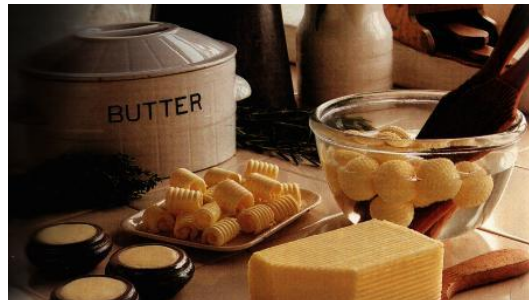


# Lipids

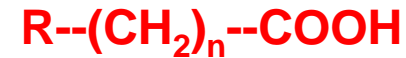


**Comprendono una varietà di sostanze con la caratteristica comune di essere insolubili o scarsamente solubili in acqua.  
Tra questi gli oli (liquidi a T amb) e i grassi (solidi a T amb) della nostra dieta.**



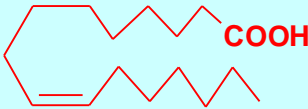
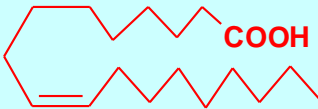
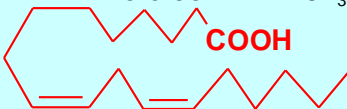



## Acidi grassi saturi

Sono i costituenti strutturali della maggior parte dei lipidi di interesse alimentare

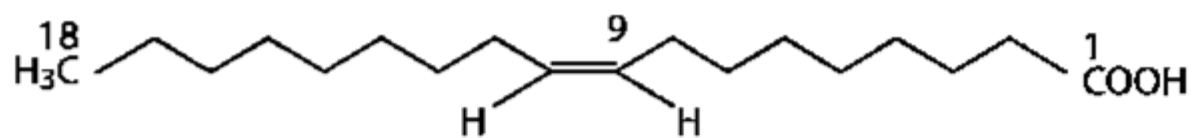


Nome sistematico	Nome comune	Formula	n.C/DL
<i>n</i> -butanoico	butirrico	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	4:0
<i>n</i> -esanoico	capronico	$CH_3(CH_2)_4CO_2H$	6:0
<i>n</i> -ottanoico	caprilico	$CH_3(CH_2)_6CO_2H$	8:0
<i>n</i> -decanoico	caprinico o caprico	$CH_3(CH_2)_8CO_2H$	10:0
<i>n</i> -dodecanoico	laurico	$CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$	12:0
<i>n</i> -tetradecanoico	miristico	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$	14:0
<i>n</i> -esadecanoico	palmitico	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	16:0
<i>n</i> -ottadecanoico	stearico	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	18:0
<i>n</i> -eicosanoico	arachidico	$CH_3(CH_2)_{18}CO_2H$	20:0
<i>n</i> -docosanoico	behenico	$CH_3(CH_2)_{20}CO_2H$	22:0

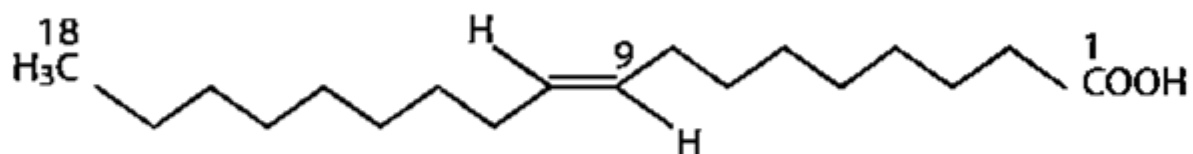
# Acidi grassi mono e poliinsaturi

Nome sistematico	Nome comune	Formula	Struttura
<i>cis</i> -9-esadecenoico	<b>Palmitoleico</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16:1(9Z)
			
<i>cis</i> -9-ottadecenoico	<b>Oleico</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1(9Z)
			
<i>cis,cis</i> -9,12-ottadeca dienoico	<b>Linoleico</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	18:2(9Z,12Z)
			
tutti <i>cis</i> -9,12,15-ottadeca trienoico	<b>α-Linolenico</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	18:3(9Z,12Z,15Z)
			
tutti <i>cis</i> -6,9,12,-ottadeca trienoico	<b>γ-Linolenico</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	18:3(6Z,9Z,12Z)
			
tutti <i>cis</i> -5-8,11,14-eicosa tetraenoico	<b>Arachidonico</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	20:4(5Z,8Z,11Z,14Z)
			

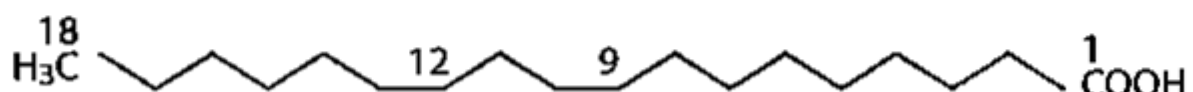
cis-Oleic  
9c-18:1  
(18:1n-9)



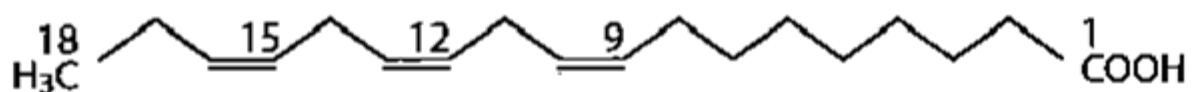
trans-Oleic  
9t-18:1



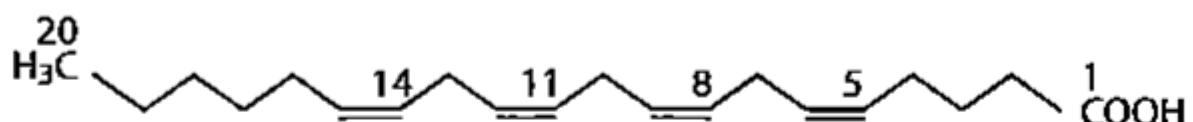
Linoleic (LA)  
9c, 12c-18:2  
(18:2n-6)



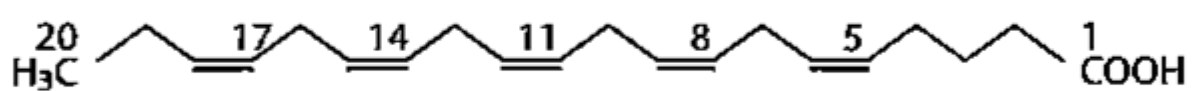
$\alpha$ -Linolenic (ALA)  
9c, 12c, 15c-18:3  
(18:3n-3)



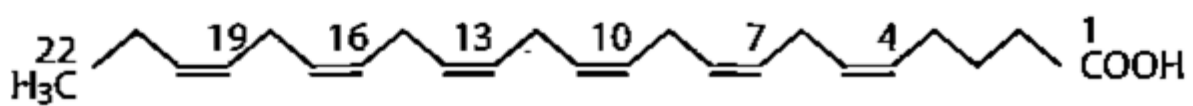
Arachidonic (AA)  
5c, 8c, 11c, 14c-20:4  
(20:4n-6)



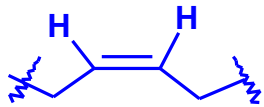
Eicosapentaenoic (EPA)  
5c, 8c, 11c, 14c, 17c-20:5  
(20:5n-3)



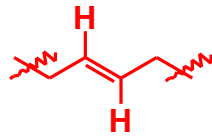
Docosahexaenoic (DHA)  
4c, 7c, 10c, 13c, 16c,  
19c-22:6  
(22:6n-3)



Nella maggior parte degli acidi grassi insaturi  
la configurazione del doppio legame è *Z*



*Z* o *cis*



*E* o *trans*

L'inserzione di un doppio legame in configurazione *Z* introduce nella molecola satura lineare un angolo di ca 42°



acido octadecanoico  
(acido stearico)



acido 9-*Z*-octadecenoico  
(acido oleico)



Acido 9-*E*-octadecenoico  
(acido elaidinico)

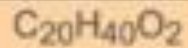
L'inserzione di un doppio legame *E* produce una modificazione della struttura tridimensionale della molecola rispetto alla corrispondente satura minore con una ricaduta modesta sul punto di fusione

# Confronto delle strutture 3D di acidi grassi saturi e insaturi

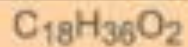
## Saturated fatty acid



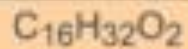
arachidic



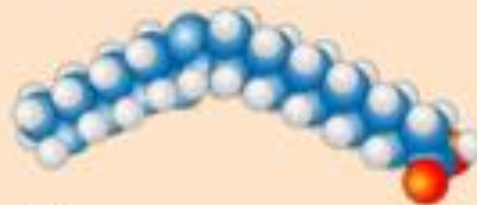
stearic



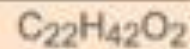
palmitic



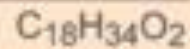
## Monounsaturated fatty acid



erucic



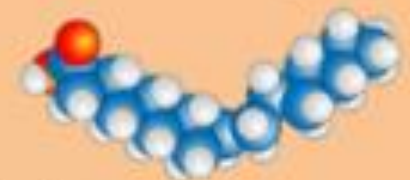
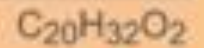
oleic



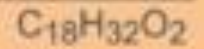
## Polyunsaturated fatty acid



arachidonic



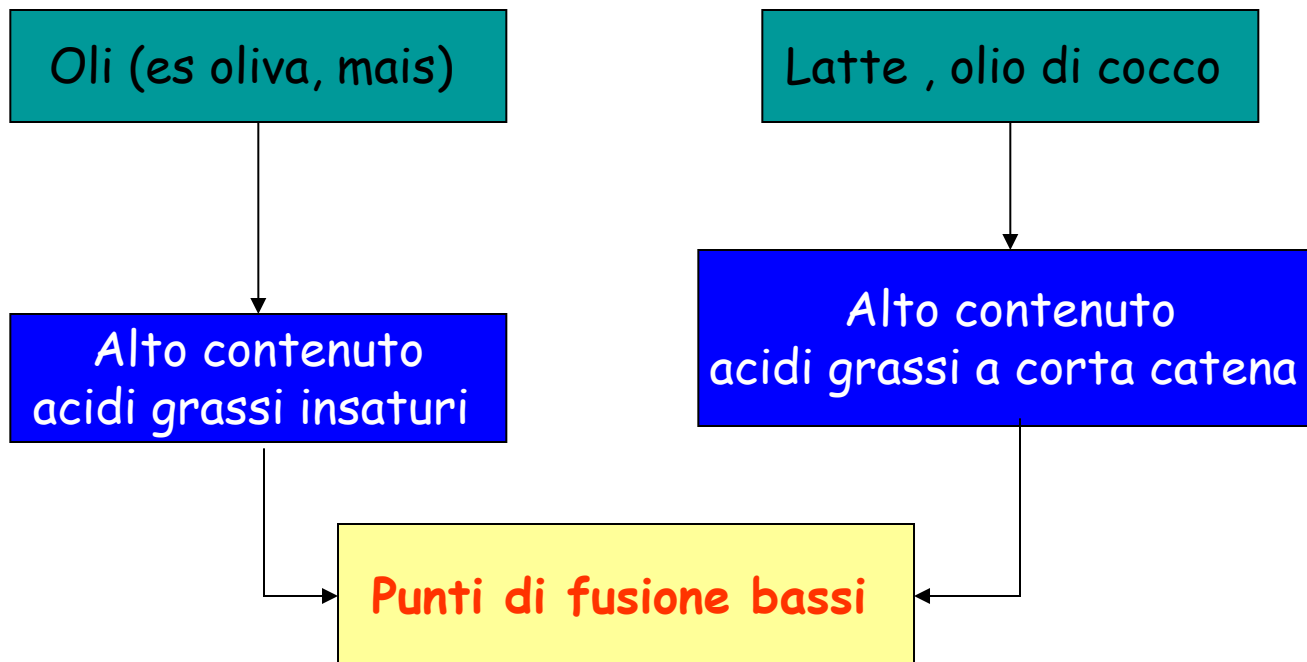
linoleic



## Punto di fusione di alcuni acidi grassi

Acido grasso	p.f.(°C)	Acido grasso	p.f. (°C)
Butirrico	-7,9	Elaidinico	43,7
Capronico	-3,4		
Caprilico	16,7	Oleico	10,5
Caprinico	31,6	Linoleico <sub>8</sub>	-5,0
Laurico	44,2	$\alpha$ -Linolenico	-11,0
Miristico	54,1		
Palmitico	62,7		
Stearico	69,6		
Arachidico	75,4	Arachidonico	-49,5

- Il p.f. aumenta all'aumentare della lunghezza della catena;
- A parità di lunghezza di catena il p.f. dell'acido grasso insaturo è più basso;
- Gli acidi grassi insaturi con d. l. cis hanno p.f. molto più bassi di quelli con d.l. trans

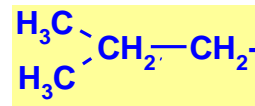


# Composizione percentuale di acidi grassi in oli e grassi

Acido grasso	Grasso di manzo	Grasso del latte di vacca	Grasso del latte umano	Olio d'aringa	Olio di mais	Burro di cacao	Olio di cocco	Olio di palma	Olio d'oliva
4:0		9							
6:0		5							
8:0		2					12		
10:0		4	1				8		
12:0		3	3				49		
14:0	4	10	5	7			16	1	
14:1	1	2	1						
16:0	28	23	26	13	14	29	7	48	11
16:1	5	2	5	9					
18:0	20	12	7	1	2	35	2	6	3
18:1	34	23	37	12	34	32	5	34	79
18:2	3	2	11	2	48	3	1	11	5
18:3	2	1	1		1				1
20:0					1	1			
20:1				19					
20:5				8					
22:1				25					
22:5				2					
22:6				2					

Gli oli di pesce (olio di aringa, olio di merluzzo) sono interessanti per l'elevato contenuto di acidi grassi a lunga catena poliinsaturi. Questo permette loro di mantenere una buona fluidità della membrana cellulare anche a basse temperature.

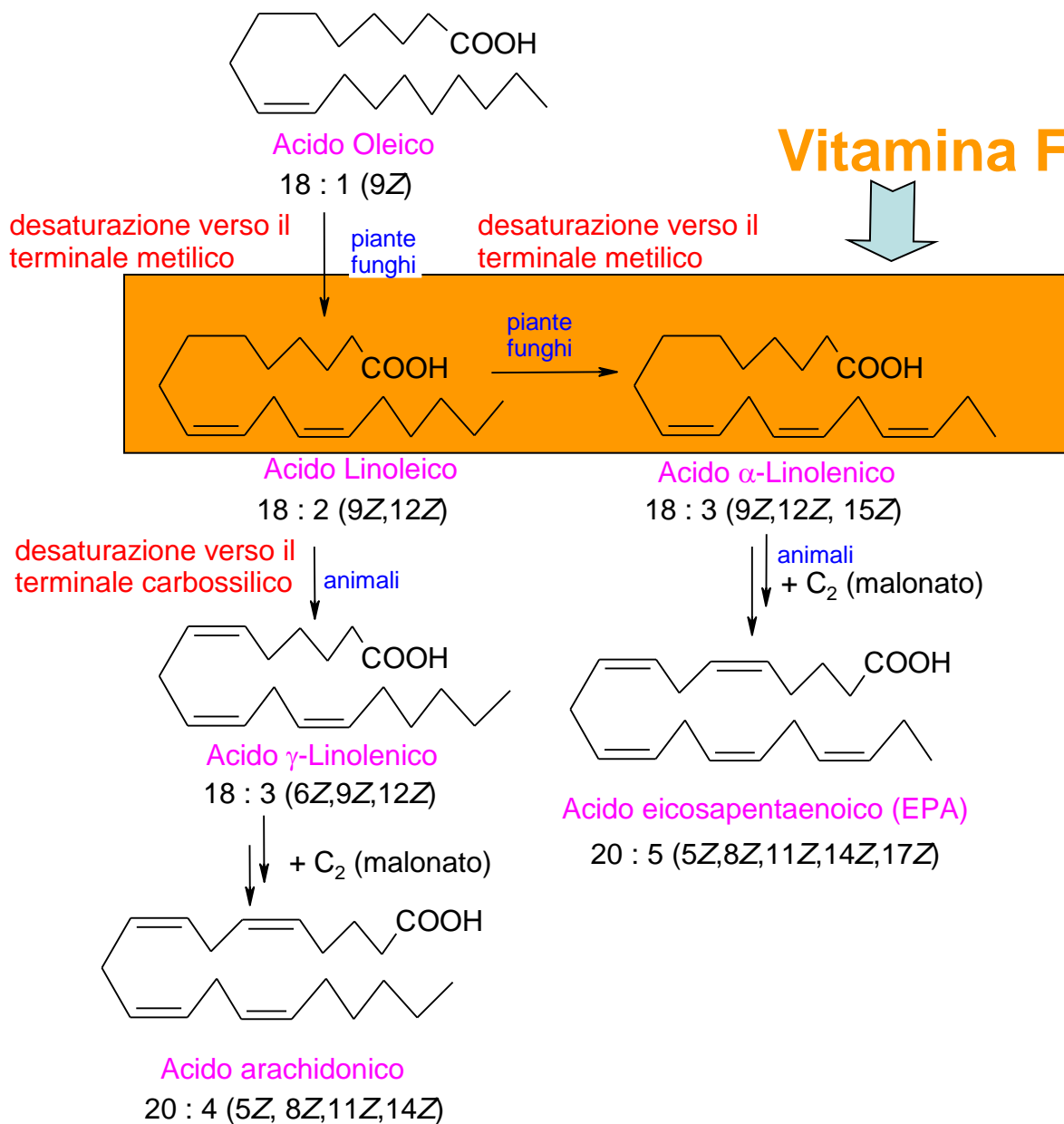
Il grasso del latte dei ruminanti ha una elevata percentuale di acidi grassi a catena corta che derivano dalla fermentazione anaerobica dei carboidrati (es cellulosa) ad opera dei microorganismi del rumine. Questi sono responsabili della formazione di piccole quantità di acidi grassi ramificati del tipo:



Il latte umano contiene molto acido linoleico

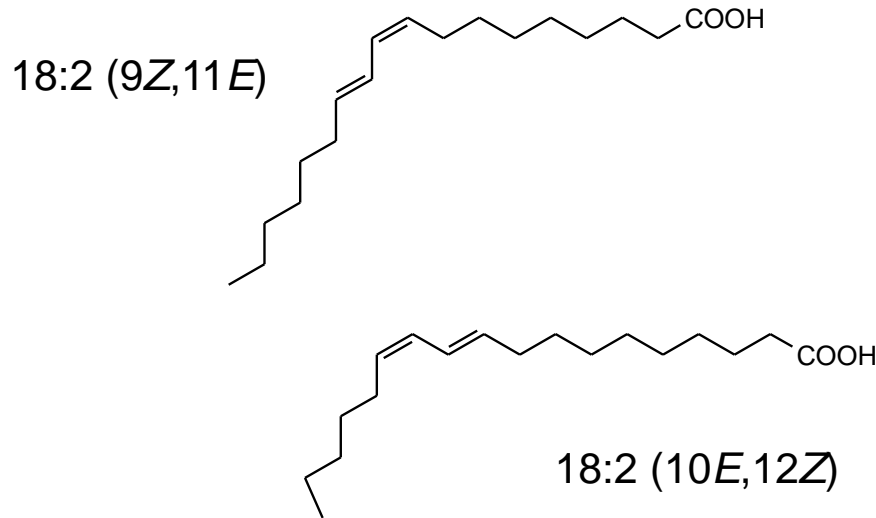
# Acidi grassi essenziali

2-10 g di  
acido linoleico  
al giorno sono  
indispensabili  
nella dieta di  
un adulto



# Acidi linoleici coniugati

Noti anche come *CLA*: conjugated linoleic acids



Sono presenti nel latte vaccino (5-10 mg/g di grasso totale) come sottoprodotti della idrogenazione di acidi grassi poliinsaturi provocata dai batteri del rumine.

Livelli molto minori si riscontrano negli oli e negli alimenti di origine marina.

Oggi è stato dimostrato la formazione anche ad opera di batteri presenti nell'uomo come [\*Bifidobacterium\*](#) , [\*Lactobacillus\*](#)

**Azione protettiva contro cancro, malattie cardiovascolari, diabete**

Aumenta la massa muscolare, diminuisce la massa grassa



**Utilizzo come integratori alimentari;  
Sintesi per isomerizzazione chimica**



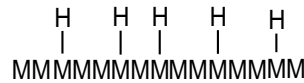
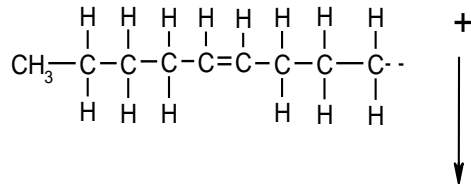
- Cannella C and Giusti AM (2000) **Conjugated linoleic acid: a natural anticarcinogenic substance from animal food.** Ital. J Food Sc, 12:123-27
- Lawson, RE, Moss, AR & Givens, DI (2001) **The role of dairy products in supplying conjugated linoleic acid to man's diet: a review.** Nutrition Research Reviews 14, 153-172
- Stanley, J & Hunter, K (2001) **The wonder nutrient.** Chemistry and Industry, 19th November, 729-731
- Benjamin, S., Prakasan, P., Sreedharan, S., Wright, A-D., Spener, F. [Pros and cons of CLA consumption: an insight from clinical evidences](#), *Nutrition & Metabolism*, 2015, DOI:10.1186/1743-7075-12-4

# Reazioni degli acidi grassi insaturi

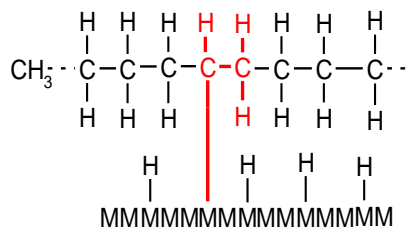
## Idrogenazione

Riduzione dei doppi legami degli acidi grassi insaturi in atmosfera di idrogeno ad alte temperature e pressioni

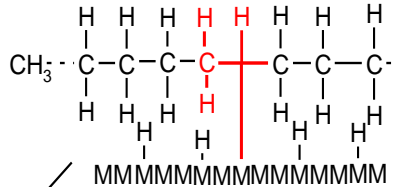
Nella produzione della margarina un olio vegetale o di pesce è convertito in un grasso con la consistenza del burro



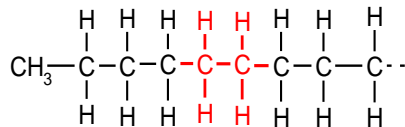
Nichel



oppure



+2H



Spesso non si ottiene idrogenazione completa degli acidi grassi poliinsaturi.

Si osservano reazioni secondarie:

- isomerizzazione da doppi legami cis a trans più stabili;
- migrazione dei d.l.

**Non si conosce la tossicità degli acidi grassi trans. Ci sono correlazioni epidemiologiche tra patologie vascolari e consumo di grassi idrogenati.**

# Reazioni degli acidi grassi insaturi

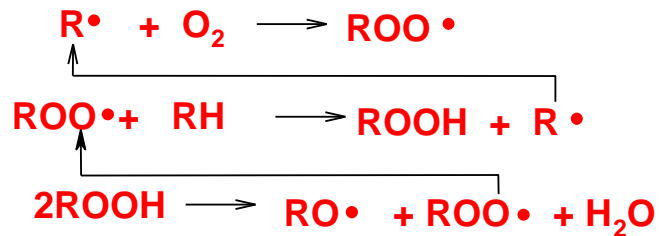
## Ossidazione

Per reazione con l'ossigeno gli acidi grassi insaturi liberi o come esteri subiscono un processo noto come **irrancidimento ossidativo**

La reazione presenta tre stadi



**Propagazione**

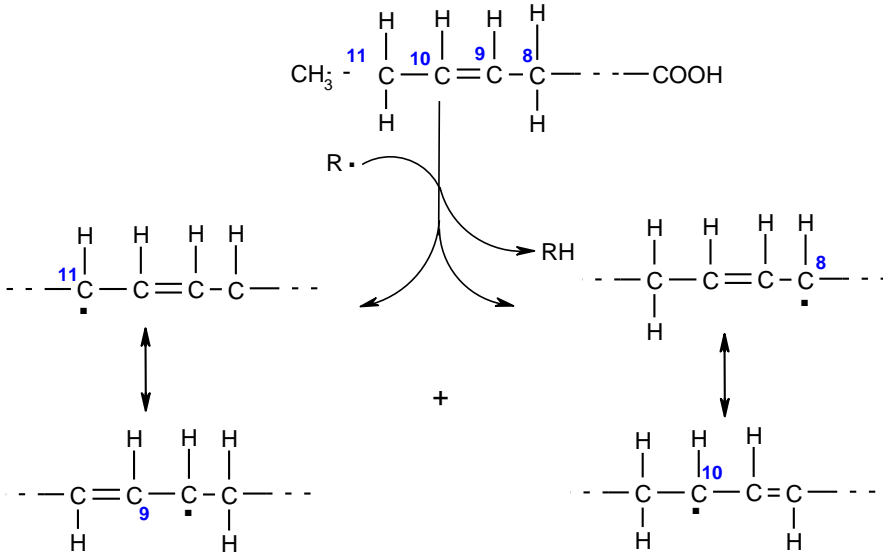


Si osserva un **periodo di induzione** durante il quale il consumo di ossigeno è basso e si accumulano specie radicaliche, seguito da una rapida ossidazione

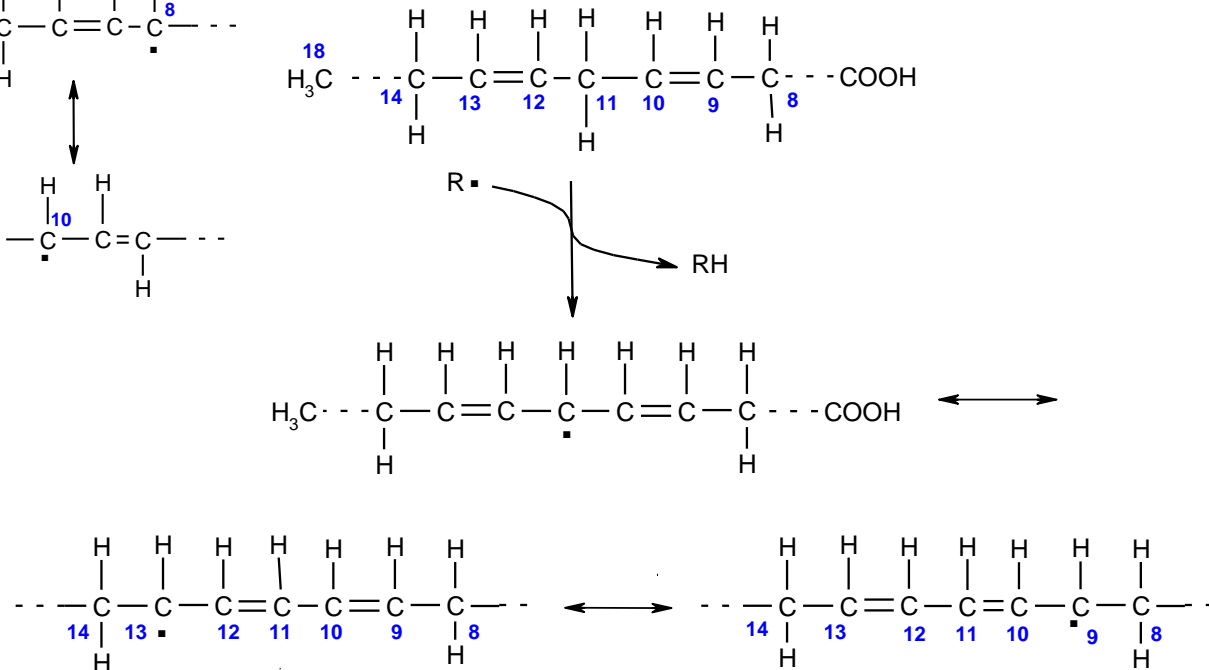
# Ossidazione

I processi di perossidazione avvengono principalmente a carico degli acidi mono e poliinsaturi che presentano dei siti suscettibili all'estrazione di H $\cdot$  dando luogo a radicali relativamente stabili

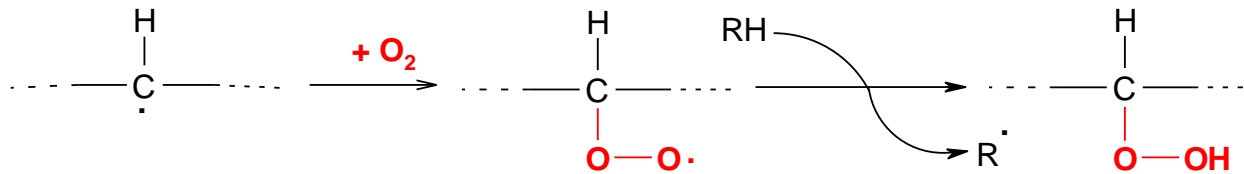
## Acido oleico: estrazione atomo di idrogeno



## Acido linoleico: estrazione atomo di idrogeno



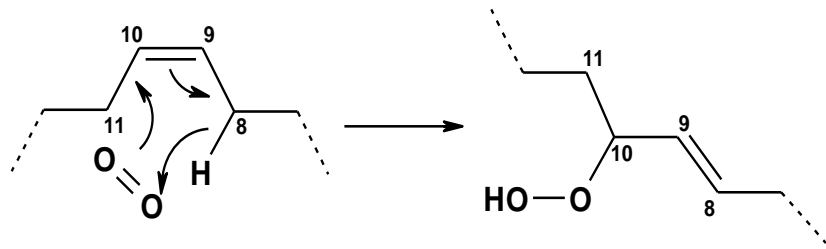
## Addizione di ossigeno per formare l'idroperossido



### Confronto delle velocità di assorbimento dell'ossigeno da parte di acidi grassi saturi ed insaturi

Acido stearico	1
Acido oleico	11
Acido linoleico	114
Acido arachidonico	179

### Formazione di idroperossidi per reazione con ossigeno singoletto

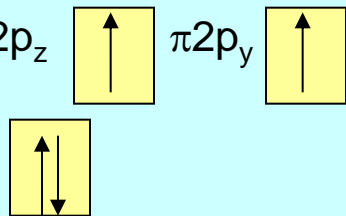


L'ossigeno singoletto,  $^1O_2$ , è una forma reattiva dell'ossigeno che si genera dallo ossigeno allo stato fondamentale  $^3O_2$  per azione della luce in presenza di sostanze fotosensibilizzanti come clorofilla, riboflavina o eme

### Ossigeno

Stato fondamentale  $\pi 2p_z$   
 $\Delta E$  22 Kcal/mol

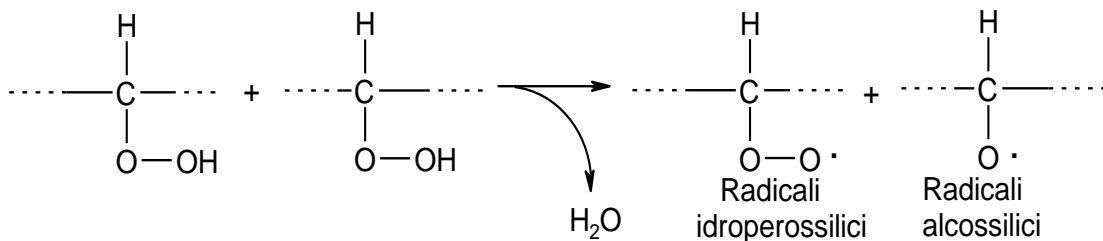
Stato eccitato  $\pi^* 2p_z$



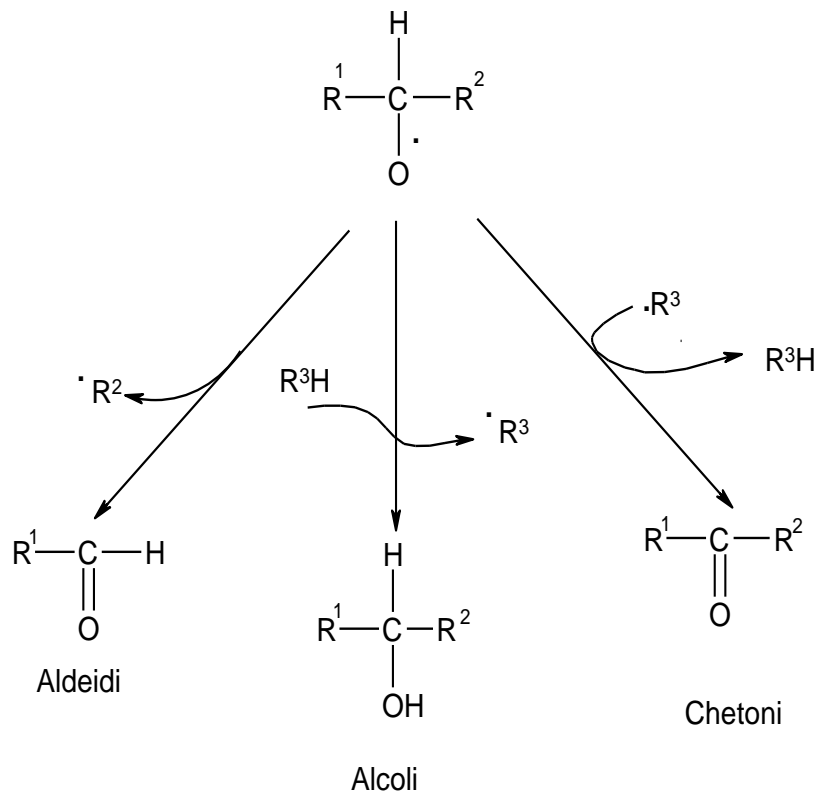
tripletto/diradicale  $^3O_2$

singoletto  $^1O_2$

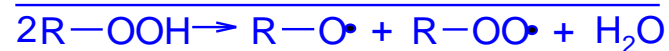
## Reazione di decomposizione degli idroperossidi



## Formazione di prodotti stabili dai radicali alcossilici



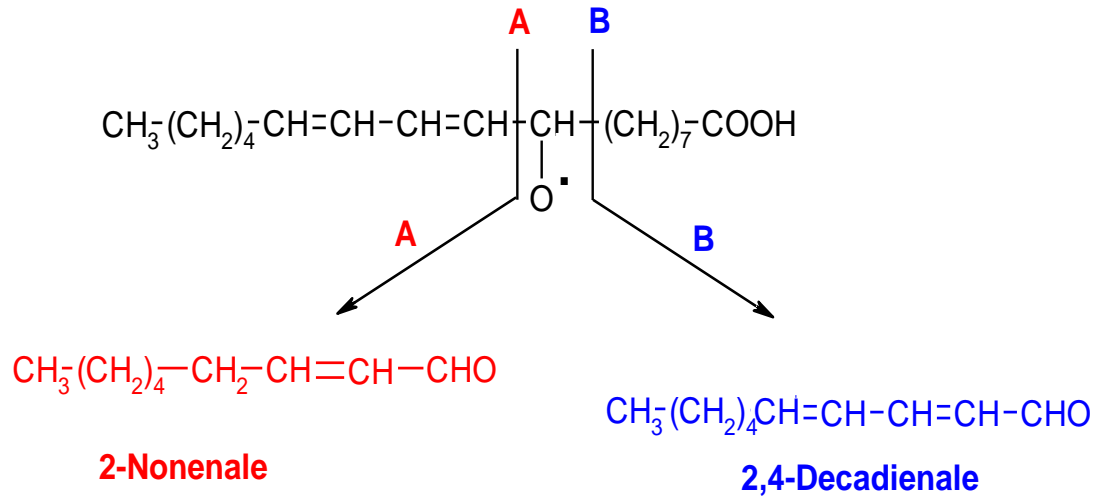
## Ruolo degli ioni metallici



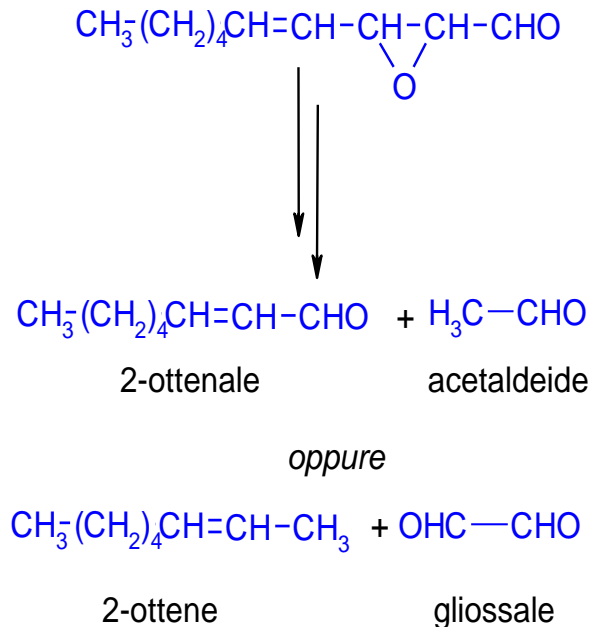
M= cationi di metalli di transizione:

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$

## Scissione ossidativa di alcoli radicali da acido linoleico

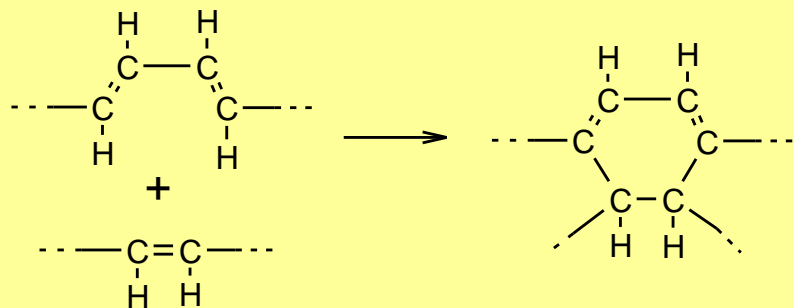
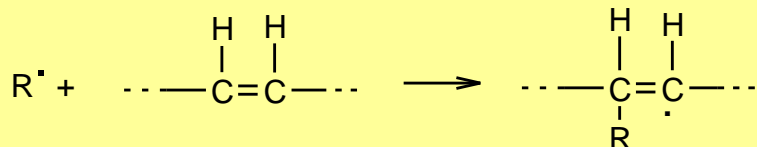
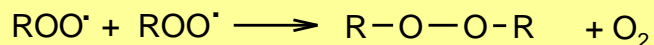
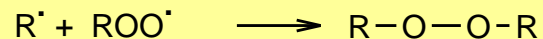
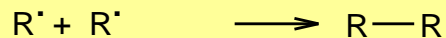


Le aldeidi formate per scissione ossidativa degli acidi grassi poliinsaturi sono responsabili del tipico odore di rancido e sono tossiche



## Lo stadio finale della ossidazione: la polimerizzazione

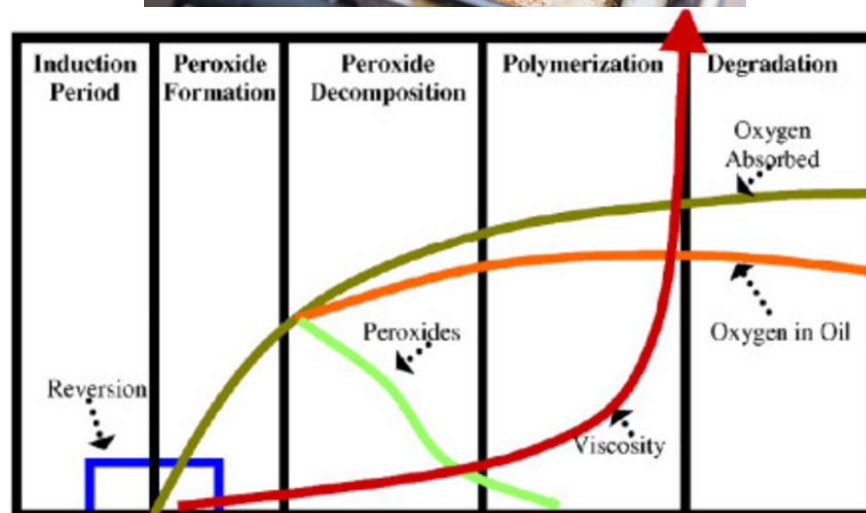
Nei grassi esposti all'ossigeno atmosferico o riscaldati per lunghi periodi



Le reazioni di polimerizzazione sono particolarmente importanti **nella frittura** e portano alla formazione di composti ad elevato peso molecolare che causano la produzione di schiuma e l'aumento della viscosità.



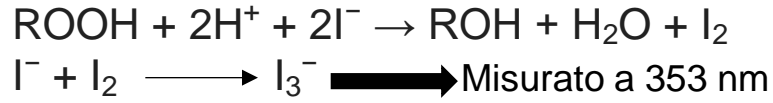
Processo sfruttato nelle vernici che contengono oli essiccativi ad elevata concentrazione di acidi grassi poliinsaturi



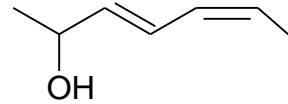
# Metodi per la determinazione del grado di perossidazione lipidica

Stadi iniziali: formazione di idroperossidi

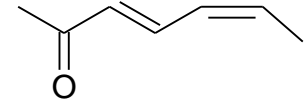
## Reazione con lo iodio



## Determinazione spettrofotometrica diretta



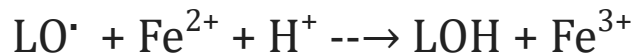
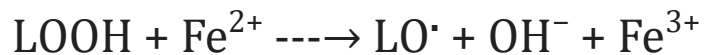
$\lambda_{\text{max}}$  232 nm



$\lambda_{\text{max}}$  270 nm

$\epsilon$  27400 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

## Saggio del ferro tiocianato



La quantità di ione ferrico formato dipende dalla quantità di idroperossido presente

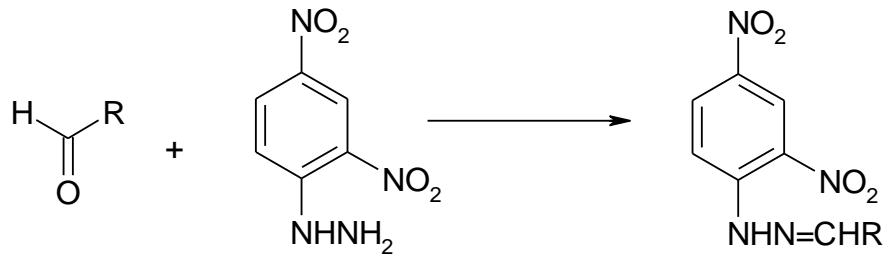


Il complesso del Fe<sup>3+</sup> con il tiocianato assorbe a 500 nm con  $\epsilon$  16667 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

# Metodi per la determinazione del grado di perossidazione lipidica

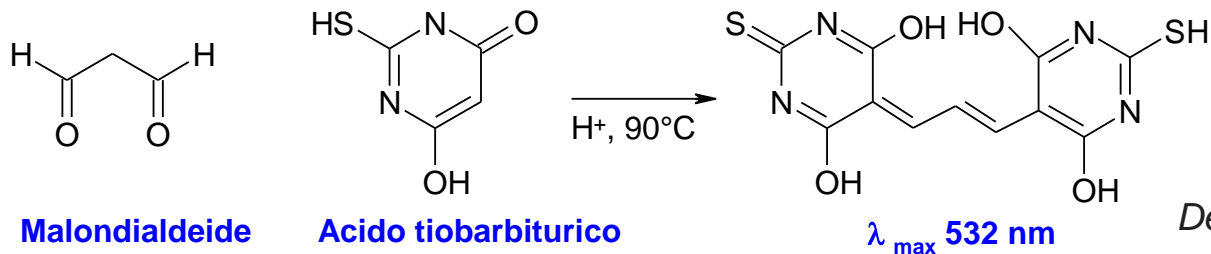
Stadi intermedi: formazione di carbonili

## Reazione con 2,4-dinitrofenilidrazina



Stadi finali: formazione di dialdeidi

## Saggio dell'acido tiobarbiturico



Malondialdeide

Acido tiobarbiturico

$\lambda_{\text{max}} 532 \text{ nm}$

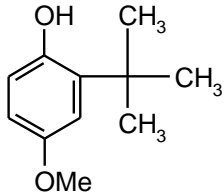
Determinazione mediante:

- Spettrofotometria di assorbimento  $\lambda_{\text{max}} 532 \text{ nm}$
- Spettrofotometria di fluorescenza  $\lambda_{\text{exc}} 515 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} 515 \text{ nm}$
- Metodi cromatografici : HPLC, LC MS

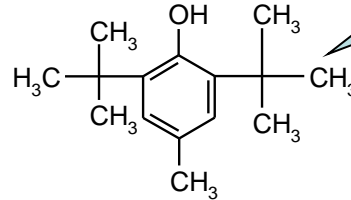
# Antiossidanti

Ritardano i processi di autoossidazione

## Sintetici



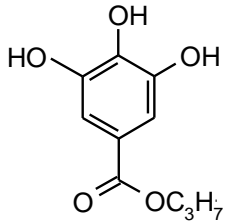
Butil idrossianisolo  
(2-*tert*-butil-4-metossifenolo)  
(BHA)



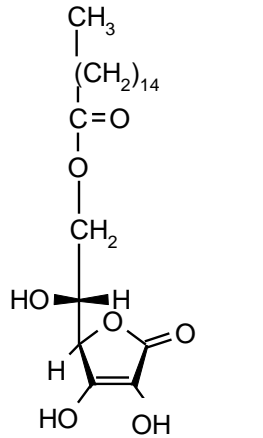
Butilidrossitoluene  
(2,6-*bis*-(1,1-dimetetil)-4-metilfenolo)  
(BHT)

Aggiunti ai grassi fino a 200 ppm

## Semisintetici

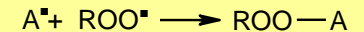
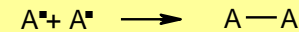
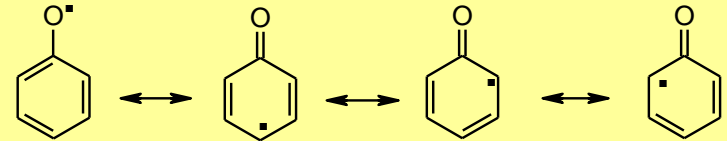
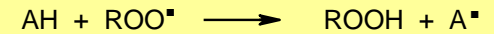


Gallato di propile  
(3,4,5-triidrossibenzoato di propile) (PG)



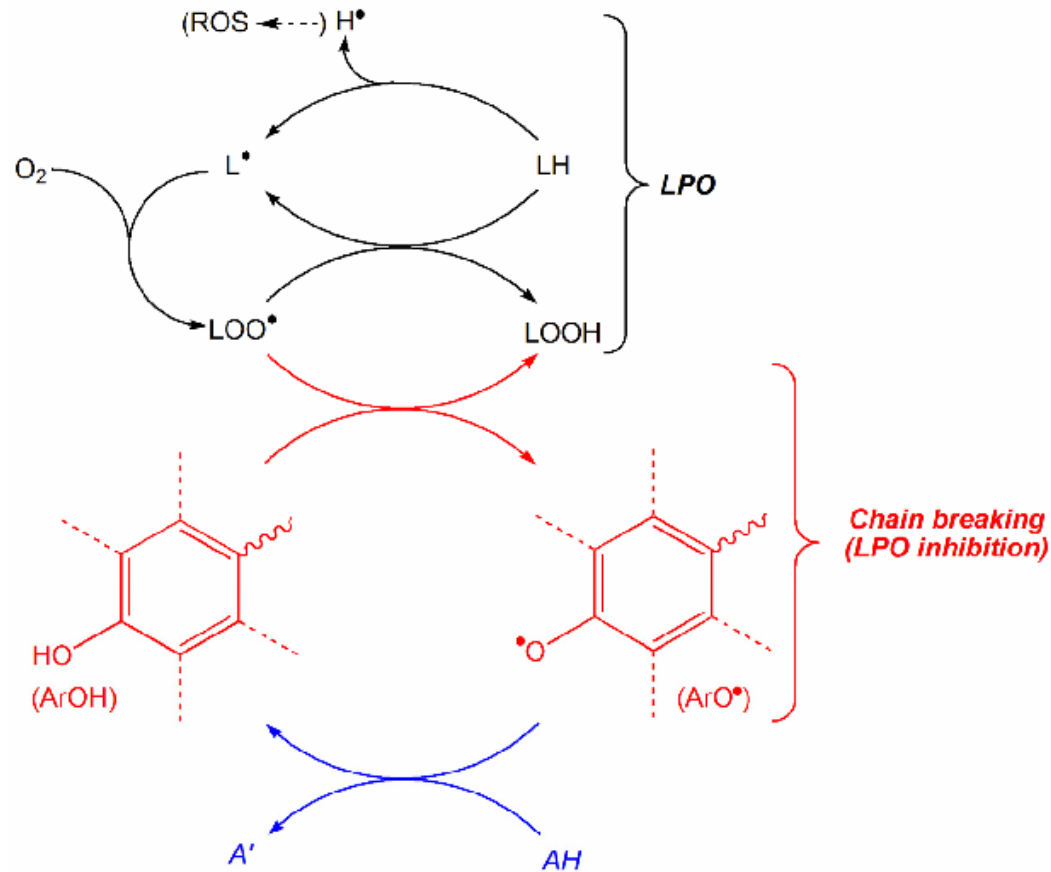
Palmitato di ascorbile

→ Meccanismo di azione: *Bloccano la fase di propagazione*



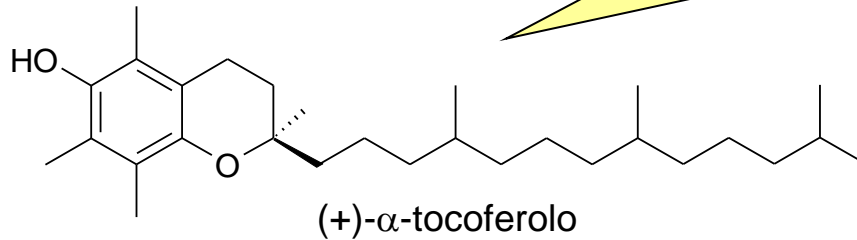
# Antiossidanti: meccanismo di azione

Chain breaking mediante donazione di idrogeno H



## Tocoferoli

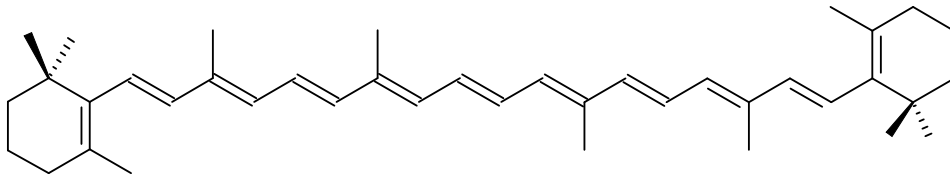
Nei tessuti vegetali: fino allo 0.1% negli oli da semi



→ Meccanismo di azione: *chain breaking*



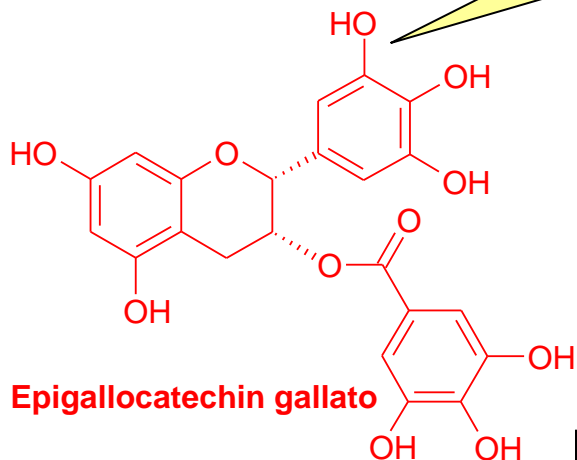
## Carotenoidi



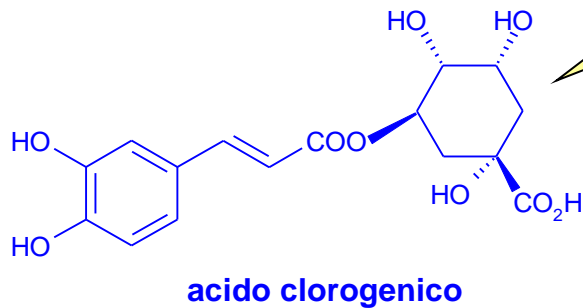
→ Meccanismo di azione: *quenching* (spegnimento) dell'ossigeno singoletto

# Polifenoli

Nel tè verde

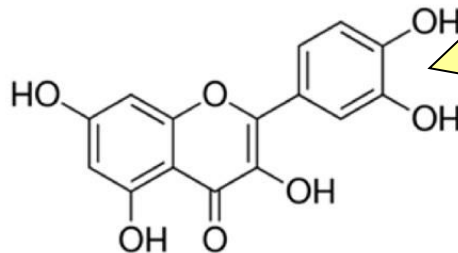


Nei frutti e nel caffè

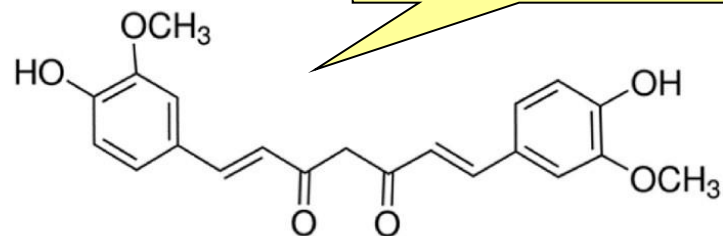


- ➔ Meccanismo di azione: *scavenging (intercettazione) di specie ossigenate reattive generate dalla riduzione ossigeno molecolare*
- ➔ Meccanismo di azione : *chain breaking*

In cipolle, capperi, radicchio rosso, mirtilli, mele e uva nera

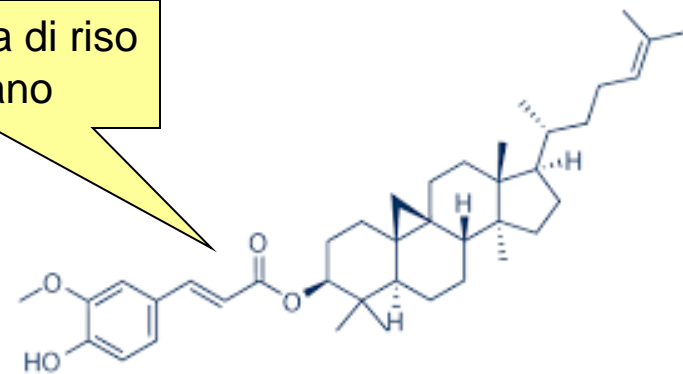


Nelle radici della *curcuma longa*



Curcumin

Nelle crusca di riso e di grano



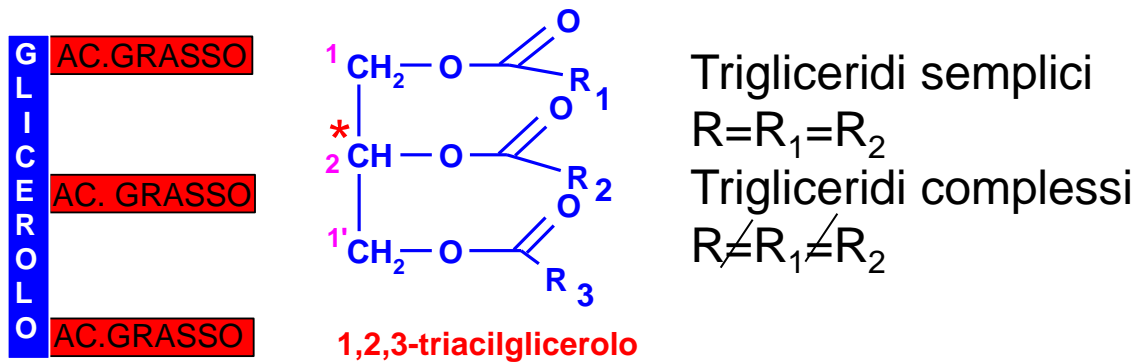
$\gamma$ -Oryzanol

# I trigliceridi

Detti anche triacilgliceroli.

Sono la classe più abbondante di lipidi presenti in alimenti. Rappresentano la riserva di grassi di animali e piante.

**Sono esteri del glicerolo (1,2,3-propantriolo) con tre acidi grassi non necessariamente uguali**



Considerando tre acidi grassi diversi le loro possibili combinazioni sono  $3^3 = 27$ , ma considerando che le posizioni 1 e 1' non sono generalmente distinguibili le possibili combinazioni sono  $2 \times 3^2 = 18$ .

Se  $R_1 \neq R_3$  il carbonio 2 è un centro chirale

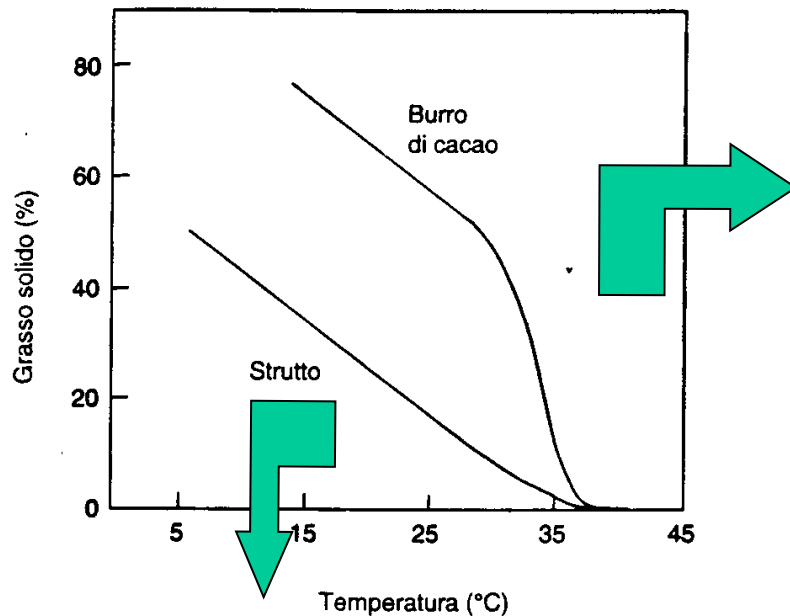
Si osserva che un particolare tipo di trigliceride complesso esiste in natura come singolo enantiomero e non come miscela racemica

Durante la biosintesi le posizioni 1 e 1' sul glicerolo sono riconosciute come diverse

# Fusione e cristallizzazione-1

I grassi naturali essendo miscele di trigliceridi non hanno un punto di fusione discreto, ma un **intervallo di fusione**.

Viene definita “**punto di fusione**” la temperatura alla quale il grasso è tutto o quasi nella forma liquida



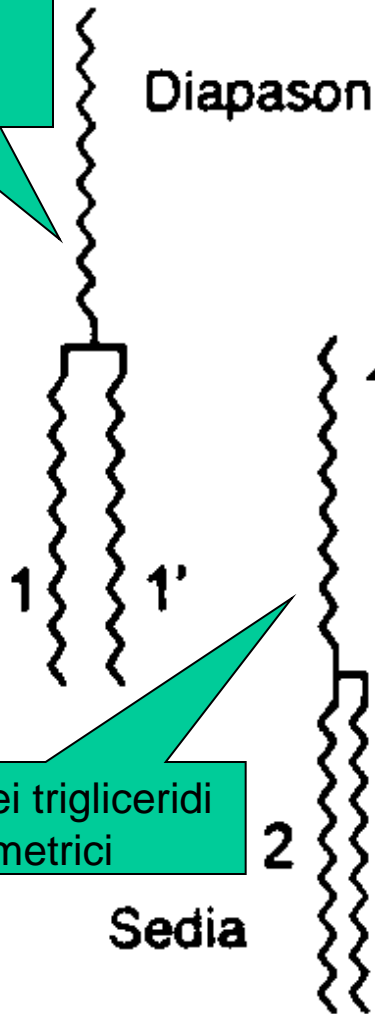
Nel caso del burro di cacao 80% dei trigliceridi sono costituiti da POP (Palmitico, Oleico, Palmitico, 15%), POSt (Palmitico, Oleico, Stearico, 40%), StOSt (Stearico, Oleico, Stearico, 25%) ovvero appartiene al gruppo SIS (Saturo, Insaturo, Saturo) con punto di fusione molto simile.

Lo strutto invece presenta trigliceridi molto diversi con prevalenza del gruppo ISI (Insaturo, Saturo, Insaturo) in cui gli acidi grassi insaturi occupano le posizioni esterne del glicerolo.

## Fusione e cristallizzazione-2

I trigliceridi possono assumere diverse forme cristalline  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\beta'$  in ordine di stabilità crescente ciascuna con diverso punto di fusione.

Favorita nei trigliceridi simmetrici



Favorita nei trigliceridi asimmetrici

Angolo di inclinazione

Spaziatura lunga

Terrazze dei metili

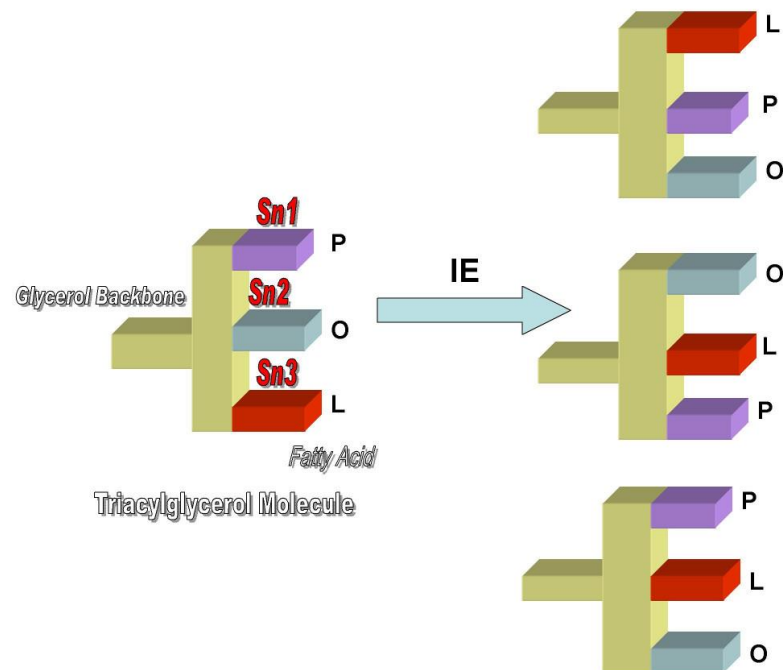
Organizzazione delle molecole di trigliceridi nei cristalli di grasso nelle forme più stabili  $\beta$  e  $\beta'$ . Le catene idrocarburiche parallele sono impaccate strettamente insieme e perpendicolari ai piani formati dal glicerolo e dai piani formati dai metili terminali detti "terrazze dei metili"

# Processi di interesterificazione

Il processo di interesterificazione consiste nello spostamento di un residuo di acido grasso da un trigliceride ad un altro.

Lo scopo è quello di

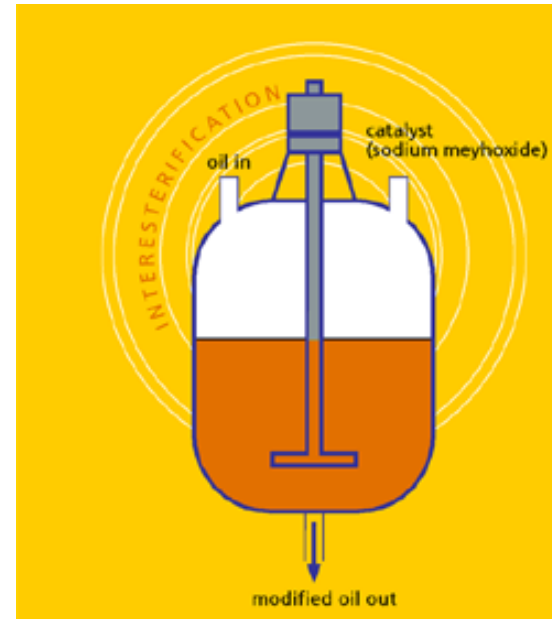
- Modificare il punto di fusione
- Rallentare i processi di irrancidimento
- Creare un olio più adatto per la frittura ad alte temperature
- Produrre margarine con gusto piacevole e senza acidi grassi trans prodotti nei processi di idrogenazione



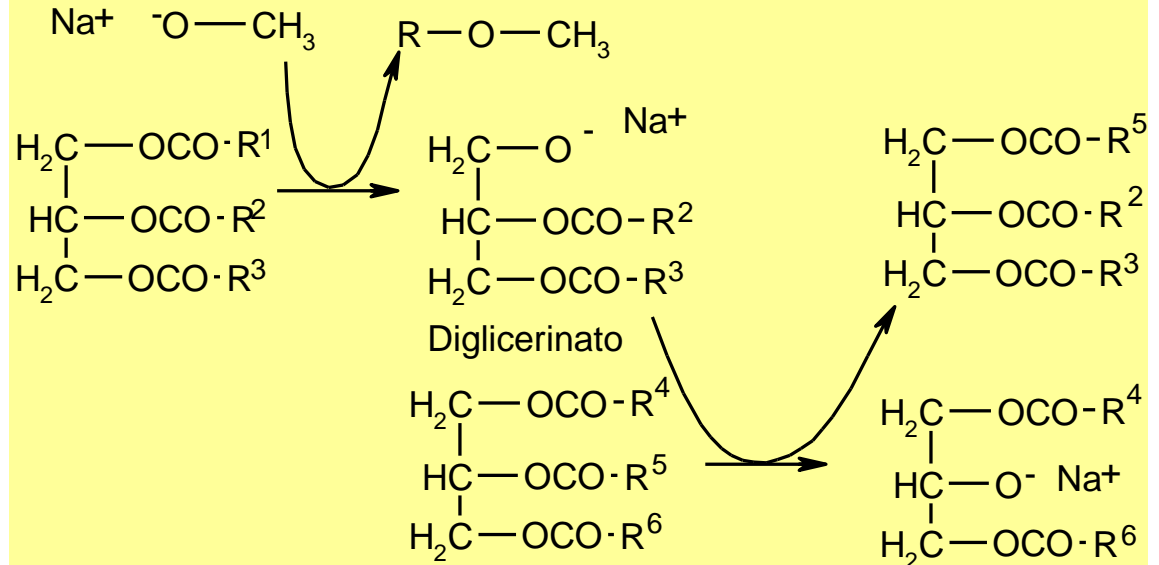
# Interesterificazione

E' possibile cambiare le proprietà di un grasso manipolando la sua composizione in acidi grassi , ma soprattutto la distribuzione degli acidi grassi nei trigliceridi

Tale processo detto interesterificazione può essere effettuato con reagenti chimici



Metossido di sodio



# Interesterificazione

Metodi alternativi si basano su reazioni enzimatiche ad alta specificità. Vengono usate **lipasi da funghi** che presentano caratteristiche simili alle lipasi pancreatiche idrolizzando solo le posizioni 1 e 1'.

Si parte da una frazione di olio di palma ricca di trigliceridi **POP** e si aggiunge **acido stearico**

La miscela è diluita in esano per garantire la solubilizzazione dei trigliceridi e dell'acido grasso e tenuta in un reattore a 60°C contenente piccole sfere di materiale polimerico rivestite di **lipasi** generalmente da *Mucor meihi*.

Si ottiene infine una miscela di **POP**, **POS** e **SOS** in proporzioni quasi identiche a quelle del burro di cacao. Si ottiene un prodotto usato come **sucedaneo del burro di cacao**.



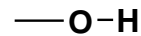
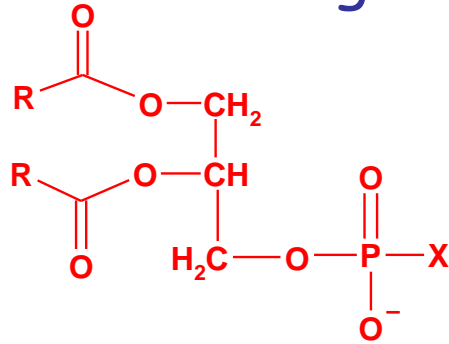
L'assenza di acqua fa sì che l'enzima non solo rimuova gli acidi grassi dalle posizioni 1 e 1', ma favorisca la reazione inversa introducendo acido stearico



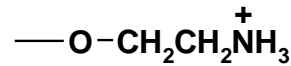
# Lipidi polari-1

Sono composti **anfifilici** ovvero hanno una porzione lipofila e gruppi polari che li rendono idrofili

I più diffusi sono i **glicerofosfolipidi**

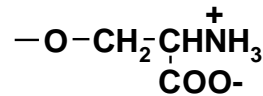


**Acido fosfatidico**



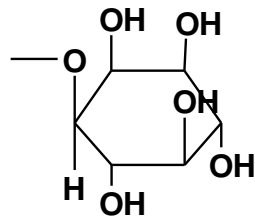
**Etanolamina**

**Fosfatidiletanolamina  
(cefalina)**



**Serina**

**Fosfatidilserina**

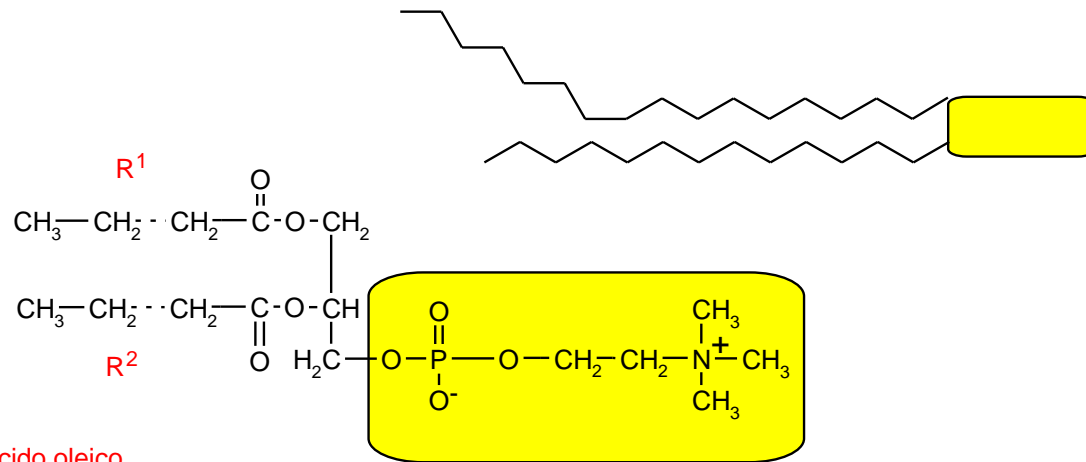


**mio-Inositolo**

**Fosfatidilinositolo**

# Lipidi polari-2

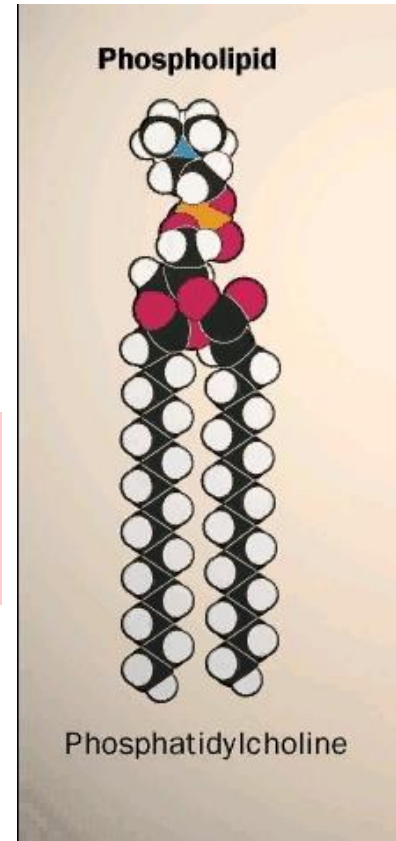
Uno dei glicerofosfolipidi più diffusi è la **fosfatidilcolina** nota anche come **lecitina**



R<sup>1</sup>= acido oleico

R<sup>2</sup>= acido palmitico

Uno dei più efficaci emulsionanti naturali



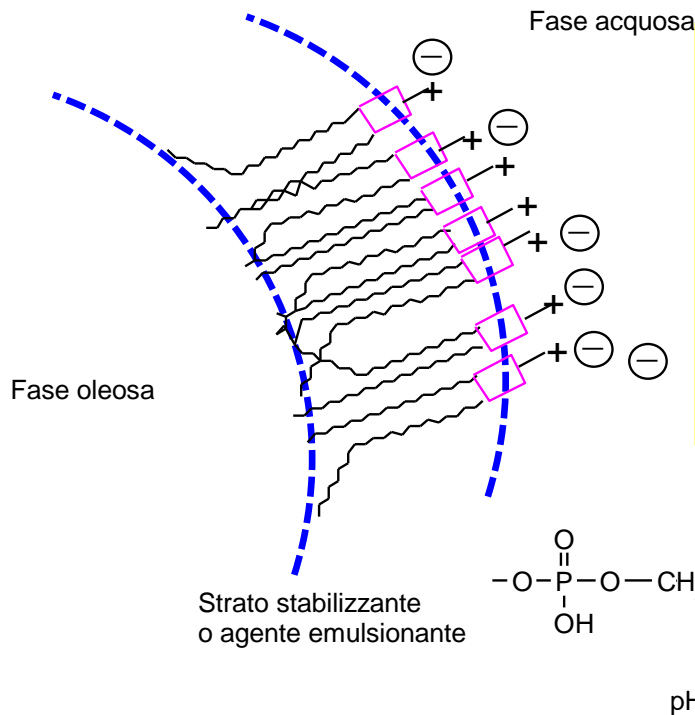
# Emulsioni ed emulsionanti

I lipidi polari hanno la capacità di stabilizzare le emulsioni

Le emulsioni sono costituite da un sistema colloidale di due liquidi immiscibili tra loro, uno dei quali è immerso nella fase continua dell'altro. Su questa base distinguiamo:

**Emulsioni di olio in acqua** (es. latte, maionese)

**Emulsioni di acqua in olio** (burro)



Le emulsioni si formano agitando vigorosamente due liquidi immiscibili in modo da suddividere in piccole gocce la fase dispersa. Queste tendono a riunirsi (**coalescenza**) per cui l'emulsione semplice si rompe rapidamente dando luogo alle due fasi originarie.

Le emulsioni sono però stabilizzate da sostanze che posseggano siti polari ed apolari come i fosfogliceridi che si frappongono all'interfaccia tra le due fasi formando una barriera alla coalescenza delle goccioline

**A pH acidi tipici degli alimenti il fosfato non è ionizzato e la carica netta sarà positiva attirando gli ioni negativi presenti in soluzione acquosa. La repulsione tra cariche dello stesso segno mantiene le goccioline separate**



# Decomposizione termica

Acidi grassi, esteri e triacilgliceroli

Saturi

Insaturi

Reazioni di termolisi

$O_2$   
(attacco alle posizioni  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ )

Reazioni di termolisi

$O_2$

Acidi idrocarburici  
Propendioli, acroleina, chetoni

Alcheni a lunga catena, aldeidi chetoni e lattoni

Dimeri acilici e ciclici

Prodotti volatili e dimerici