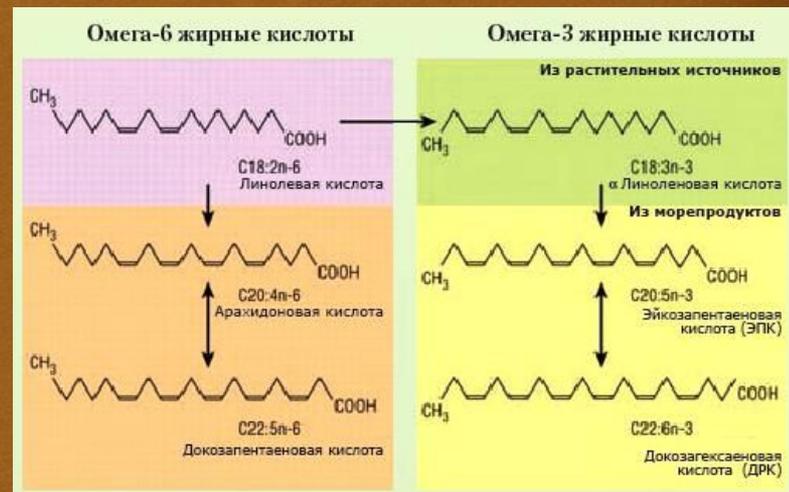
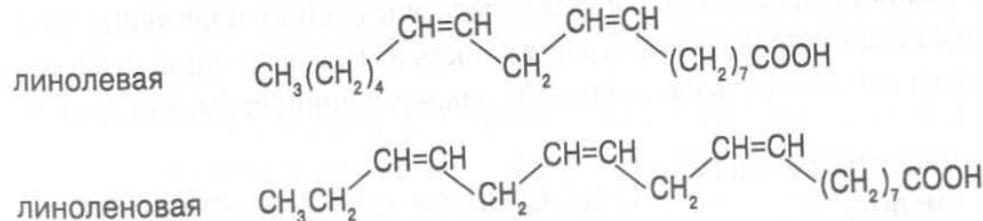
лауриновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
миристиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
пальмитиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
стеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
арахиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$



Ненасыщенные жирные кислоты

олеиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
линолевая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
линоленовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
арахидоновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

Цис-изомеры ненасыщенных жирных кислот



В касторовом масле много рицинолевой кислоты:



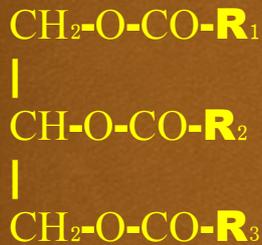
В семенах рапса, горчицы, рыжика содержится эруковая кислота:



Содержание в маслах омега-3 и омега-6 жирных кислот

Растительные масла	ОМЕГА-3	ОМЕГА-6
Масла с высоким уровнем ОМЕГА-3 жирных кислот		
Льняное	44	30
Конопляное	26	54
Кедровое	23	37
Грецкого ореха	10	53
Масла с небольшим содержанием или отсутствием ОМЕГА-3 жирных кислот		
Соевое	10	50
Рапсовое	8	16
Подсолнечное	1	60
Оливковое	следы	12
Кукурузное	следы	44
Тыквенное	следы	49
Арахисовое	0	17
Хлопковое	0	50
Кунжутное	0	60

Строение, свойства и биологические функции жиров

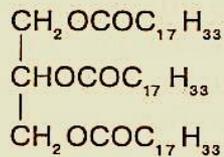


R_1 , R_2 и R_3 – радикалы жирных кислот

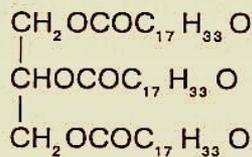
Ацилглицерины

однокислотные

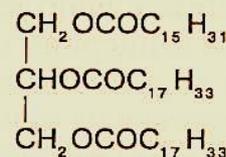
разнокислотные



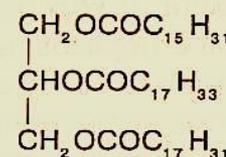
триолеин



тририцинолеин



пальмитино-диолеин



пальмитино-олеинолинолеин

В кокосовом и пальмовом маслах найдены стеародипальмитин, олеодипальмитин, миристорипальмитин, миристорилаурин, пальмитодимиристин и лауродимиристин



Биосинтез жирных кислот

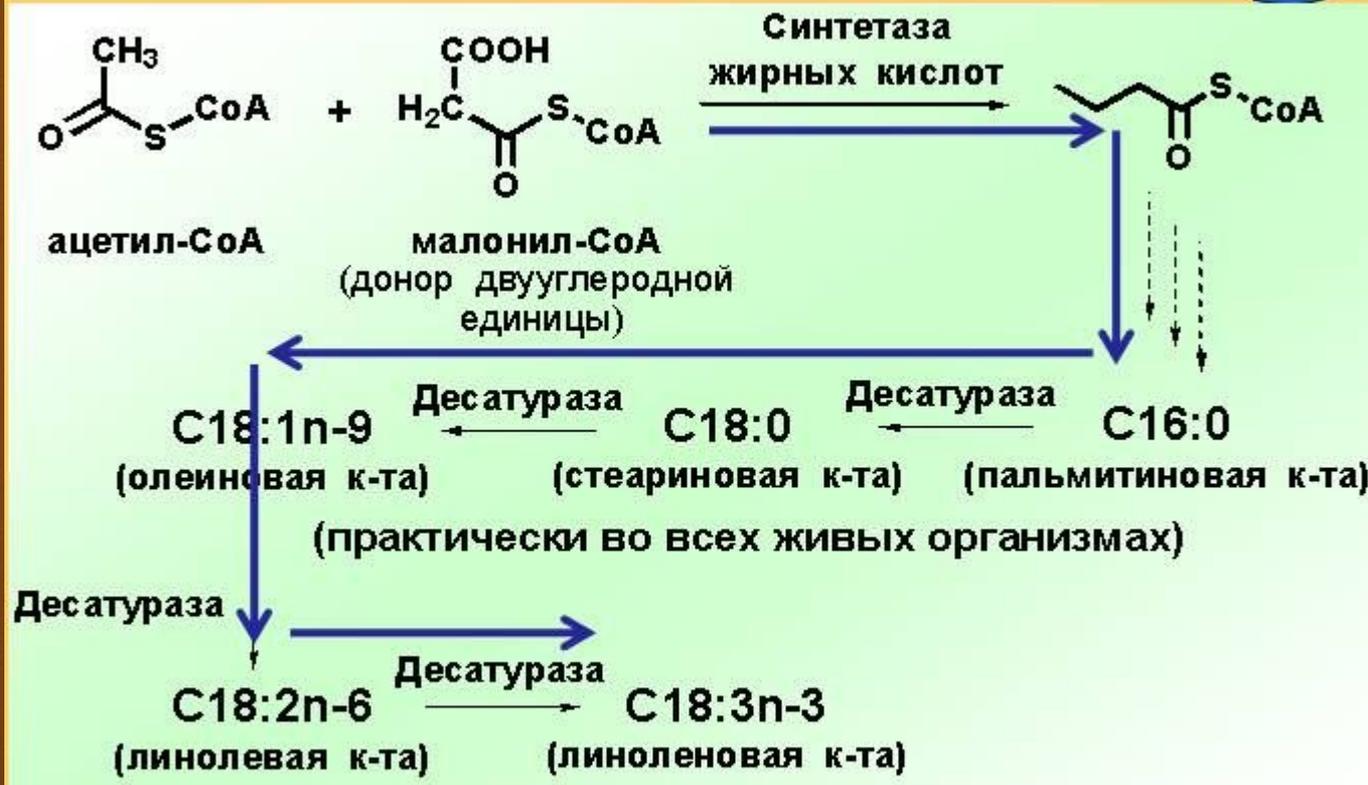
Ацетил-CoA

Малонил-CoA

Пальмитиновая кислота
или ее производное

Насыщенные жирные
кислоты с длинной
углеродной цепью

Моно- и полиеновые
жирные кислоты с
длинной углеродной
цепью

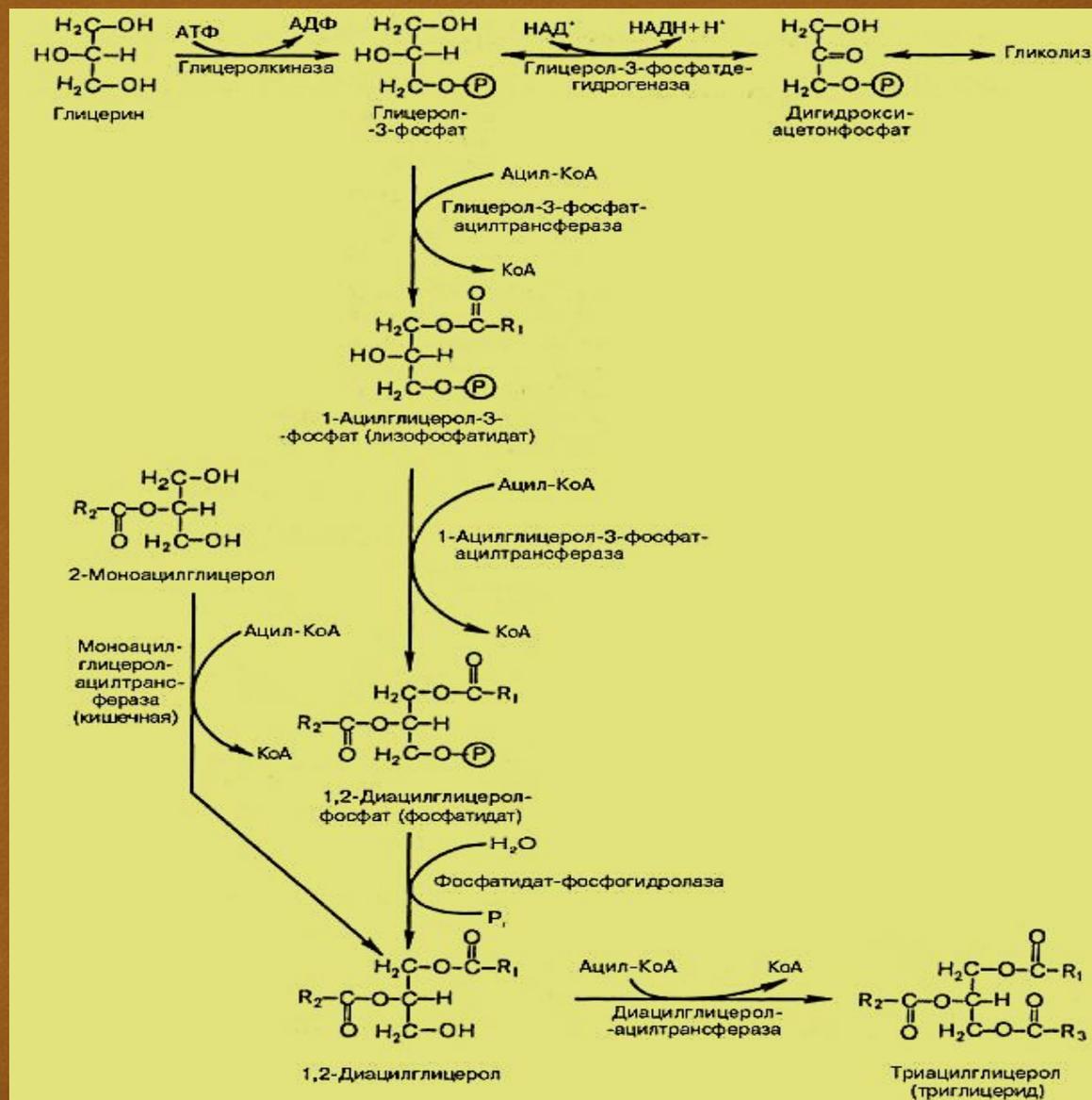


Биосинтез жиров

образование остатков жирных кислот

образование остатка глицерола

присоединение жирных кислот к глицеролу



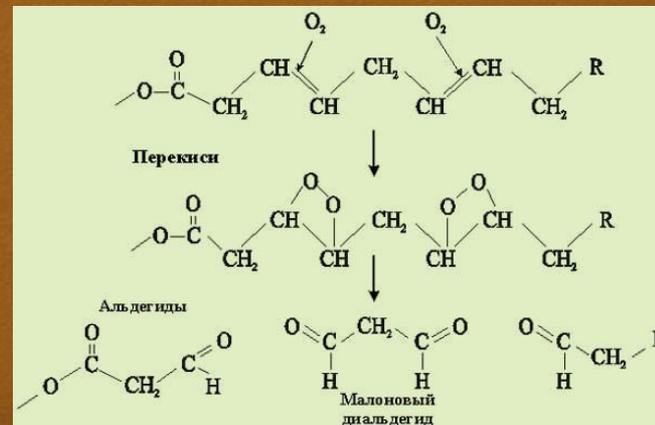
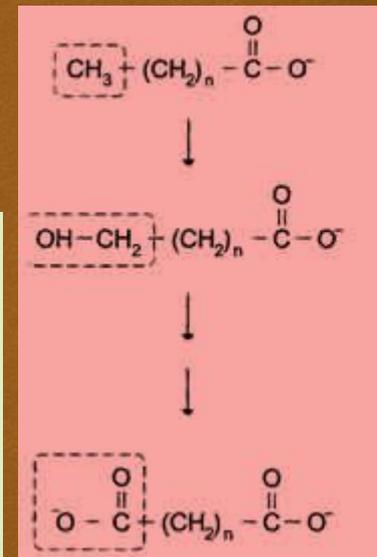
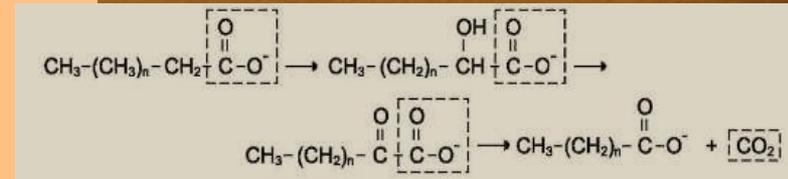
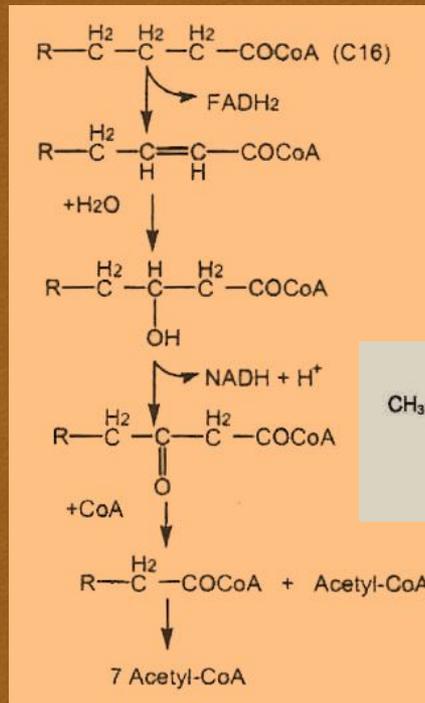
Биодеградация липидов

β-окисление – главный путь деградации насыщенных жирных кислот, основными продуктами которого являются уксусная кислота, АТФ и восстановитель.

α-окисление – катаболизм насыщенных жирных кислот, которые превращаются в углекислый газ и молекулы восстановителя.

ω-окисление – представляет собой катаболизм жирных кислот, имеющих кислородсодержащие группы.

оксигеназный путь деградации ненасыщенных линолевой и линоленовой жирных кислот.

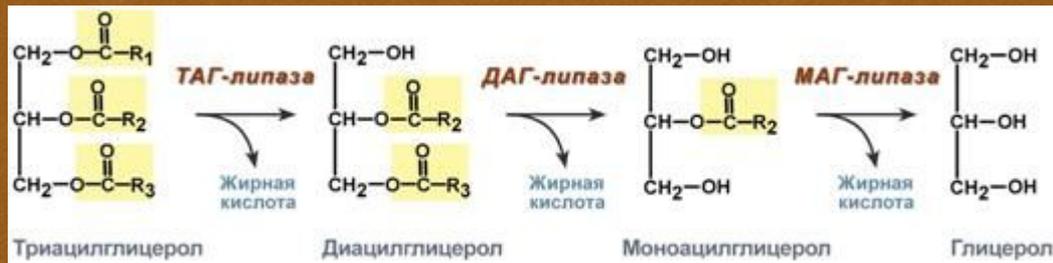


Среднее содержание жира в семенах и плодах важнейших культурных растений

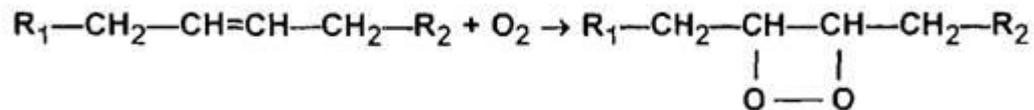
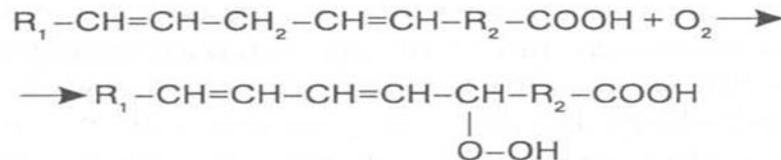
Культура	Содержание жира, %	Культура	Содержание жира, %
Арахис	50	Мак	45
Бобы какао	45-55	Маслина	50
Подсолнечник	24-38	Пшеница, ячмень	3-5
Лен	30	Горох, фасоль	2
Клещевина	60	Кокосовый орех	60-65

Прогоркание жиров

Под действием *липаз* происходит гидролиз сложноэфирных связей ацилглицеринов с образованием глицерина и свободных жирных кислот. При этом некоторые жирные кислоты имеют неприятный вкус и запах.



Липоксигеназа катализирует окисление свободных жирных кислот, превращая их в гидроперекиси:



Гидроперекиси в процессе дальнейшего окисления приводят к образованию альдегидов и кетонов, обладающих неприятным вкусом и запахом, характерным для процесса прогоркания жира.

Окисление и высыхание жиров

Осаливание жиров. Сопровождается повышением температуры плавления и твердости жира. Процесс связан с окислением ненасыщенных жирных кислот и накоплением главным образом окси-, полиокси-, эпоксисоединений. Растительные масла и маргарин приобретают специфический вкус сала или стеариновой свечи. Обесцвечивание растительных масел при осаливании связано с окислением каротиноидов.

Темный цвет масел, полученных из семян, пораженных плесенью, обусловлен окислением микотоксинов. Темная окраска хлопкового масла обусловлена наличием в нем продуктов окисления госсипола.

Под действием кислорода происходит **высыхание жиров**. При окислении полиненасыщенных жирных кислот происходит их дегградация по двойным связям с образованием углекислого газа, воды и летучих альдегидов. Одновременно происходит полимеризация масел. Масло густеет на воздухе и образует эластичную пленку, которая не растворяется в органических растворителях и устойчива к внешним воздействиям. Эти свойства растительных жиров используются для приготовления олифы, лаков и красок.

Хорошо высыхающие масла имеют высокое содержание полиненасыщенных жирных кислот и высокие йодные числа (**140-180**). Льняное, конопляное, тунговое, перилловое.

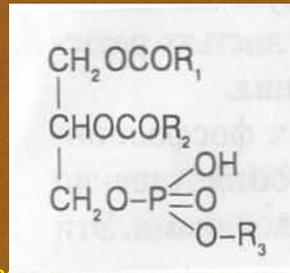
Слабовысыхающие масла имеют йодные числа в **100-130**. Пленка растрескивается на воздухе. Подсолнечное, соевое, хлопковое, оливковое, горчичное, рапсовое, кукурузное.

Невысыхающие масла имеют йодные числа **80-100** и содержат специфические жирные кислоты (рицинолеву, арахидовую). Находят применение в медицине, в технике для приготовления невысыхающих смазочных материалов. Касторовое, арахисовое.

Твёрдые масла содержат много насыщенных кислот. К твёрдым относятся пальмовое, кокосовое, масло бобов какао и др.

Фосфолипиды

Фосфолипиды - белые воскообразные вещества, хорошо растворимые в органических растворителях - эфире, бензоле, хлороформе. На воздухе они быстро окисляются и темнеют. В молекулах фосфолипидов имеется фосфатная группа, к которой сложноэфирной связью присоединяется азотистое или другое соединение.

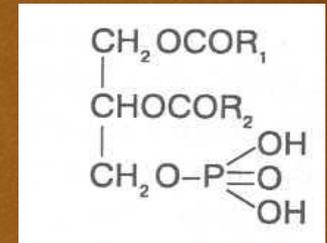


R₁ и **R₂**— радикалы жирных кислот, **R₃**— остаток азотистого или другого соединения.

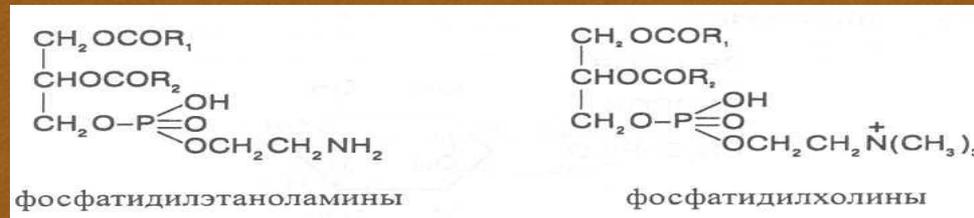
- в состав фосфолипидов чаще всего входят пальмитиновая, стеариновая, олеиновая и линолевая кислоты, причём ненасыщенная кислота связана со вторым углеродным атомом глицеринового остатка;
- фосфолипиды играют важную роль в формировании структуры клеточных мембран;
- как поверхностноактивные вещества фосфолипиды используются в качестве эмульгаторов при изготовлении кондитерских изделий;
- в семенах растений фосфолипиды откладываются в качестве запасных веществ, повышая таким образом их пищевую и кормовую ценность. В зерновках злаковых растений содержание фосфолипидов составляет **0,2-0,6%**, а в семенах масличных и бобовых культур - **1-2%**, в зародышах различных семян - **1,5-3%**

Фосфолипиды

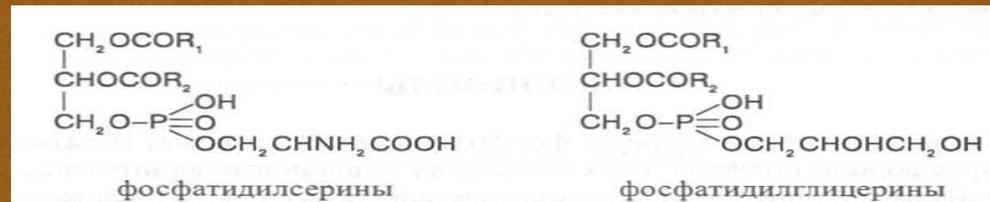
Фосфатидные кислоты содержатся в растениях в небольших количествах, так как являются промежуточными продуктами липидного обмена. Они найдены в зародышах семян и в листьях растений в виде солей с катионами кальция, калия и магния.



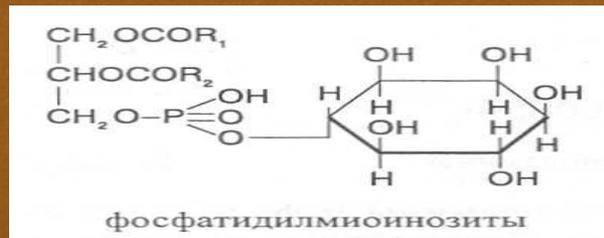
Фосфатидилэтаноламин и фосфатидилхолин входят в состав клеточных мембран и откладываются в семенах в качестве запасных веществ.



В составе митохондриальных и хлоропластных мембран содержится **фосфатидилсерин и фосфатидилглицерин**.



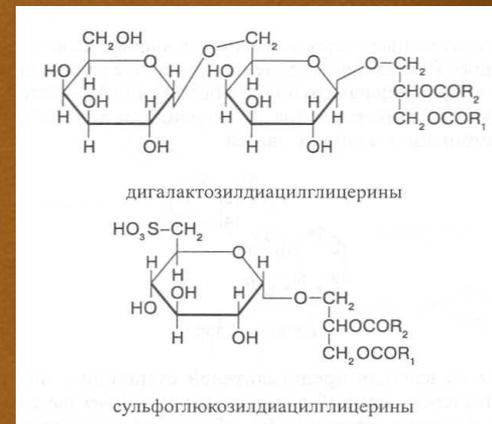
В мембранах многих растений и некоторых водорослей обнаружены фосфолипиды, у которых с фосфатидной кислотой связаны остатки моносахаридов (глюкозы, галактозы, арабинозы), а также одного из изомеров циклического спирта инозита — **миоинозита**.



Гликолипиды

В молекулах *гликолипидов* к диацилглицерину гликозидной связью присоединяются остатки галактозы или сульфоглюкозы.

Гликолипиды входят в состав простых липидов растительных масел и жиров. Гликолипидами называется большая и разнообразная по строению группа нейтральных липидов, в состав которых входят остатки моноз. Они обычно в небольших количествах содержатся в растениях (липиды пшеницы, овса, кукурузы, подсолнечника), животных и микроорганизмах. Гликолипиды выполняют структурные функции, участвуют в построении мембран, им принадлежит роль в формировании клейковинных белков пшеницы, определяющих хлебопекарное достоинство муки. Чаще всего в построении молекул гликолипидов участвуют **D**-галактоза, **D**-глюкоза, **D**-манноза.



гликозилдиглицериды

гликосфинголипиды

полипренилфосфат-сахара

гликолипиды микроорганизмов

Стероидные липиды

Стероидные липиды, или стеролы – это полициклические спирты, производные циклопентанопергидрофенантрена, которые присутствуют в клетках растений в свободном виде или в составе гликозидов.

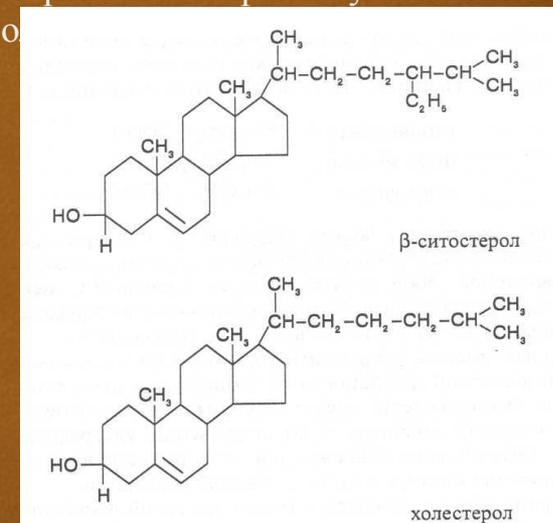
В организме человека основной стероид – холестерол и его производные. Растения, грибы и дрожжи образуют **фитостеролы** и **микостеролы**. Бактерии не способны синтезировать стероиды.

Функции:

- участвуют в построении клеточных мембран.
- содержатся в растительных маслах
- в семенах содержание стероидных липидов **0,05-1,5%**,
- в вегетативных частях - **0,05-0,2%** (в расчёте на сухую массу).
- эргостерол в значительном количестве содержится в листьях и плодах растений. При облучении эргостерола УФ-лучами превращается в витамин **D₂** (эргокальциферол)

β-ситостерол, стигмастерол, спинастерол, кампестерол являются полициклическими спиртами, которые различаются числом двойных связей в стероидном ядре и строением боковой цепи.

**стероидные алкалоиды,
гликозиды дигиталиса,
стероидные сапонины**



Воск

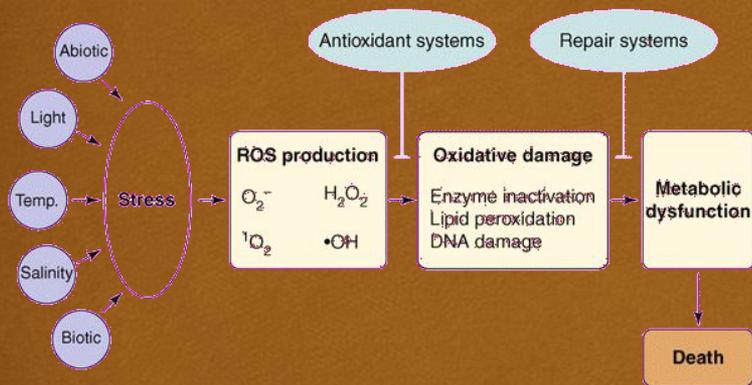
К **воскам** относятся сложные эфиры высокомолекулярных одноатомных спиртов и карбоновых кислот, имеющие твёрдую или жидкую консистенцию.

Воск: **пчелиный**, **шерстяной** (ланолин), **спермацет**, ископаемый воск – **озокерит** (состоит в основном из предельных углеводородов), **растительный**.

В восках содержатся углеводороды (до **20-70%**), ацилглицерины, свободные карбоновые кислоты и спирты, терпены – полиизопрены.

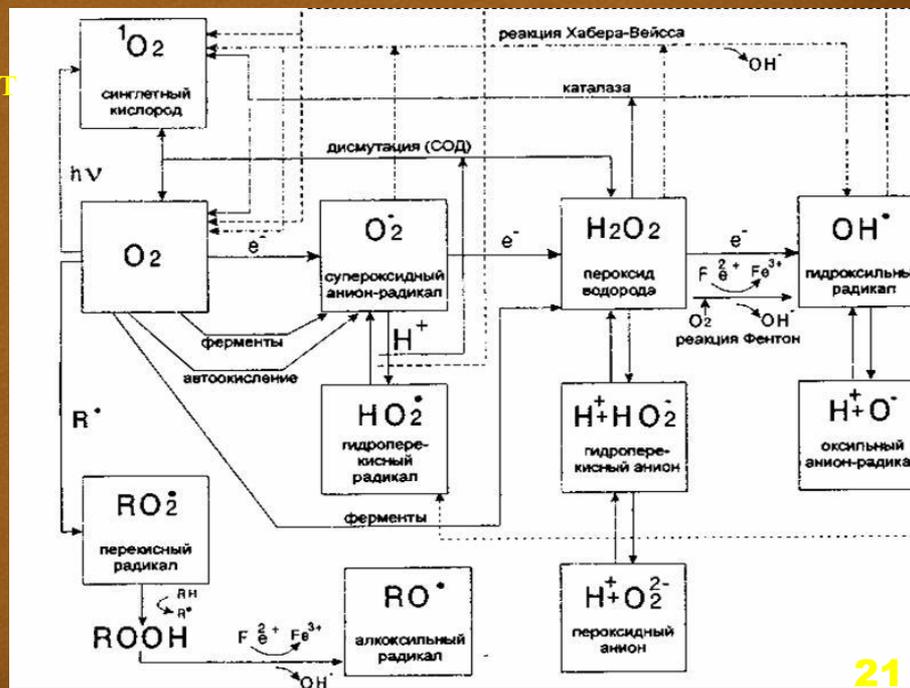
Спирты	Карбоновые кислоты	Углеводороды парафинового ряда
цетиловый $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	<ul style="list-style-type: none">жирные кислотыспецифические высокомолекулярные карбоновые кислоты	нонакозан $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$
цериловый $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_2\text{OH}$	карнаубовая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	гептакозан $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$
мирициловый $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_2\text{OH}$	церотиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{COOH}$	триаконтан $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$
	монтановая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\text{COOH}$	

Перекисное окисление липидов (ПОЛ)



Процесс взаимодействия активных форм кислорода (АФК) с органическими веществами растений.

В остатках полиненасыщенных жирных кислот АФК вызывает цепные реакции с образованием липидных радикалов (LOO^*), пероксидов (LOO^*), гидропероксидов (LOOH) и алкоксидов (LO^*)



Стадии процесса



Инициация цепи:



Продолжение цепи - чередование 2-х реакций:



Разветвление цепи:



Обрыв цепи:



Ускорение процессов ПОЛ является одной из причин дестабилизации мембран. Образование диеновых конъюгатов, гидроксильных радикалов, гидроперекисей липидов вызывают конформационные изменения в фосфолипидах и фосфолипидном комплексе

Эфирные масла



Эфирное масло (масла) — летучие, с характерным сильным запахом и вкусом, маслоподобные (маслянистые), нерастворимые в воде, в основном бесцветные или слабо окрашенные жидкости.

Их получают перегонкой с водяным паром, поглощая жирами, кое-где выжимают под прессом или же экстрагируют жидкой углекислотой и другими растворителями.

Эфирные масла различают и называют за растениями, из которых их получают: мятное, лавандовое, розовое и прочие. Каждое из них представляет смесь нескольких (часто более) отдельных химических соединений – терпенов и их производных (терпеноидов).

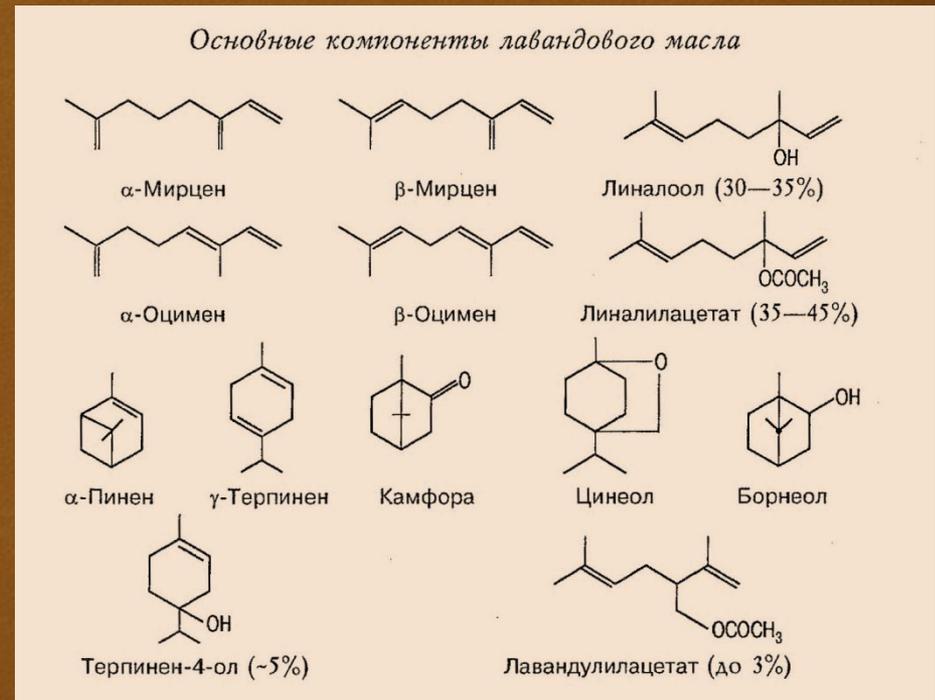
Терпены — углеводороды и характерны тем, что в молекулах у них много ненасыщенных углеродных связей, которые обуславливают высокую химическую активность этих веществ.



Основные компоненты

- Терпены и терпеноиды
- Ароматические соединения
- Предельные и непредельные углеводороды
- Органические кислоты и спирты, их сложные эфиры
- Альдегиды
- Гетероциклические соединения
- Амины
- Фенолы
- Органические сульфиды
- Оксиды и др.

Содержание эфирных масел для различных растений может составлять от тысячных долей процента до **5-6 %**, а для некоторых видов сырья, например, бутонов гвоздичного дерева — около **20 %**.



Физиологическое значение эфирных масел растений

- Эфирные масла являются активными метаболитами обменных процессов, протекающих в растительном организме.
- Эфирные масла при испарении окутывают растение своеобразной «подушкой», уменьшая теплопроницаемость воздуха, что способствует термостатированию, а также регуляции транспирации.
- Запахи растений служат для привлечения опылителей-насекомых, что способствует опылению цветков.
- Эфирные масла препятствуют заражению патогенными грибами и бактериями, а также защищают растения от поедания животными.

Локализация эфирных масел

Выделительные структуры

Экзогенные

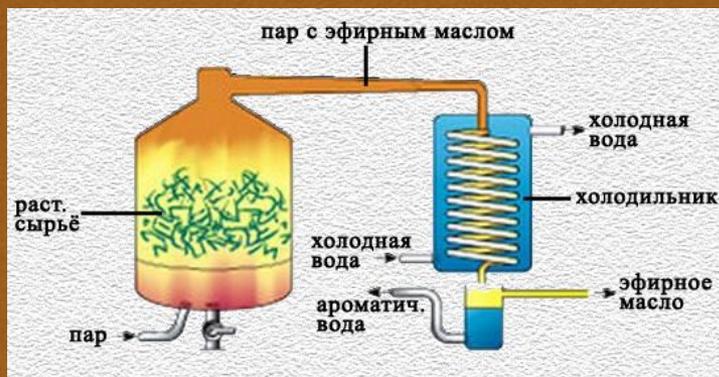
железистые «пятна»
железистые волоски
эфирномасличные железки

Эндогенные

секреторные клетки
вместилища
эфиромасличные каналыцы (ходы)

Производство эфирных масел

дистилляция



холодное прессование



мацерация или
анфлераж



экстракция
растворителями



Применение эфирных масел

компо
ненты
парф
юмер
ароматизаторы
(вкусовые добавки)
тициды
медицинские
препараты,
лекарственные
средства
косме
тичес
ких
средст
в
(косм
етолог
ия)



Эфирное масло
Artemisia salsoloides Willd.



Полынь солянковидная
Artemisia salsoloides Willd.



Культура с Сеной палочкой
(*Bacillus subtilis*)



Культура с Кишечной палочкой
(*Escherichia coli*)

Темы сообщений

1. Оксипирины у растений.
2. Лигнин и суберин.
3. Эфирные масла растений.
4. Терпеноиды у растений.
5. Перекисное окисление липидов у растений.
6. Бета-окисление липидов у растений.
7. Синтез и деградация полиненасыщенных жирных кислот у растений.