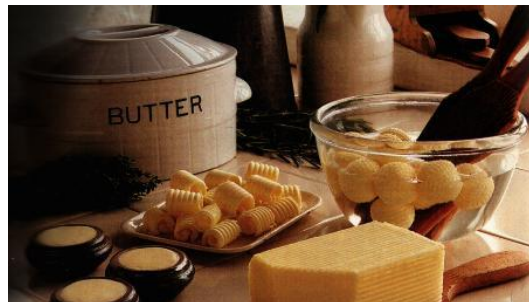


Lipids



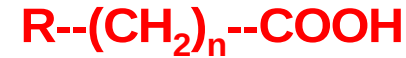
Comprendono una varietà di sostanze con la caratteristica comune di essere insolubili o scarsamente solubili in acqua.

Tra questi gli oli (liquidi a T amb) e i grassi (solidi a T amb) della nostra dieta.



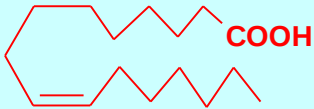
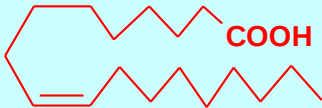
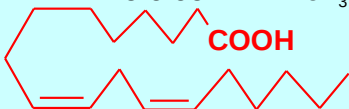
Acidi grassi saturi

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

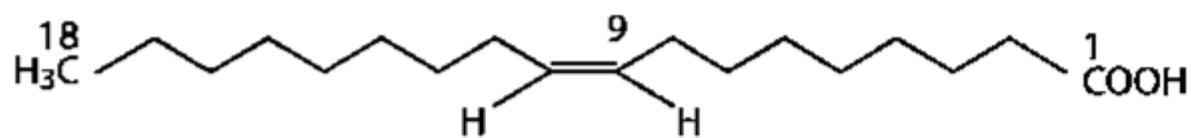


Nome sistematico	Nome comune	Formula	n.C/DL
<i>n</i> -butanoico	butirrico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	4:0
<i>n</i> -esanoico	capronico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	6:0
<i>n</i> -ottanoico	caprilico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	8:0
<i>n</i> -decanoico	caprinico o caprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	10:0
<i>n</i> -dodecanoico	laurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	12:0
<i>n</i> -tetradecanoico	miristico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	14:0
<i>n</i> -esadecanoico	palmitico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	16:0
<i>n</i> -ottadecanoico	stearico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	18:0
<i>n</i> -eicosanoico	arachidico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$	20:0
<i>n</i> -docosanoico	behenico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CO}_2\text{H}$	22:0

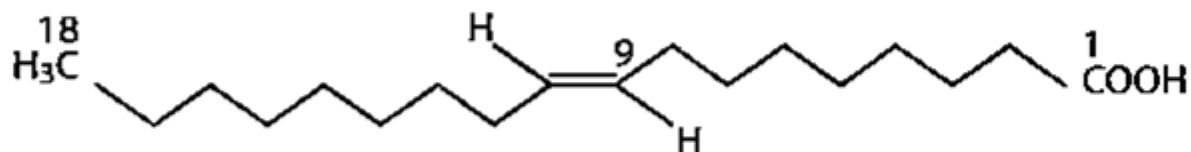
Acidi grassi mono e poliinsaturi

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

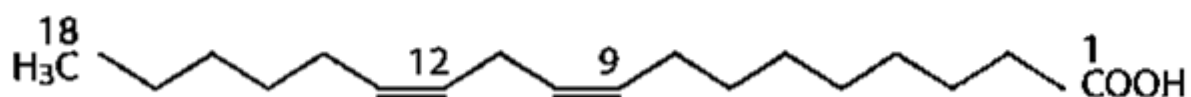
cis-Oleic
9c-18:1
(18:1n-9)



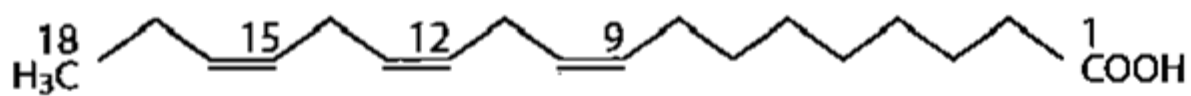
trans-Oleic
9t-18:1



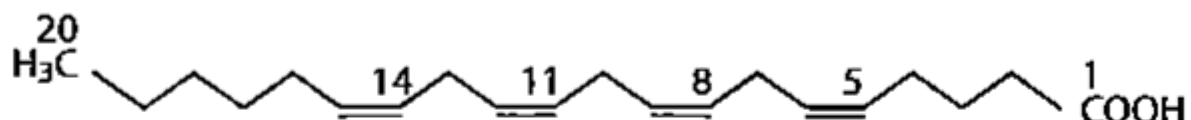
Linoleic (LA)
9c, 12c-18:2
(18:2n-6)



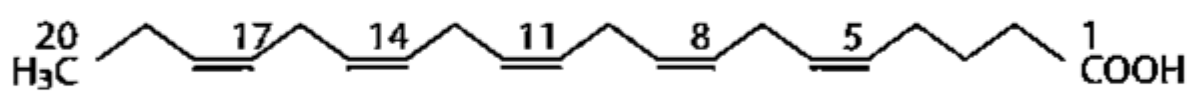
α -Linolenic (ALA)
9c, 12c, 15c-18:3
(18:3n-3)



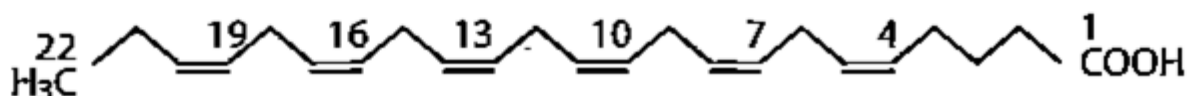
Arachidonic (AA)
5c, 8c, 11c, 14c-20:4
(20:4n-6)



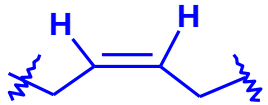
Eicosapentaenoic (EPA)
5c, 8c, 11c, 14c, 17c-20:5
(20:5n-3)



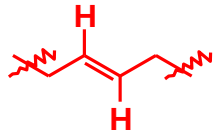
Docosahexaenoic (DHA)
4c, 7c, 10c, 13c, 16c,
19c-22:6
(22:6n-3)



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)



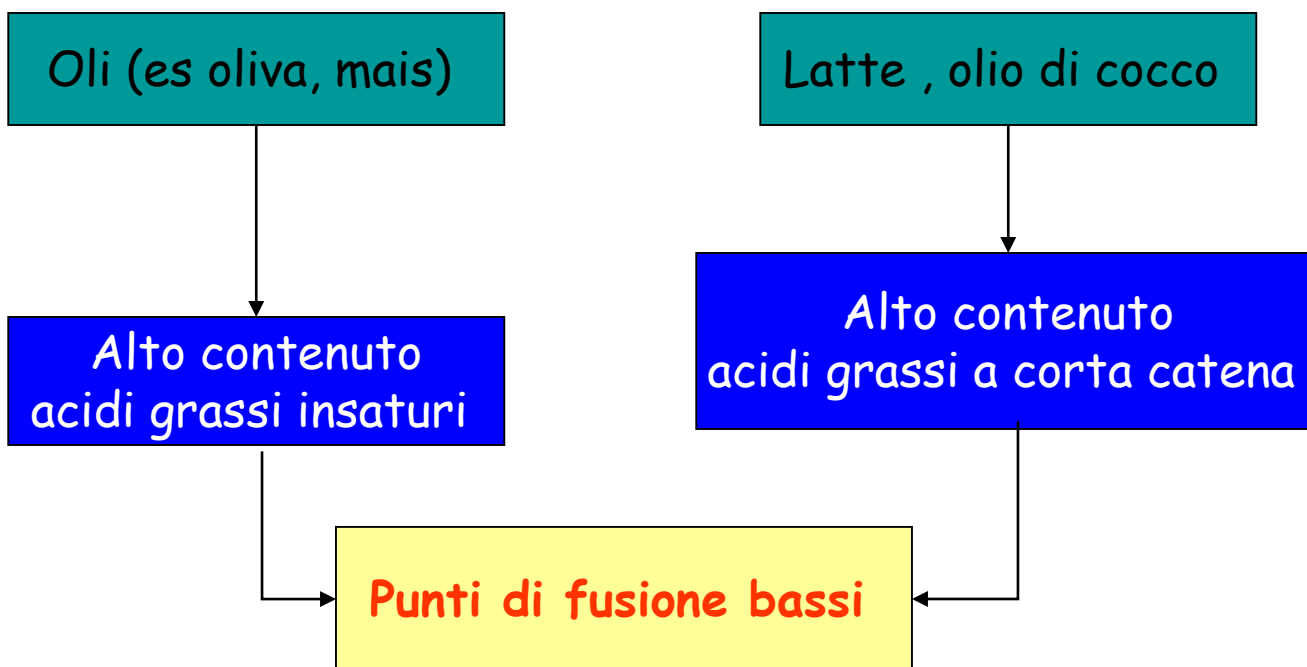
Acido 9-E-octadecenoico
(acido elaidinico)

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

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 ₈	-5,0
Laurico	44,2	α -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

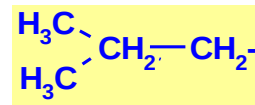


Composizione percentuale di acidi grassi in oli e grassi

Acido grasso	Grasso li 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:

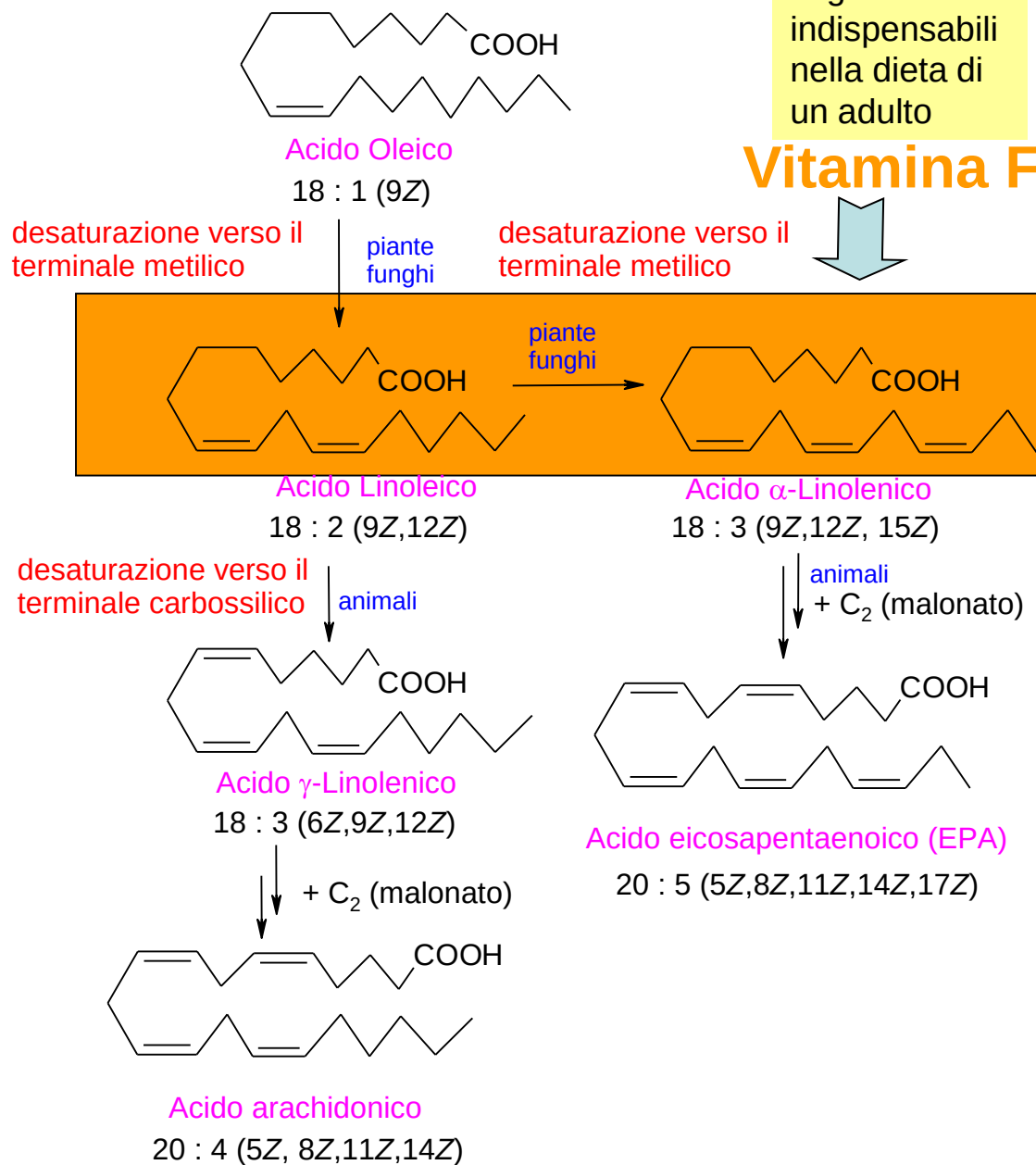


Il latte umano contiene molto acido linoleico

Acidi grassi essenziali

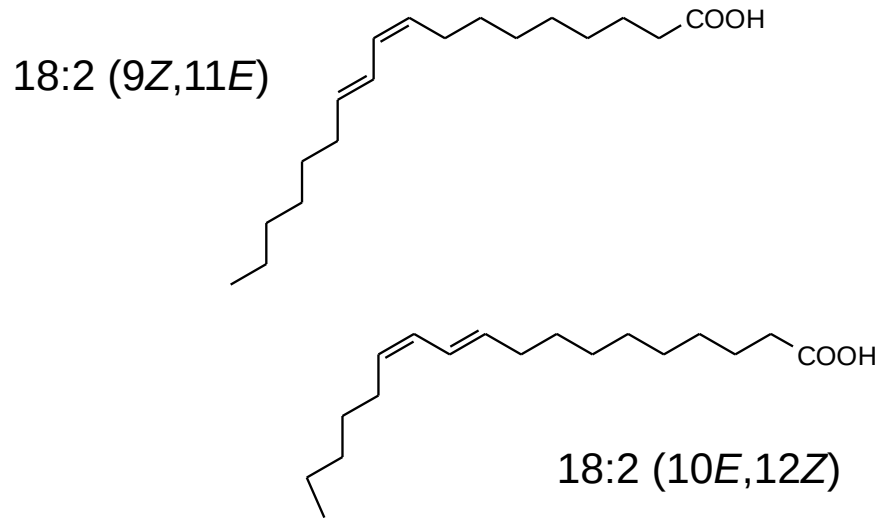
2-10 g di
acido linoleico
al giorno sono
indispensabili
nella dieta di
un adulto

Vitamina F



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

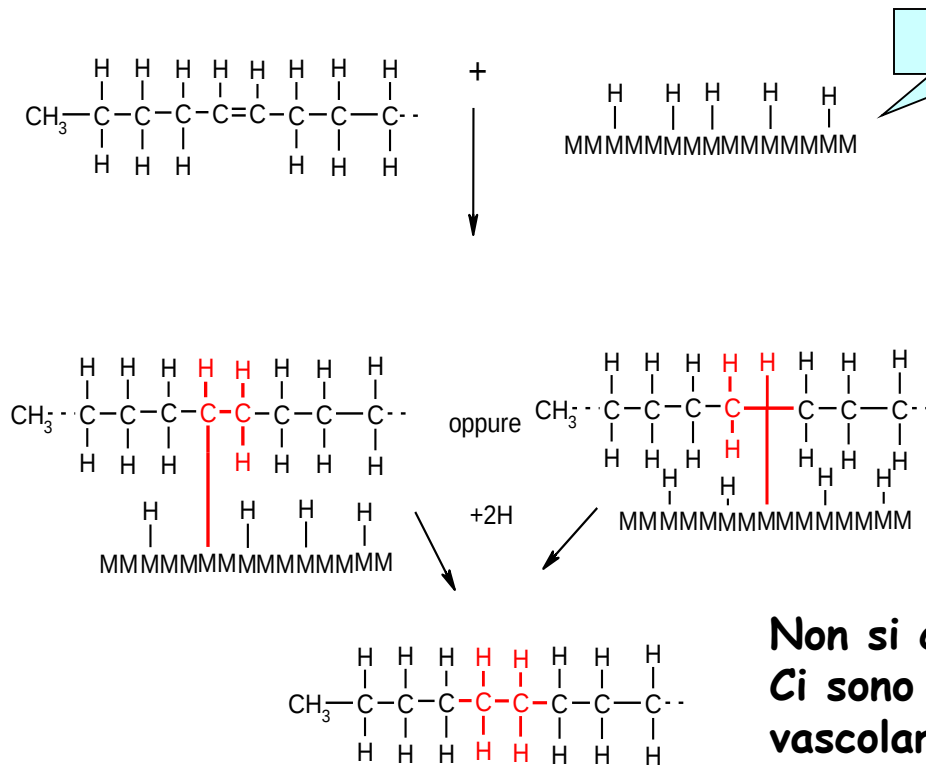
•Lawson, RE, Moss, AR & Givens, DI (2001) **The role of dairy products in supplying conjugated linoleic acid to man's diet: a review.** Nutrition Research Reviews 14, 153-172

•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

Idrogenazione

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



Nichel

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**

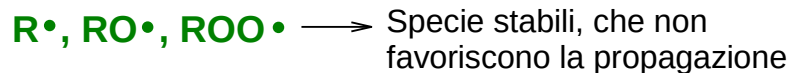
La reazione presenta tre stadi



Propagazione



Terminazione

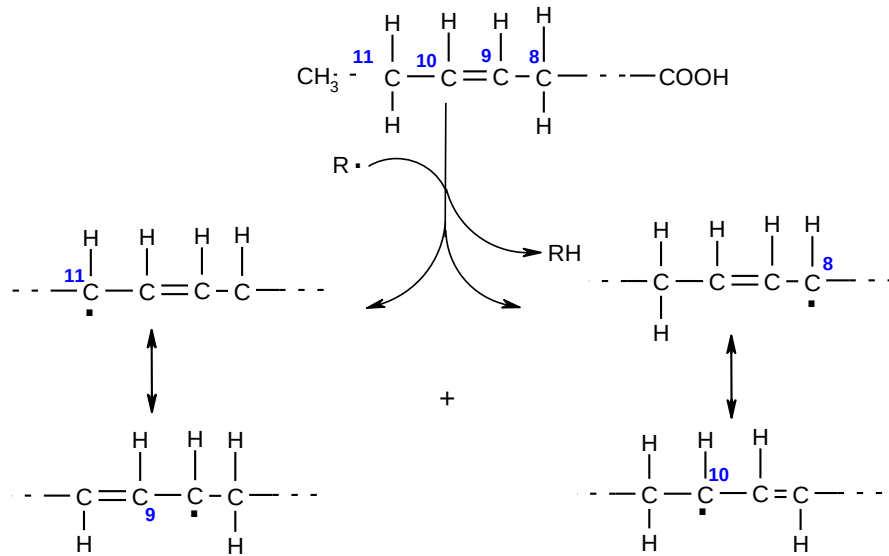


Si osserva un **periodo di induzione** durante il quale il consumo di ossigeno è basso e si accumulano specie radicaliche, seguito da una rapida ossidazione

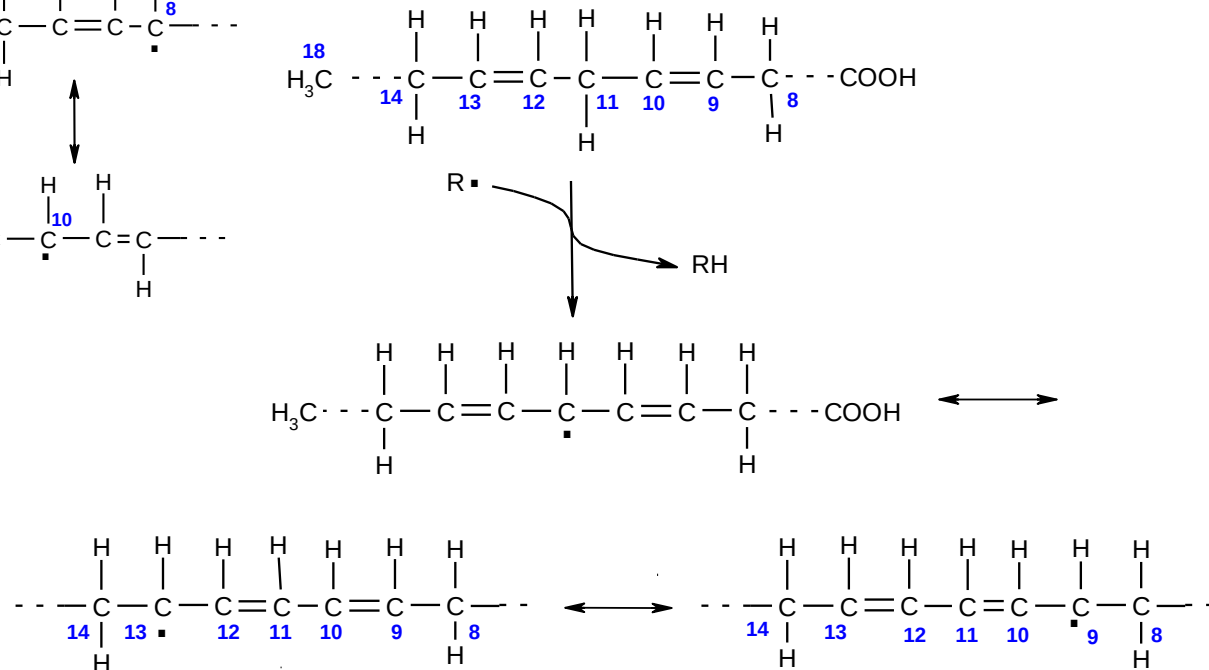
Ossidazione

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

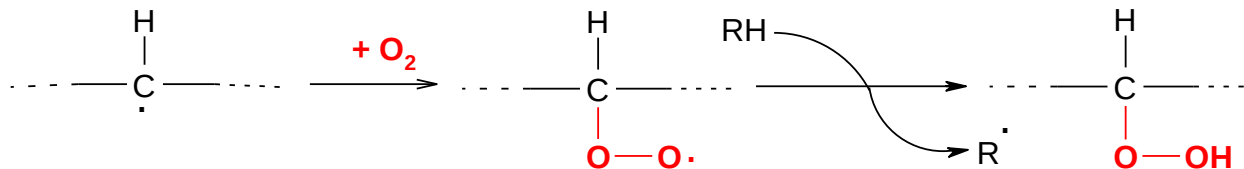
Acido oleico: estrazione atomo di idrogeno



Acido linoleico: estrazione atomo di idrogeno



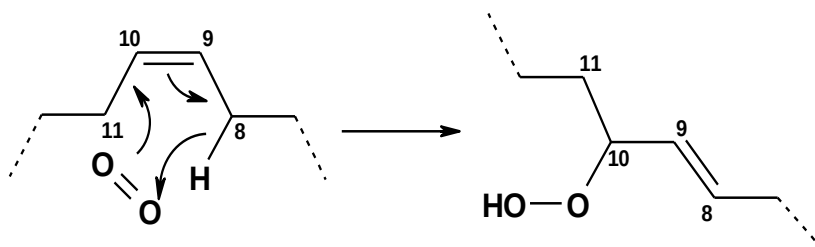
Addizione di ossigeno per formare l'idroperossido



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



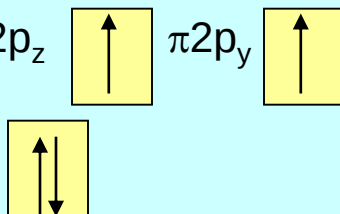
L'ossigeno singoletto, $^1\text{O}_2$, è una forma reattiva dell'ossigeno che si genera dallo ossigeno allo stato fondamentale $^3\text{O}_2$ per azione della luce in presenza di sostanze fotosensibilizzanti come clorofilla, riboflavina o eme

Ossigeno

Stato fondamentale $\pi 2p_z$

ΔE 22 Kcal/mol

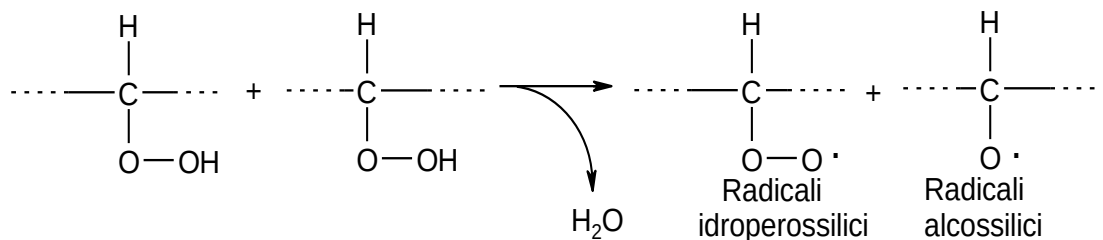
Stato eccitato $\pi^* 2p_z$



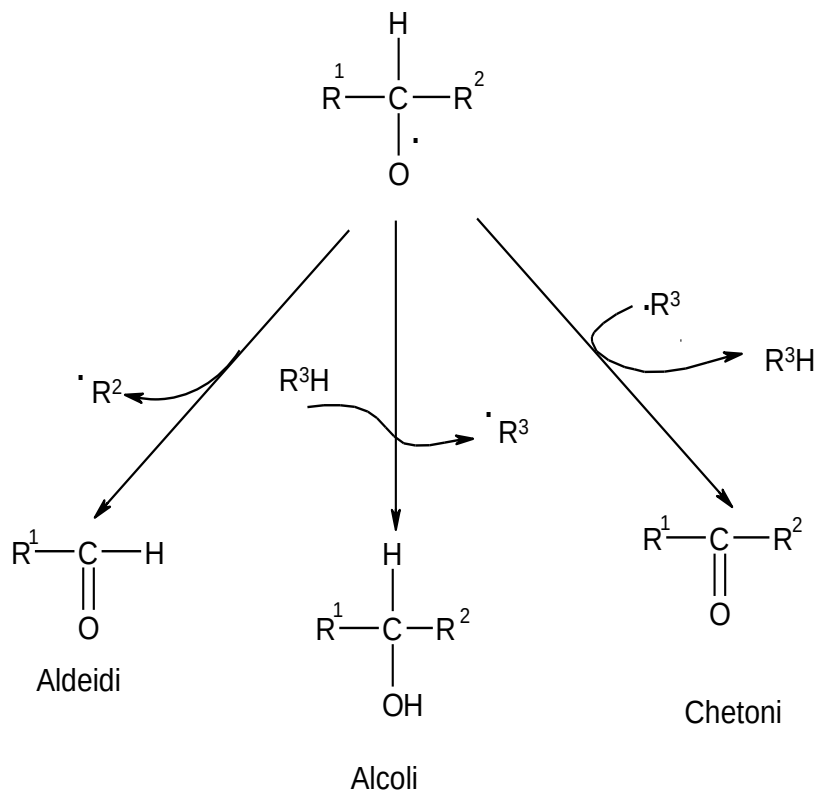
tripletto/diradicale $^3\text{O}_2$

singoletto $^1\text{O}_2$

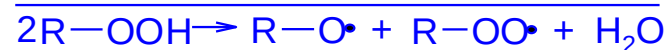
Reazione di decomposizione degli idroperossidi



Formazione di prodotti stabili dai radicali alcossilici



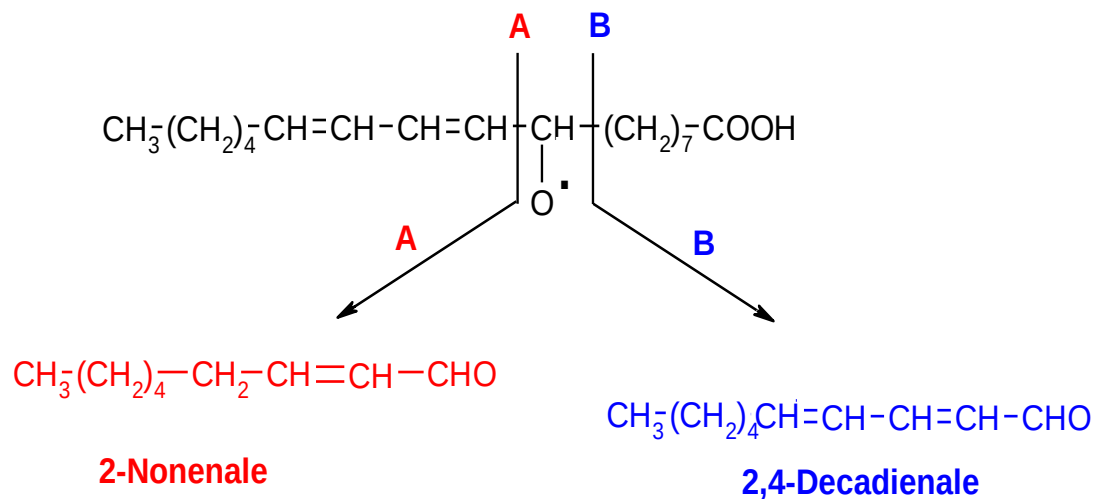
Ruolo degli ioni metallici



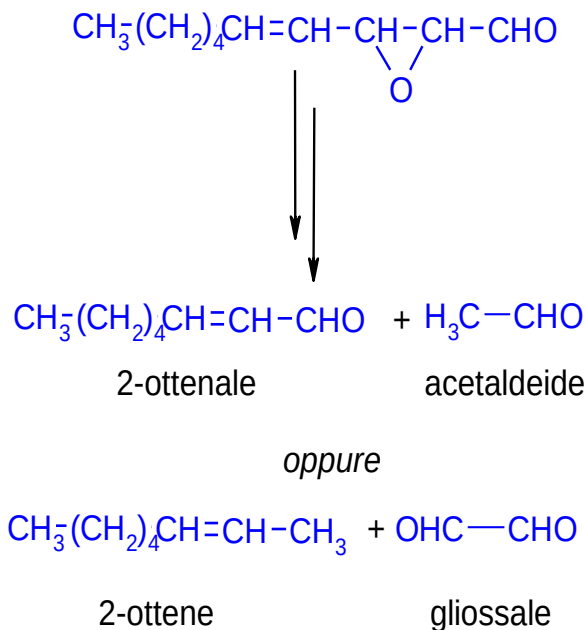
M= cationi di metalli di transizione:

Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}

Scissione ossidativa di alcossi radicali da acido linoleico

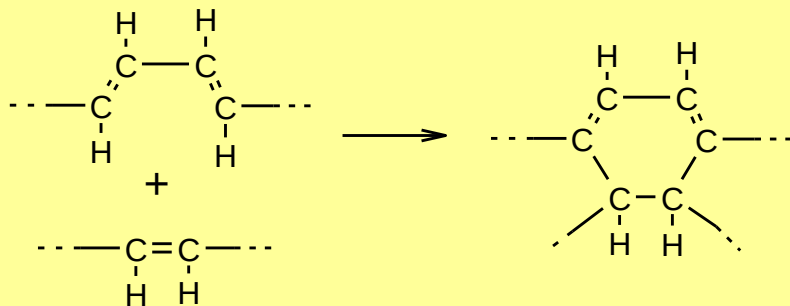
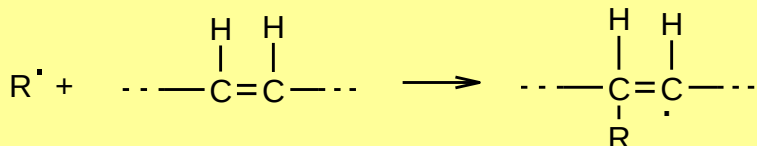
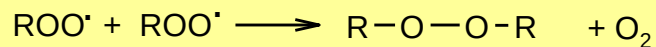
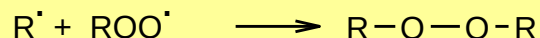
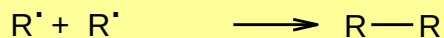


Le aldeidi formate per scissione ossidativa degli acidi grassi poliinsaturi sono responsabili del tipico odore di rancido e sono tossiche



Lo stadio finale della ossidazione: la polimerizzazione

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

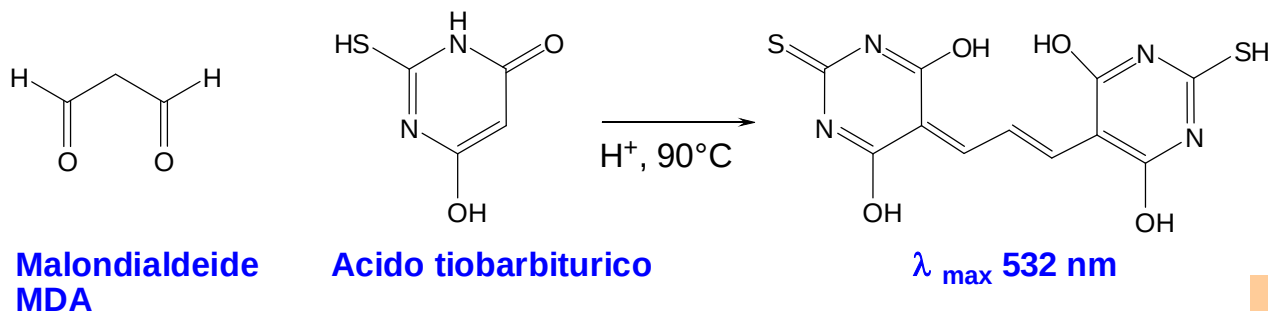


Processo sfruttato nelle vernici che contengono gli oli essiccativi ad elevata concentrazione di acidi grassi poliinsaturi

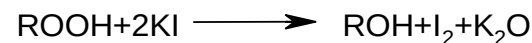
Le reazioni di polimerizzazione sono particolarmente importanti **nella frittura** e portano alla formazione di composti ad elevato peso molecolare che causano la produzione di schiuma e l'aumento della viscosità.

Metodi per la determinazione del grado di perossidazione lipidica

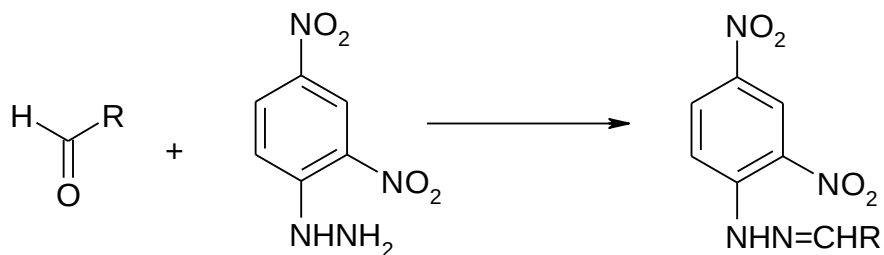
Saggio dell'acido tiobarbiturico



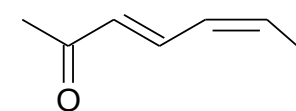
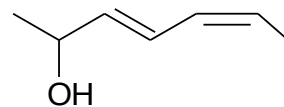
Reazione con lo iodio



Reazione con 2,4-dinitrofenilidrazina



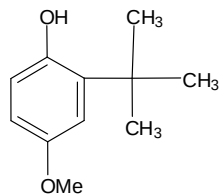
Determinazione spettrofotometrica



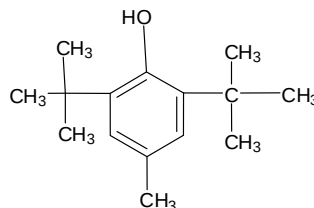
Antiossidanti

Ritardano i processi di autoossidazione

Sintetici



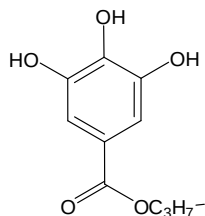
Butil idrossianisolo
(2-*tert*-butil-4-metossifenolo)
(BHA)



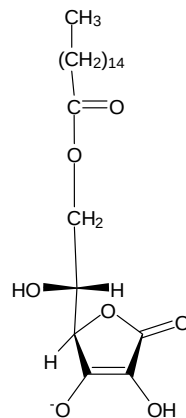
Butilidrossitoluene
(2,6-bis-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenolo)
(BHT)

Aggiunti ai grassi fino
a 200 ppm

Da prodotti naturali

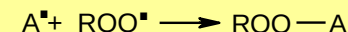
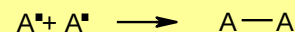
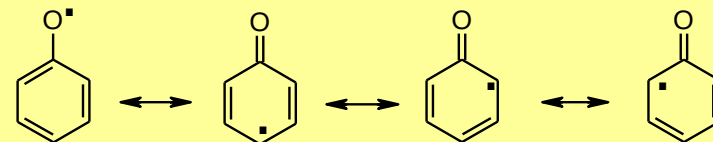
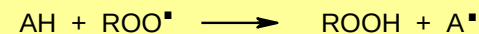


Gallato di propile
(3,4,5-triidrossibenzoato di propile) (PG)

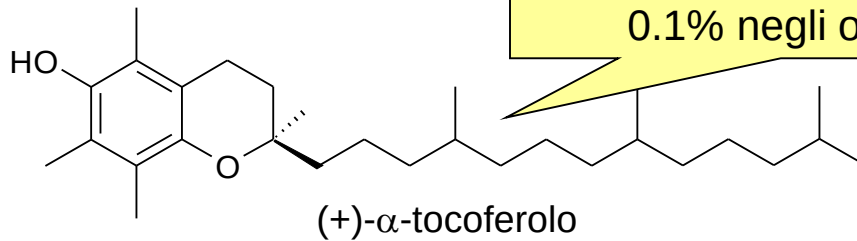


Palmitato di ascorbile

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



Tocoferoli

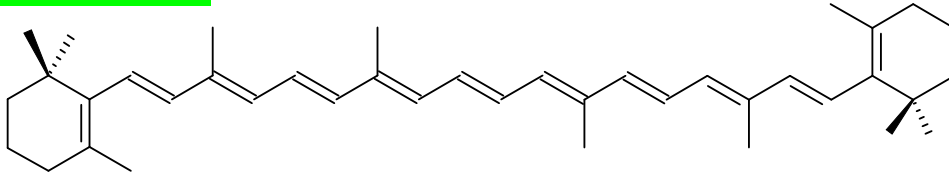


Nei tessuti vegetali: fino allo 0.1% negli oli da semi

→ Meccanismo di azione: *chain breaking*



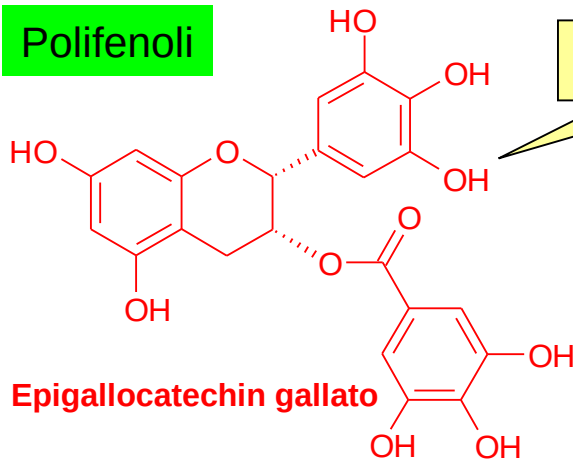
Carotenoidi



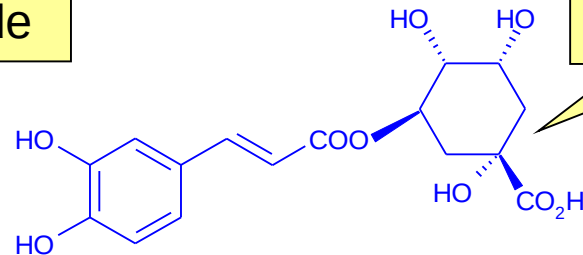
→ Meccanismo di azione: *quenching* (spegnimento) dell'ossigeno singoletto



Polifenoli



Nel tè verde



acido clorogenico

Nei frutti e nel caffè

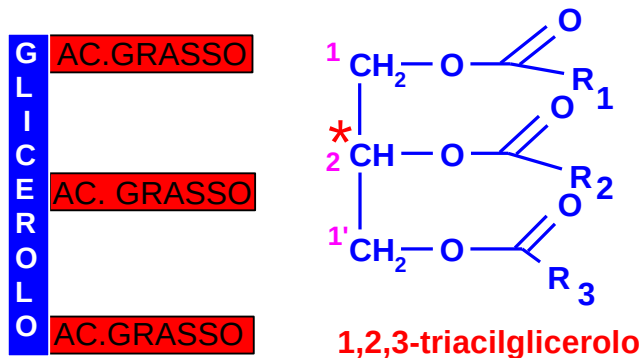
→ Meccanismo di azione: *scavenging* (intercettazione) di specie ossigenate reattive generate dalla riduzione ossigeno molecolare

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



Trigliceridi semplici

$R=R_1=R_2$

Trigliceridi complessi

$R \neq R_1 \neq R_2$

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

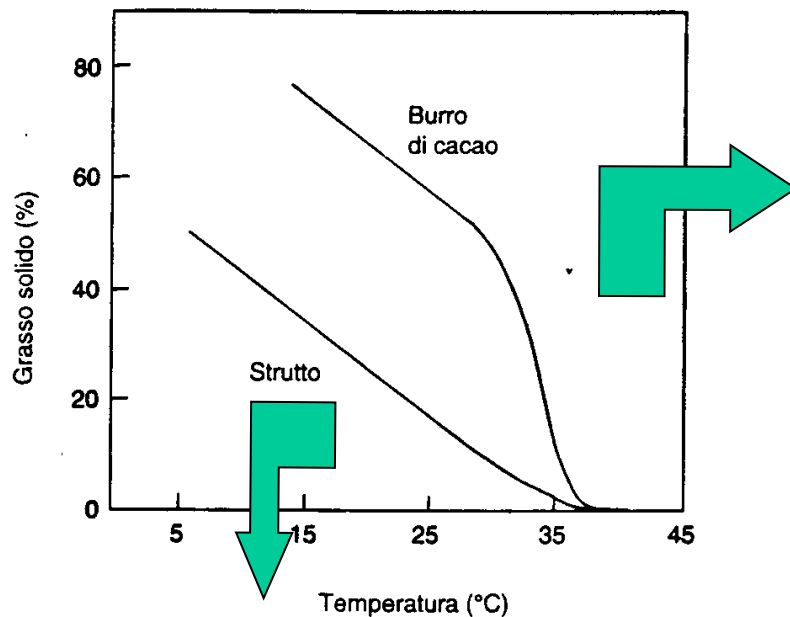


Durante la biosintesi le posizioni 1 e 1' sul glicerolo sono riconosciute come diverse

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.

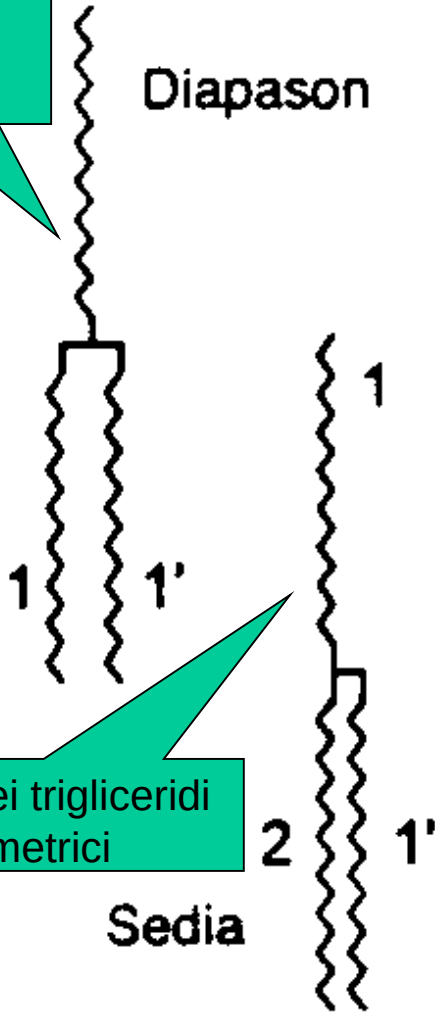
Lo strutto invece presenta trigliceridi molto diversi con prevalenza del gruppo ISI (Insaturo, Saturo, Insaturo) in cui gli acidi grassi insaturi occupano le posizioni esterne del glicerolo.

Fusione e cristallizzazione-2

I trigliceridi possono assumere diverse forme cristalline α , β e β' in ordine di stabilità crescente ciascuna con diverso punto di fusione.

Favorita nei trigliceridi simmetrici

Diapason



Favorita nei trigliceridi asimmetrici

Sedia

Angolo di inclinazione

Spaziatura lunga

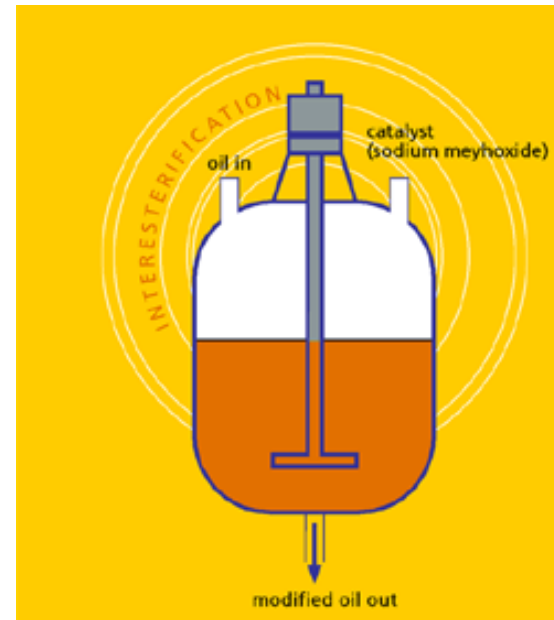
Terrazze dei metili

Organizzazione delle molecole di trigliceridi nei cristalli di grasso nelle forme più stabili β e β' . 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"

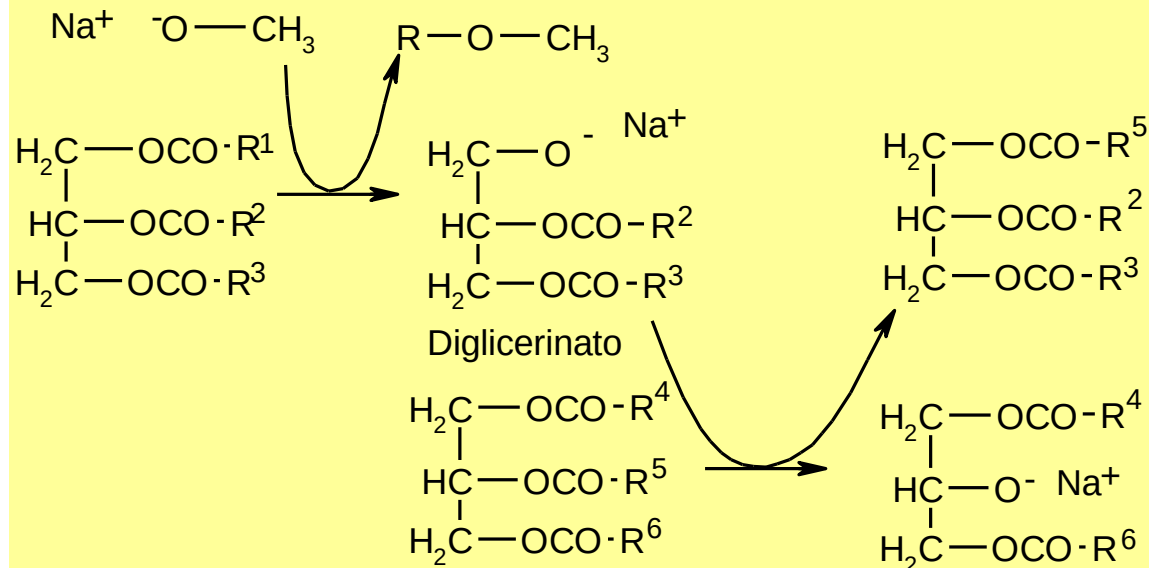
Interesterificazione

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*.



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

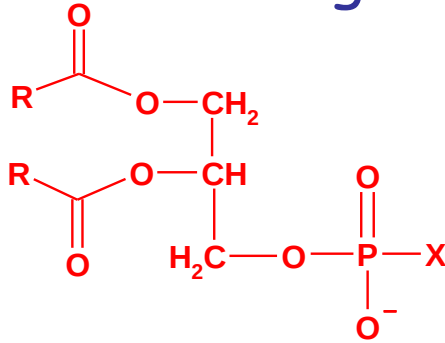
Si ottiene infine una miscela di **POP**, **POS** e **SOS** in proporzioni quasi identiche a quelle del burro di cacao. Si ottiene un prodotto usato come **sucedaneo del burro di cacao**.



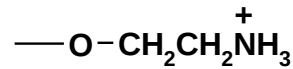
Lipidi polari-1

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

I più diffusi sono i **glicerofosfolipidi**

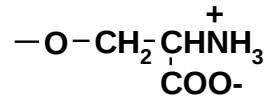


Acido fosfatidico



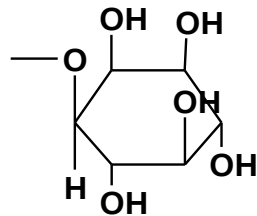
Etanolammina

**Fosfatidiletanolammina
(cefalina)**



Serina

Fosfatidilserina

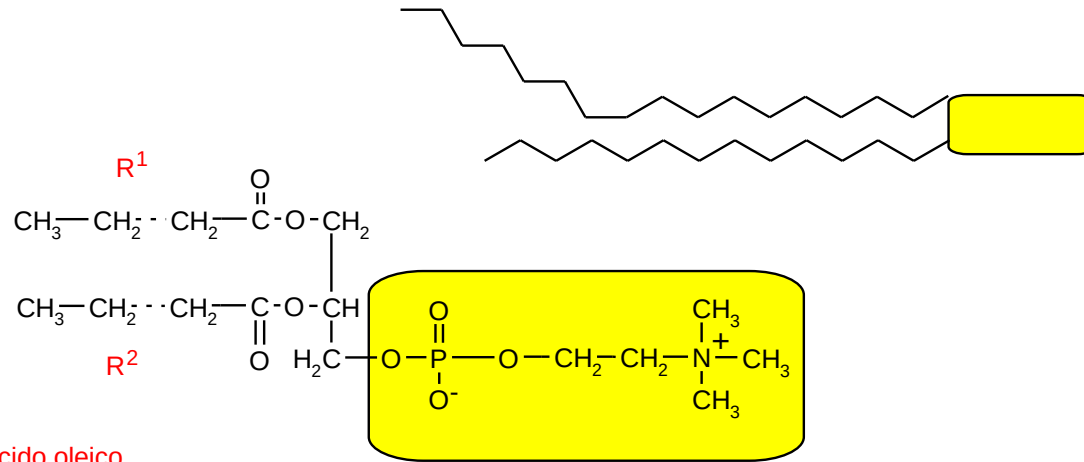


mio-Inositolo

Fosfatidilinositolo

Lipidi polari-2

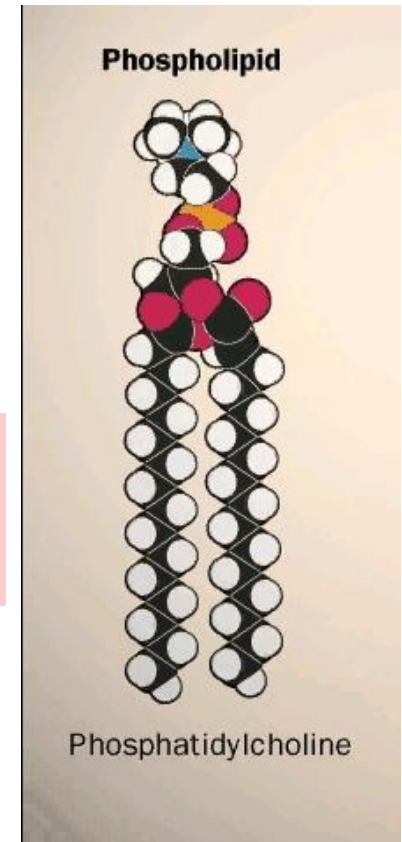
Uno dei glicerofosfolipidi più diffusi è la **fosfatidilcolina** nota anche come **lecitina**



R¹= acido oleico

R²= acido palmitico

Uno dei più efficaci
emulsionanti
naturali



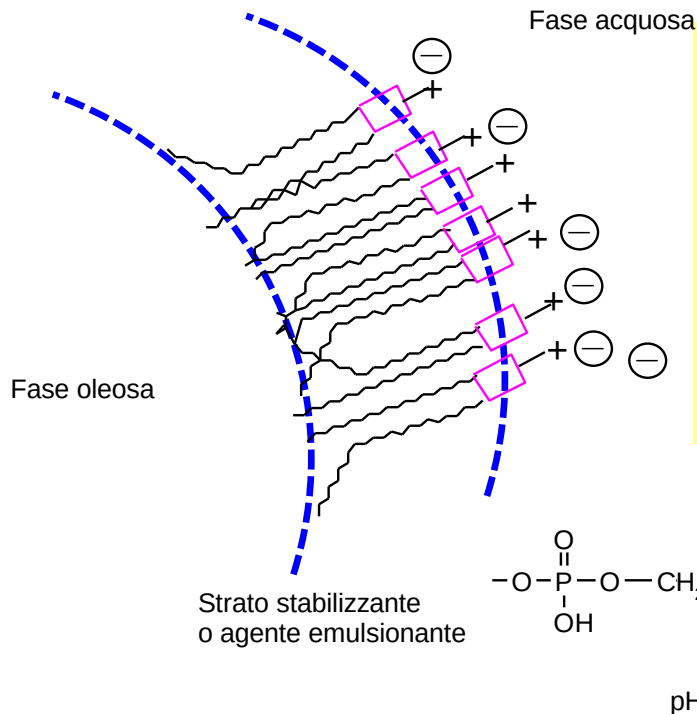
Emulsioni ed emulsionanti

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:

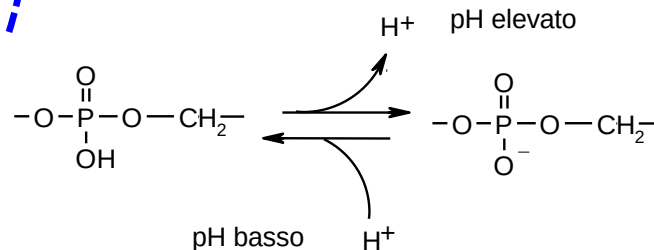
Emulsioni di olio in acqua (es. latte, maionese)

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

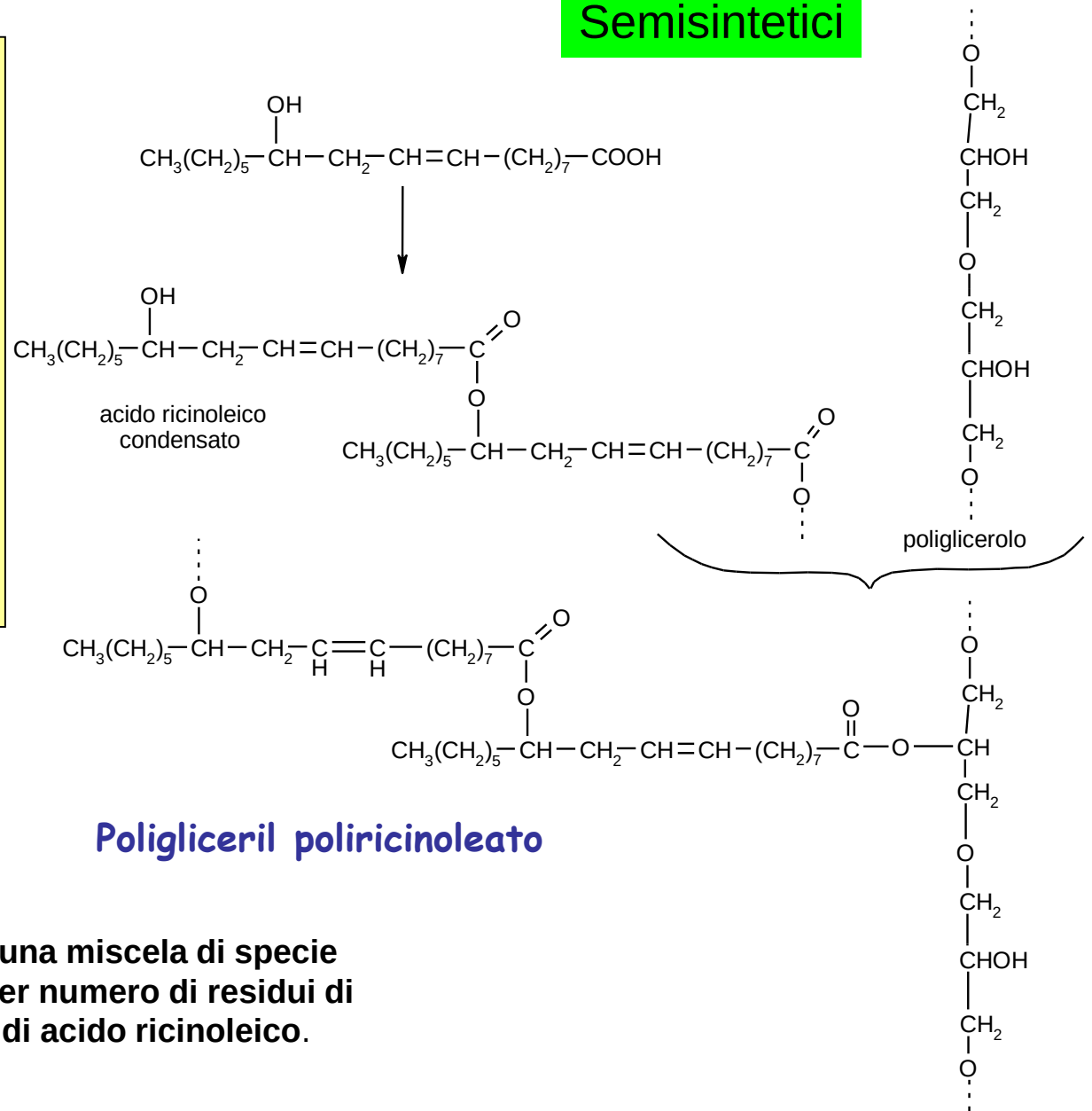
Emulsioni ed emulsionanti

Naturali



Tuorlo d'uovo
contiene 16%
proteine, 33%
grassi di cui 28%
fosfolipidi, e tra
questi il principale è
la **lecitina**

Semisintetici



Si tratta di una miscela di specie differenti per numero di residui di glicerolo e di acido ricinoleico.

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