

Stoffklassen der Lipide:**1.) Nicht hydrolysierbare (veresterbare) Lipide:**

- Kohlenwasserstoffe (Alkane, Carotinoide)
- Alkohole (langkettige Alkanole C₁₀ und höher, Sterole)
- Carbonsäuren (C₁₀ und höher)

2.) Einfache Ester:

- Fette (Fettsäuren+ Glycerol)
- Wachse (Fettsäure + Alkanol)
- Sterolester (Fettsäure + Cholesterol)

3.) Phospholipide :

- Phosphatidsäuren (Fettsäure + Glycerol+ Phosphat)
- Phosphatide (Fettsäure + Glycerol+ Phosphat+ Aminoalkohol)

4.) Glykolipide :

- Cerebroside (Fettsäure+Sphingosin+ Zucker)
- Ganglioside (Fettsäure + Sphingosin+ Zucker + Neuraminsäure)

Aufbau von Fetten

Als Fette bezeichnet man die Ester aus höheren Carbonsäuren und Propantriol (Glycerin/Glycerol). Alle drei Hydroxylgruppen des Glycerinmoleküls sind mit Molekülen der höheren Karbonsäuren, den Fettsäuren verestert. Da die Fettsäuren in Organismen aus C₂-Einheiten aufgebaut werden, sind die meisten natürlichen Fette Ester aus solchen Carbonsäuren, deren Moleküle eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen. Am häufigsten treten Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Myristin-, Öl- und Linolsäure auf. In den meisten Fällen ist bei einem Fettmolekül ein Glycerinmolekül mit drei verschiedenen Fettsäuren verestert. Dadurch entsteht eine Vielzahl verschiedener Fettsäureglycerinester.

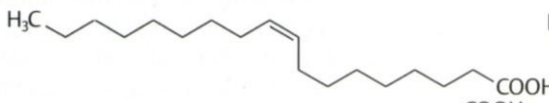
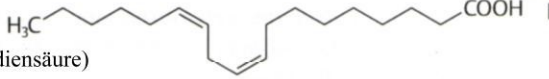
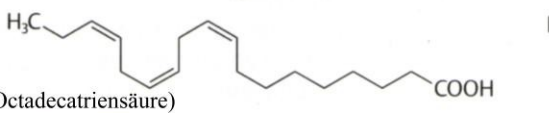
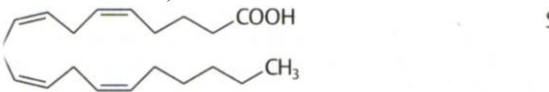
Reaktionsschema einer Veresterung:



Aufgabe: Notieren Sie die entstehenden Glycerinester der Laurin-, Myristin- und Ölsäure.

Gesättigte Fettsäuren:		
Buttersäure	C_3H_7COOH	Butter (Aromastoff)
Laurinsäure	$C_{11}H_{23}COOH$	Palmöl, tier. Fette, Lorbeeröl
Myristinsäure	$C_{13}H_{27}COOH$	Kokosöl, Palmöl, tier. Fette
Palmitinsäure	$C_{15}H_{31}COOH$	Palmöl, Baumwollsaamen, Bienenwachs, tier. u. pflanz. Fette
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH$	tier. u. pflanz. Fette

Ungesättigte Fettsäuren:

	Formel	Vorkommen
Ölsäure (9(Z)-Octadecensäure)		Maisöl, Baumwollsaamenöl, Olivenöl, Fischtran
Linolsäure (9(Z)12(Z)-Octadecadiensäure)		Maisöl, Baumwollsaamenöl, Leinöl
Linolensäure (9(Z),12(Z),15(Z)-Octadecatriensäure)		Leinöl
Arachidonsäure		Sardinenöl, Maisöl, tierische Fette

Zusammensetzung und Eigenschaften von Fetten

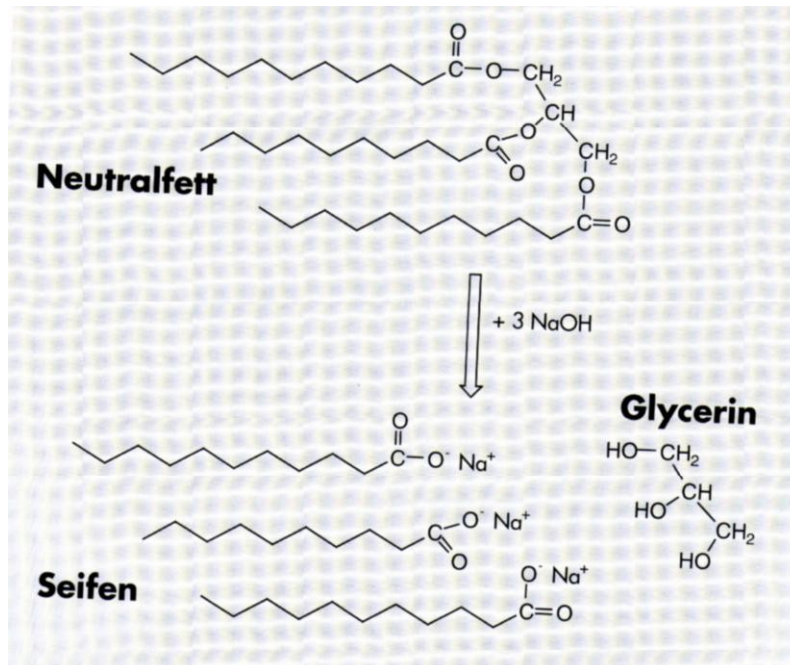
In der Natur vorkommende Fette sind keine Reinstoffe, sondern Gemische verschiedener Fettsäureglycerinester. Die Zusammensetzung des Gemisches hängt von der Herkunft des Fettes ab. Zur analytischen Charakterisierung eines Fettes nimmt man keine Auftrennung des Fettgemisches vor, weil das schwierig wäre, sondern spaltet das Gemisch und gibt die Massenanteile der einzelnen Fettsäuren an, die dabei entstehen. Da natürliche Fette Gemische sind, besitzen sie keine Schmelztemperatur, sondern einen für sie charakteristischen Schmelztemperaturbereich. Nach ihrem Aggregatzustand bei Zimmertemperatur teilt man die Fette in flüssige, halbfeste und feste Fette ein. Die flüssigen Fette bezeichnet man als fette Öle. Je mehr Fettsäureglycerinester gesättigter Fettsäuren ein Fett enthält, desto härter ist es.

Aufgabe:

Warum sind gerade Fette mit einem hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren flüssig? Begründen Sie Ihre Antwort und erstellen Sie eine Skizze.

Wie kann man Fette härten?

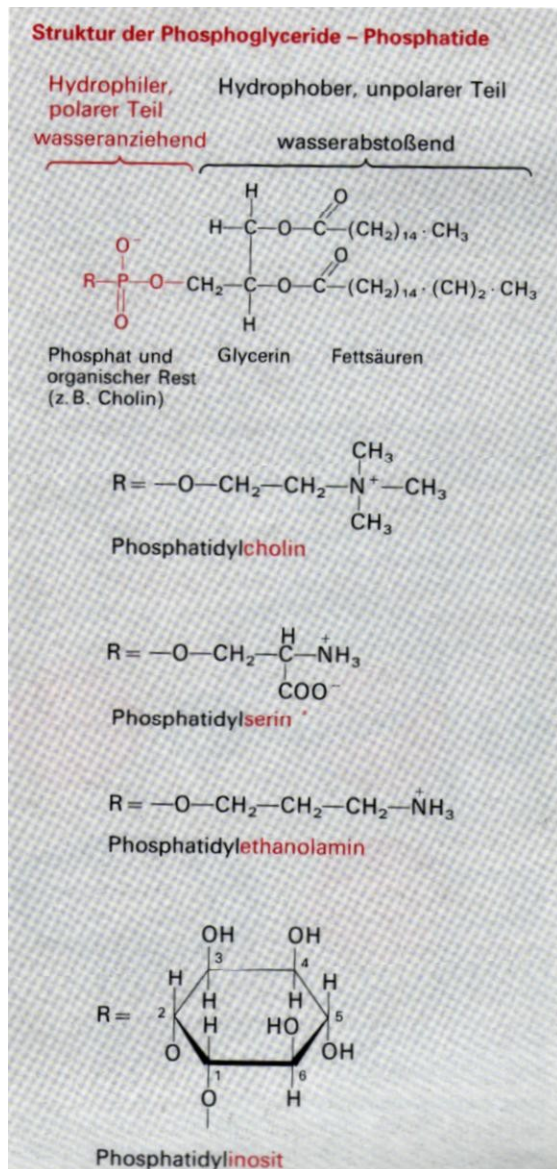
Ester lassen sich durch saure Hydrolyse wieder in Fettsäuren und Glycerin spalten. Die Spaltung der Fettsäureester gelingt auch mit alkalischen Reagenzien. Aus historischen Gründen wird diese Reaktion als Verseifung bezeichnet, da sich mit ihr Seife bildet.



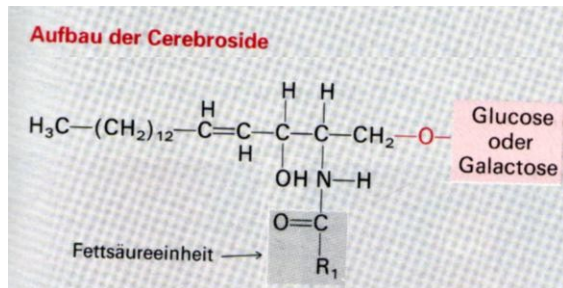
Die Seifen werden entsprechend dem Kation und ihren Säuren mit der Endung -at benannt, also Natriumpalmitat, -stearat, -oleat, usw.

Seifen besitzen einen hydrophilen (lipophoben) und einen hydrophoben (lipophilen) Teil und können somit als Emulgatoren wirken.

Bei den Phosphatiden ist ein Molekül Glycerin mit zwei Molekülen Fettsäure und einem Molekül Phosphorsäure verbunden. An die Phosphorsäure kann zusätzlich noch ein Aminoalkohol oder Zucker gebunden sein. Wichtigstes Phosphatid ist das Lecithin (Phosphatidylcholin) aus denen die Membranen und das Nervengewebe bestehen.



Glykolipide leiten sich von der Substanz Sphingosin ab. Beim einfachsten Glykolipid ist das Sphingosin mit einem Zucker (Kondensation) und einer Fettsäure verbunden (durch Veresterung). Man bezeichnet diese Verbindung als Cerebroside. Cerebroside kommen in besonders hoher Konzentration im ZNS vor.



Sowohl Glykolipide als auch Phospholipide sind am Aufbau von Zellmembranen sowie Membranen der Zellorganellen und der Nerven- und Gehirnzellen beteiligt. Sie bilden die Lipiddoppelschichten und müssen ergänzt werden. Dies geschieht durch Nahrungsaufnahme oder durch die körpereigene Synthese.

Zum Schluß bleibt noch die Gruppe der unveresterbaren (=unverseifbaren) Lipide:

Diese Lipide können durch Laugen nicht zersetzt werden.

Zu diesen Lipiden gehören die **Steroide**. Eine Unterklasse sind die Sterine. Deren bekanntester Vertreter ist das Cholesterin. Cholesterin wird in Leber und Dünndarmzellen aus Acetyl-CoA synthetisiert. Cholesterin ist der Ausgangsstoff zur Synthese von Gallensäuren, Hormonen (Steroidhormone) der Nebenniere wie z.B. Cortisol und Hormonen der Keimdrüsen z.B. Östrogene. Ferner ist es Bestandteil der Lipoproteine und am Aufbau der Zellmembran beteiligt. Ein Übermaß an Cholesterin beschleunigt Kalkablagerungen in den Gefäßen (Arteriosklerose).

Ebenfalls unverseifbar sind Carotinoide. Sie kommen nur in Pflanzen vor und müssen mit der Nahrung aufgenommen werden. Carotin wird im Körper zu Vitamin A umgebaut und heißt deshalb auch Provitamin A. Man nimmt an das die Carotinoide (sekundäre Pflanzenstoffe) als Radikalfänger wirken und somit das Krebsrisiko mindern.

Wege des Fettverderb:

Fette scheinen aufgrund ihrer Zusammensetzung chemisch zwar weitgehend indifferent zu sein. Dennoch können sie schon bei Bedingungen, die ihrem bestimmungsgemäßen Gebrauch (z.B. Erhitzen) entsprechen, Zersetzungen erleiden. Dabei bilden sich häufig Produkte, die wegen ihrer geruchlichen und geschmacklichen Eigenschaften schon in außerordentlich niedrigen Konzentrationen derartige Qualitätsminderungen bewirken können, dass ganze Partien als „ranziges“ Fett aus dem Verkehr gezogen werden müssen. Man unterscheidet folgende Reaktionen:

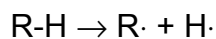
- Angriff durch Luftsauerstoff
- Hydrolyse der Esterbindung
- Oligomerisierung mit und ohne Einwirkung von Sauerstoff.

Die erstgenannten Reaktionen können auch unter Einwirkung von Enzymen ablaufen.

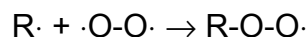
Autooxidation (Selbstoxidation):

Ungesättigte Fettsäuren können durch Luftsauerstoff mehr oder weniger leicht angegriffen werden, wobei in erster Reaktion Hydroperoxide gebildet werden, die schnell weiter reagieren. Dabei wird die Oxidationsgeschwindigkeit um so größer sein, je mehr Doppelbindungen in einem Fettsäure Molekül enthalten sind.

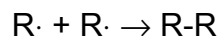
1.) Initiationsreaktion (Startreaktion): Bildung eines Fettsäure-Radikals



2.) Kettenfortpflanzung: Reaktion mit Sauerstoff



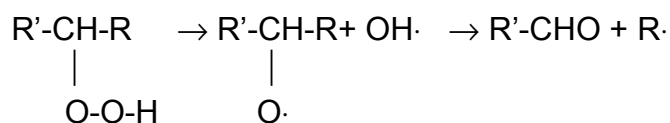
3.) Kettenabbruch



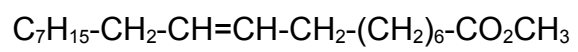
Fettsäureradikale bilden sich bevorzugt an allylständigen Kohlenstoffatomen, da diese mesomeriestabilisiert (Verschiebung v. Doppelbindungen) sind.

Allylgruppe: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Die gebildeten Hydroperoxide der Fettsäuren reagieren weiter:



Aufgabe: Notiere die Autooxidation für Ölsäuremethylester



Resorption:

- kurz- und mittelkettige Fettsäuren sind wasserlöslich und werden wie Glucose durch die Darmwand direkt ins Blut aufgenommen, sie gelangen über die Pfortader zur Leber.
- langkettige Fettsäuren wie Monoglyceride mit langkettigen Fettsäuren, z.B. Ölsäure, Stearinsäure und Linolsäure, sind hauptsächlich Endprodukte der Fettverdauung und wasserunlöslich. In der Darmwand werden Glycerin, Fettsäuren und Monoglyceride wiederum zu Fetten (Di- und Triglyceride) aufgebaut. Sie werden mit Eiweiß und Phosphatiden zu wasserlöslichen Chylomikronen umgebaut. Die Chylomikronen bilden kugelähnliche Körper bei denen die wasserlöslichen Gruppen nach außen und die wasserunlöslichen nach innen zeigen. Diese können dann durch die Lymphe zum Fettgewebe transportiert werden. Dort werden die Chylomikronen durch Lipasen abgebaut und die entstehenden Fettsäuren zu Depotfett aufgebaut.

Bildung von Fetten aus Kohlenhydraten:

Wird dem Körper überschüssige Energie in Form von Kohlenhydraten und Alkohol zugeführt, so werden diese in der Leber umgebaut. Diese Fette wandern dann in Form von Prä- β - Lipoproteinen (VLDL) ebenfalls zum Fettgewebe. Dort werden sie wieder (durch Lipasen) zu Fettsäuren gespalten.

Aufgaben des Depotfettes:

- Es schützt innere Organe vor Stoß und Druck, bzw. bewegliche Organe wie die Niere werden in der richtigen Lage gehalten.
- Es dient als Wärmeschutz.
- Es dient der Energiegewinnung zwischen den Mahlzeiten und als Langzeitenergiespeicher.

Fettabbau (Lipolyse) :

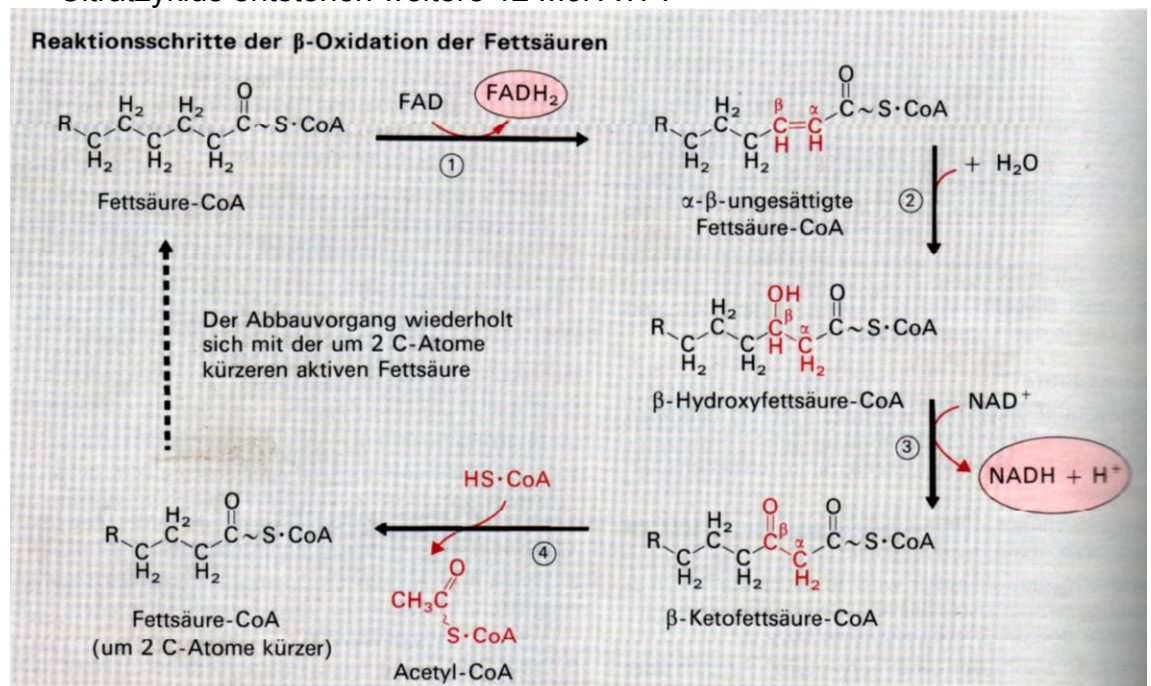
Die Fette werden in Glycerin und Fettsäuren gespalten. Das Glycerin kann über die Gluconeogenese zu G-3-P umgesetzt werden.

Die Fettsäuren werden über die β -Oxidation abgebaut.

Reaktionsschritte der β -Oxidation

Der Abbau der Fettsäuren findet in den Mitochondrien aller Zellen, außer im ZNS, im Nebennierenmark und den Erythrozyten statt.

- 1.) Aktivierung der Fettsäure durch Spaltung von ATP in AMP (Adenosinmonophosphat). Das AMP bindet an die Fettsäure.
- 2.) Aktivierung durch Anlagerung von Coenzym A an die Fettsäure unter Abspaltung vom AMP.
- 3.) Die aktivierte Fettsäure wird nun oxidativ abgebaut. Hierbei werden jeweils C_2 Bruchstücke (Acetyl-CoA) vom Molekül abgespalten. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis das ganze Molekül in Form von Acetyl-CoA vorliegt:
 - a) **Abspaltung von Wasserstoff durch das Coenzym FAD am α - und β - Kohlenstoffatom.** Es entstehen 2 mol ATP
 - b) **Anlagerung von Wasser.** Es entsteht β -Hydroxy-Fettsäure-CoA
 - c) **Abspaltung von Wasserstoff durch das Coenzym NAD^+ .** Es werden zwei Wasserstoffatome auf das NAD^+ übertragen, dabei entstehen 3 mol ATP und das β -Keto-Fettsäure-CoA .
 - d) **Anlagerung von $HS \bullet CoA$:** Die β -Keto-Fettsäure-CoA- Verbindung wird unter Anlagerung eines weiteren Moleküls $HS \bullet CoA$ gespalten. Es entsteht eine um 2 Kohlenstoffatome verkürzte Verbindung und ein Molekül Acetyl-CoA. Durch Einschleusen des Acetyl-CoA in den Citratzyklus entstehen weitere 12 Mol ATP.



Fettsynthese (Lipogenese):

In der Leber werden bei einem Überangebot von Acetyl-CoA (aus Glykolyse, Alkoholabbau) Fettsäuren synthetisiert. Zusammen mit Glycerin werden Triglyceride aufgebaut. Im Körper synthetisierte Fette werden generell mit VLDL durch das Blut oder die Lymphe transportiert.