

Bài 6: Lipid

- 6.1. Khái niệm chung
- 6.2. Lipid đơn giản
- 6.3. Lipid phức tạp

6.1. Khái niệm chung

- 6.1.1. Khái niệm về lipid
- 6.1.2. Vai trò của lipid
- 6.1.3. Phân loại lipid

Khái niệm về lipid

lipid = nhóm các hợp chất hữu cơ có các tính chất lý hóa giống nhau:

- hòa tan kém trong nước và dung môi phân cực
- hòa tan tốt trong dung môi không phân cực như cloroform, ete, benzen, toluen...

Nguyên nhân: có nhiều nhóm kỵ nước và rất ít nhóm ưa nước (OH, NH₂, COOH) trong phân tử lipid.

Vai trò của lipid

- Trong cơ thể sinh vật:
 - Hợp phần cấu tạo quan trọng của màng sinh học
 - Cung cấp năng lượng cho sinh vật ($37,6 \cdot 10^6$ J/kg)
 - Cung cấp các vitamin A, D, E, K và F cho cơ thể
- Trong công nghiệp thực phẩm:
 - TP giàu dinh dưỡng của thực phẩm
 - Nguyên liệu quan trọng để chế biến và bảo quản các loại thành phần để khỏi bị ôi thiu
 - Tạo ra kết cấu
 - Tạo tính cảm vị đặc trưng.



Hàm lượng lipid trong một số thực phẩm

Thực phẩm	Hàm lượng %
Đậu nành	17 – 18,4
Đậu phộng	30 – 44,5
Mè	40 – 45,4
Thịt bò	7 – 10,5
Thịt heo	7 – 37,5
Cá	3 – 3,6
Trứng gà	11 – 14

Nhu cầu lipid

- Trung bình khoảng 36 – 42g/ngày
- Khoảng 25 – 30% là lipid động vật
- Tỷ lệ giữa protein và lipid thay đổi trong các giai đoạn sinh lý khác nhau
- Nên hạn chế lipid đặc biệt là lipid động vật đối với bị bệnh béo phì

Phân loại lipid

- **Dựa vào phản ứng xà phòng hóa**
 - lipid xà phòng hóa được bao gồm các glixerit, glixerophotpholipid và sáp (cerid) nghĩa là những lipid mà trong thành phần có chứa este của acid béo cao phân tử
 - lipid không xà phòng hóa được, tức là những lipid trong phân tử không chứa este, nhóm này bao gồm các hydrocacbon, các chất màu và các sterol.

Phân loại lipid

- **Dựa vào độ hòa tan:**
 - lipid thực sự là những este hoặc amit của acid béo (có từ 4C trở lên) với một rượu:
 - Glixerolipid (este của glixerol)
 - Sphingolipid (amit của sphingoizin)
 - Cerid (este của rượu cao phân tử)
 - Sterit (este của sterol)
 - Etolit (este tương hỗ của hợp chất rượu đa chức)
 - Lipoit là những chất có độ hòa tan giống lipid:
 - Các carotenoi và quinon (đx của izopren)
 - Sterol tự do
 - Các hydrocacbon.

Phân loại lipid

- **Dựa vào thành phần cấu tạo:**
 - lipid đơn giản: là este của rượu và acid béo, gồm Triaxylglixerin, Sáp (cerid), Sterit
 - lipid phức tạp: ngoài acid béo và rượu, còn có các TP khác như acid photphoric, bazơ nitơ, đường:
 - Glixerophotpholipid: glixerin, acid béo và acid photphoric
 - Glixeroglucolipid: glixerin, acid béo và monosacarit/oligosacarit
 - Sphingophotpholipid: aminalcol như sphingoizin, acid béo và acid photphoric
 - Sphingoglucolipid: sphingoizin, acid béo và đường (monosacarit/oligosacarit).

6.2. lipid đơn giản

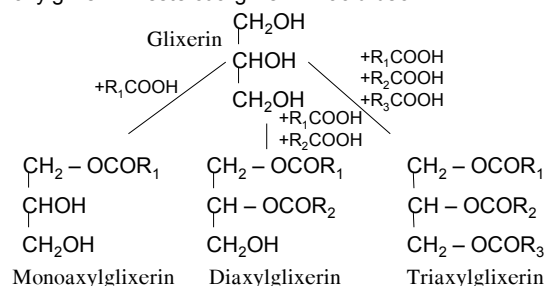
6.2.1. Triaxylglixerin

6.2.2. Sáp

6.2.3. Sterid

Triaxylglixerin

Triaxylglixerin: lipid trung tính, dầu mỡ tự nhiên, triglixerit
Triaxylglixerin = este của glixerin + acid béo



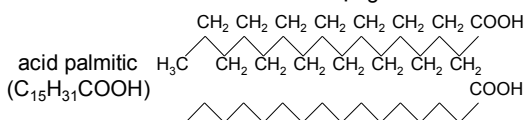
Các triaxylglixerin thường chứa 2 hay 3 loại acid béo khác nhau. Dầu mỡ có nguồn gốc tự nhiên luôn là hỗn hợp các triaxylglixerin → tách 1 triaxylglixerin riêng biệt, đồng nhất rất khó: $R_1R_1R_1$, $R_1R_1R_2$, $R_1R_2R_1$, $R_1R_2R_2$, $R_2R_1R_1$, $R_2R_1R_2$, $R_2R_2R_1$, $R_2R_2R_2$

Acid béo

- Nguyên liệu để tổng hợp acid béo là (2C) → acid béo có C chẵn (4C→38C)
- Có 2 loại acid béo:
 - acid béo no (bão hòa)
 - acid béo không no (không bão hòa).

Acid béo no

- CT chung: $C_nH_{2n}O_2$ hay $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$
- Từ C12 trở đi: chất rắn, không hòa tan trong nước
- Chủ yếu có trong mỡ ĐV, ít gặp ở TV:
 - acid butyric (C4), acid caproic (C6), acid capilic (C8) và acid capric (C10) / bơ, sữa bò.
 - acid miristic (C14) /dầu lạc.
 - acid palmitic (C16) và acid stearic (C18) trong tất cả các chất béo với hàm lượng cao



Acid béo không no

Tên gọi	CT nguyên	Ký hiệu	Công thức đơn giản
acid oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{18}\Delta^9$ (18:1)	
acid linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	$C_{18}\Delta^{9,12}$ (18:2)	
acid linolenic	$C_{18}H_{30}O_2$	$C_{18}\Delta^{9,12,15}$ (18:3)	
acid arachidonic	$C_{20}H_{32}O_2$	$C_{18}\Delta^{5,8,11,14}$ (20:4)	

acid béo không no, không thay thế: linoleic, linolenic → vitamin F

Hàm lượng các acid béo không no có trong thức ăn

		Hàm lượng acid béo theo %		
		Linoleic	Linolenic	arachidonic
Mỡ ĐV	Bơ	4.0	1.2	0.2
	Bò	5.3	-	0.6
	Lợn	15.6	-	2.1
	Ngỗng	19.3	-	-
	Gà	21.3	-	0.6
Dầu TV	Hướng dương	68.0	-	-
	Đậu nành	58.8	8.1	-
	Ngô	50-60	0.1-0.7	-
	Olíu	15	-	-

Glixerin

- CTCT: $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$
- Trong cơ thể sinh vật, ít gặp glixerin ở trạng thái tự do mà thường gặp ở trạng thái hoạt động là glixerophosphat

Tính chất hóa lý cơ bản của dầu mỡ

- Nhiệt độ nóng chảy
- Các chỉ số hóa học
- Phản ứng thủy phân
- Phản ứng oxy hóa

Nhiệt độ nóng chảy

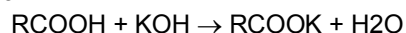
- Nhiệt độ nóng chảy phụ thuộc vào TP acid béo có trong dầu mỡ:
 - bão hòa (no) nhiều → t_{nc}^0 cao, rắn ở đk bình thường (mỡ, bơ...)
 - không bão hòa (không no) nhiều → t_{nc}^0 thấp, lỏng ở đk bình thường (dầu thực vật).

Loại dầu mỡ	t_{nc}^0 (°C)
Mỡ bò	31 – 38
Mỡ lợn	35 – 45
Mỡ cừu	44 – 55
Dầu bông	1 – 6
Dầu ôliu	2 – 6
Dầu hướng dương	16 – 18

Các chỉ số hóa học

➤ Chỉ số acid:

- Chỉ số acid = số mg KOH cần thiết để trung hòa hết các acid béo tự do có trong 1 g chất béo:

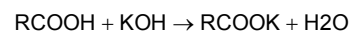
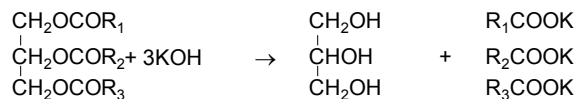


- Trong dầu mỡ, lượng acid béo tự do không đáng kể nhưng sẽ tăng lên trong quá trình bảo quản hoặc ở giai đoạn nẩy mầm → đánh giá dầu mỡ cũ/mới, qua chế biến hay chưa

Các chỉ số hóa học

➤ Chỉ số xà phòng:

- Chỉ số xà phòng là số mg KOH cần thiết để trung hòa hết các acid tự do và liên kết có trong 1 g chất béo:



- Chỉ số xà phòng càng cao chứng tỏ dầu mỡ chứa nhiều acid phân tử lượng thấp và ngược lại.

Các chỉ số hóa học

➤ Chỉ số este:

- Chỉ số este là số mg KOH tác dụng với acid béo kết hợp:

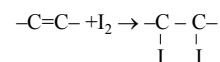
Chỉ số este = chỉ số xà phòng – chỉ số acid

- Chỉ số este càng cao thì lượng glycerin có trong dầu mỡ càng nhiều.

Các chỉ số hóa học

➤ Chỉ số iot:

- Là số gam iot có thể kết hợp với 100 g chất béo
- Đặc trưng cho mức độ không no của dầu mỡ:

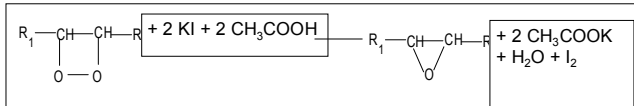


- Chỉ số iot càng cao, chất béo càng lỏng và càng dễ bị oxy hóa
- Chỉ số iot của mỡ động vật: 30 – 70, dầu thực vật: 120 – 160.

Các chỉ số hóa học

➤ Chỉ số peroxyt:

- Là số gam iot được giải phóng ra khi cho dung dịch KI tác dụng với 100g chất béo nhờ tác dụng của peroxyt có trong chất béo:



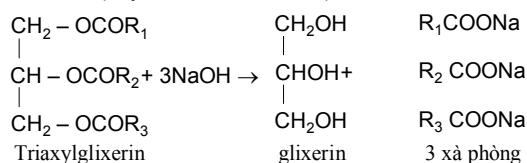
- Chỉ số peroxyt xác định mức độ ôi hóa của chất béo.

Các phản ứng hóa học đặc trưng

- Phản ứng thủy phân (phản ứng xà phòng hóa)
- Phản ứng oxy hóa
- Phản ứng chuyển este hóa
- Phản ứng hydro hóa

Phản ứng thủy phân (phản ứng xà phòng hóa)

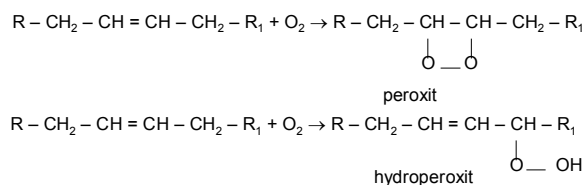
- Dưới tác dụng của enzym lipaza / acid đặc / kiềm đặc, liên kết este của glixerin bị thủy phân → glixerin + acid béo (hay muối của acid béo):



- Phản ứng này xảy ra ở những hạt có dầu (lạc, vừng, thầu dầu...) lúc nảy mầm, khi bảo quản với độ ẩm cao, điều kiện bảo quản không tốt.

Phản ứng oxy hóa

- Dầu mỡ để lâu/ bq không tốt thường bị ôi do:
 - Xảy ra phản ứng thủy phân như trên
 - Oxy hóa → peroxyt hay hydroperoxyt:



- Các peroxyt và hydroperoxyt phân hủy tiếp tục → các hợp chất chứa aldehyt/xeton, có mùi hôi, vị đắng.

Phản ứng chuyển este hóa

- Trong đk thích hợp (t^0 cao, khan nước, có chất xúc tác); các gốc acid béo trong 1 triglixerit / giữa các triglixerit đổi chỗ cho nhau
- Ứng dụng:
 - Tạo chất nhũ hóa từ mỡ lợn → sản xuất bánh ngọt và kem đá (loại bỏ tinh thể glixerin thô gây ra hạt cứng)
 - Chế biến mỡ rắn giàu acid linoleic để sản xuất margarin
- Sự chuyển este không làm biến đổi các acid béo nhưng khả năng tiêu hóa của triglixerit bị thay đổi → sự hấp thu của mỗi acid béo cũng bị thay đổi theo.

Phản ứng hydro hóa

- Là phản ứng gắn hydro vào nối đôi của acid béo không no trong các glixerit: dầu TV → mỡ TV (rắn)
- Có hai kiểu hydro hóa:
 - Hydro hóa chọn lọc: ↓ acid linolenic → ↑ độ bền của dầu
 - Hydro hóa từng phần/ toàn bộ: tạo chất béo rắn → SX margarin/mỡ nhũ hóa.

6.2.2. Sáp (Cerid)

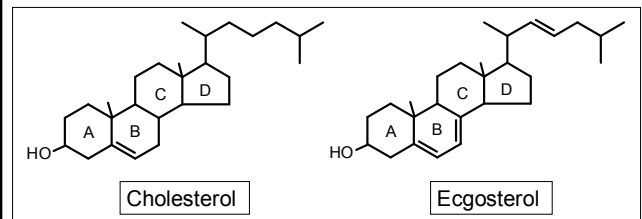
- Sáp tự nhiên như sáp ong, sáp thực vật... là hỗn hợp của các TP khác nhau, trong đó TP chính là các este của rượu bậc nhất có mạch cacbon dài và các acid béo phân tử lớn
- Công thức chung: R_1COOR_2
- Trong đó:
 - R_1 là gốc acid như acid palmitic, acid xerotic, acid montanic, acid melissic
 - R_2 là gốc rượu như rượu xerilic, rượu montanilic, rượu mirixilic
- Bền với ánh sáng, chất oxy hóa, tác nhân vật lý, ít bị thủy phân
- Ứng dụng: vật liệu cách điện, vật liệu làm khuôn in, sơn, bút chì, phục hồi các bức tranh...

6.2.2. Sáp (Cerid)

- Căn cứ vào nguồn gốc, có 3 loại sáp:
 - Sáp ong (sáp ĐV): là este của acid palmitic + rượu mirixilic ($C_{18}H_{35}OCOC_{15}H_{31}$) → bảo vệ cho ấu trùng ong, tránh sự tổn thất của mật
 - Sáp thực vật: trên bề mặt lá, quả → ngăn nước, vi sinh vật xâm nhập, tránh sự thoát hơi nước
 - Sáp khoáng (sáp núi) từ than đá linhhit hoặc than bùn, TP: acid montanic + các este của nó, $d = 1$, $t_{nc}^0 = 72 - 77^\circ C$

6.2.3. Sterid

- Là este của acid béo bậc cao + rượu vòng sterol
- Sterol = rượu chứa no đơn chức, có vòng, dẫn xuất của xiclopentanoperhydrophenantren
- Sterol không tan trong nước, tan nhiều trong dung môi hữu cơ như cloroform, rượu..., dễ bị thủy phân bằng kiềm hoặc enzim
- Có ở gan, tụy tạng, mỡ, máu, TP nguyên sinh chất
- Một số sterol quan trọng:
 - Colesterol: $C_{22}H_{40}O$, trong mật, đại não ĐV, rong đỏ, khoai tây, lá mầm của đậu tương
 - Ecgosterol: nấm men, nấm mốc, trong hạt lúa mì. Dưới tác dụng của tia UV :ecgosterol → vitamin D
 - Sitosterol trong đậu tương
 - Stagmasterol trong phôi lúa mì



6.3. Lipid phức tạp

6.3.1. Photpholipid

6.3.2. Glicolipid

6.3.1. Photpholipid

- Photpholipid = diaxylglixerin + H_3PO_4 $CH_2 - OCOR_1$
+ hợp chất phụ X (colin, etanolamin, serin, inozit)
- Photpholipid = TP bắt buộc của màng tế bào, nhiều ở hạt cây lấy dầu, cây họ đậu, mô thần kinh, lòng đỏ trứng, hồng cầu, tinh trùng ĐV
- Có 2 nhóm:
 - Glixerophotpholipid: photphatit ở TV bậc cao
 - photphatidyl etanolamin (xephalin): X=etanolamin
 - photphatidyl colin (loxithin): X=colin
 - photphatidyl serin, photphatidyl inozit
 - Sphingolipid: glixerin+acid béo+colin+acid photphoric và amino của rượu chứa no sphingozin

6.3.2. Glicolipid

- Glicolipid = acid béo + rượu + gluxit (galactosa/ dẫn xuất của galactosa là N – axetyl galcatozamin)
- Nhiều trong lá xanh của TV, mô thần kinh người và ĐV
- Có 2 nhóm:
 - Xerebrozit: amino rượu 2 nguyên tử không no sphingozin + acid béo + gaclactosa
 - Gangliozit (mucolipid): acid béo (acid steric) + sphingozin + galactosa, glucoza, galatozamin + acid neuraminic