

I Lipidi

- I lipidi (da *lipòs*, in greco, grasso) comprendono numerose sostanze con caratteristiche e proprietà diverse, insolubili in acqua e solubili invece nei solventi apolari come tetracloruro di carbonio, cloroformio, etere, acc

Classificazione (nutrizionale)

- **Lipidi di deposito o trigliceridi (98 %)** che esplicano funzione energetica
- **Lipidi cellulari (2 %)** fosfolipidi, glicolipidi e colesterolo che hanno invece funzione strutturale

Classificazione (chimica)

● **Lipidi complessi o saponificabili**

sono caratterizzati dalla presenza di una o più molecole di acidi grassi che per idrolisi alcalina, si distaccano sotto forma di saponi cioè sali alcalini

● **Lipidi semplici o non saponificabili**

non contengono molecole di acidigrassi e non sono idrolizzabili

Lipidi semplici

- Terpeni
- Steroidi
- Prostaglandine

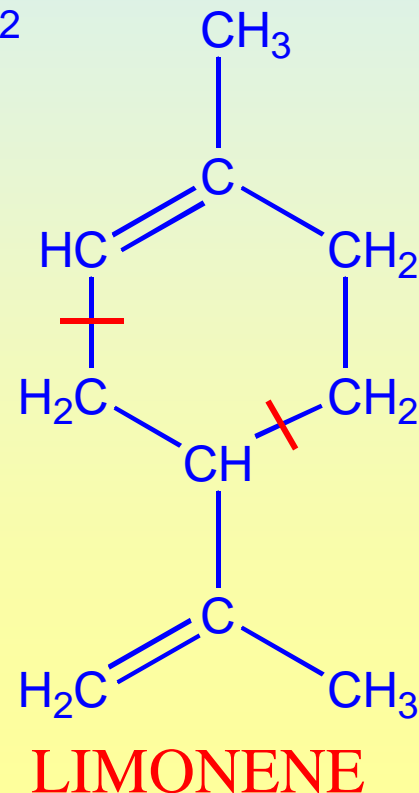
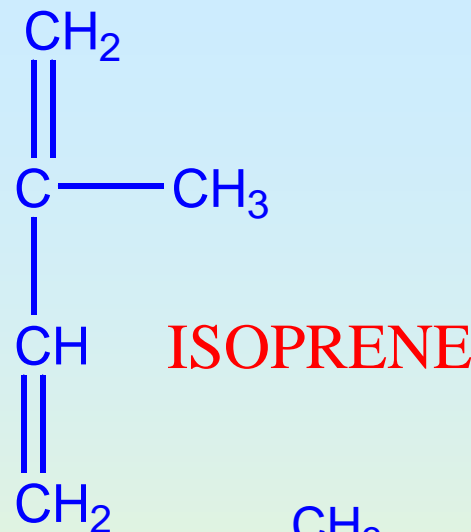
Lipidi complessi

- Acilgliceroli o Gliceridi
- Fosfolipidi
- Glicolipidi
- Cere
- Steridi

TERPENI

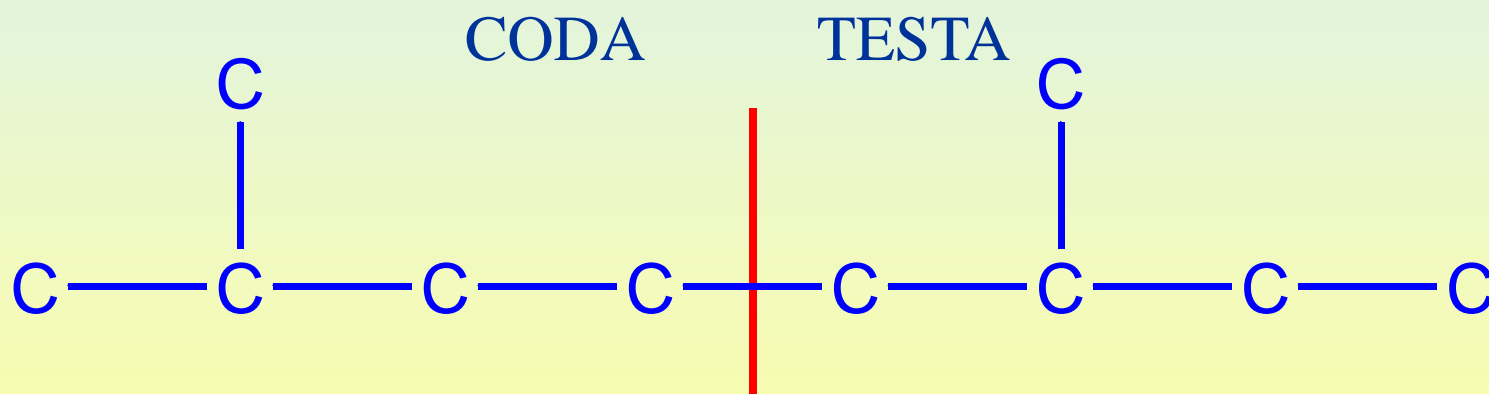
● sono costituiti da multipli dell'idrocarburo a cinque atomi di carbonio isoprene (2-metil-1,3-butadiene)

● I terpeni che contengono due unità di isoprene sono chiamati monoterpeni



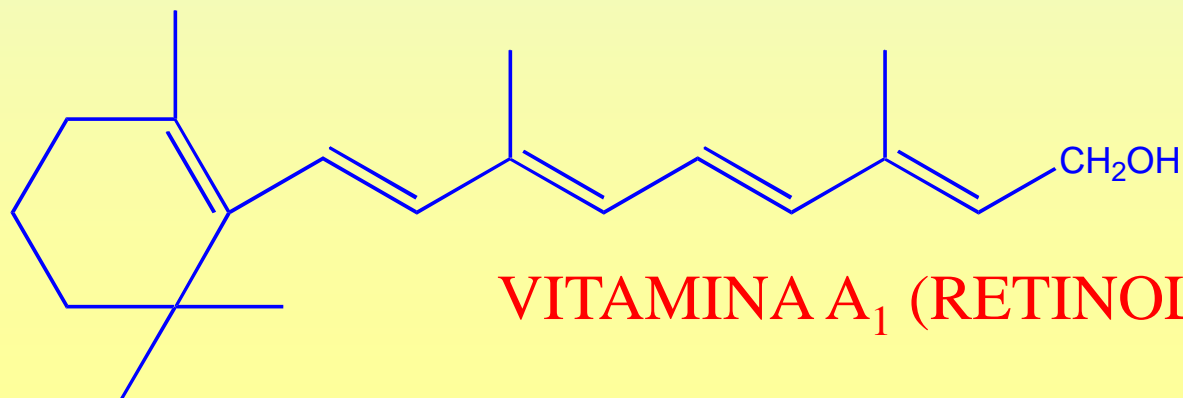
TERPENI

- Le unità di isoprene sono generalmente unite in una disposizione testa coda



TERPENI

- I doppi legami dei segmenti lineari della maggior parte dei terpeni sono in conformazione trans stabile,
- ECCEZIONI: Vitamina A e il suo precursore β -carotene



VITAMINA A₁ (RETINOLO)

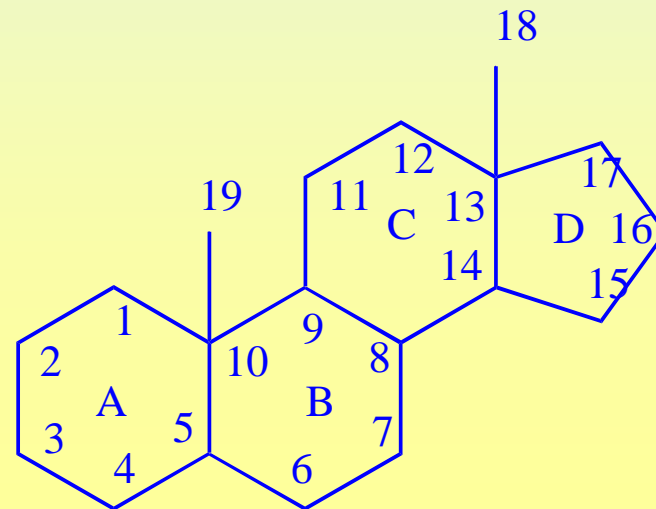
REGOLA dell'ISOPRENE

● Questa classificazione stabilisce che tali sostanze sono costituite come se derivassero dalla polimerizzazione testa-coda dell'isoprene

Tipo	n° di unità isopreniche	n° di atomi di carbonio
monoterpene	2	10
sesquiterpene	3	15
diterpene	4	20
triterpene	6	30
tetraterpene	8	40

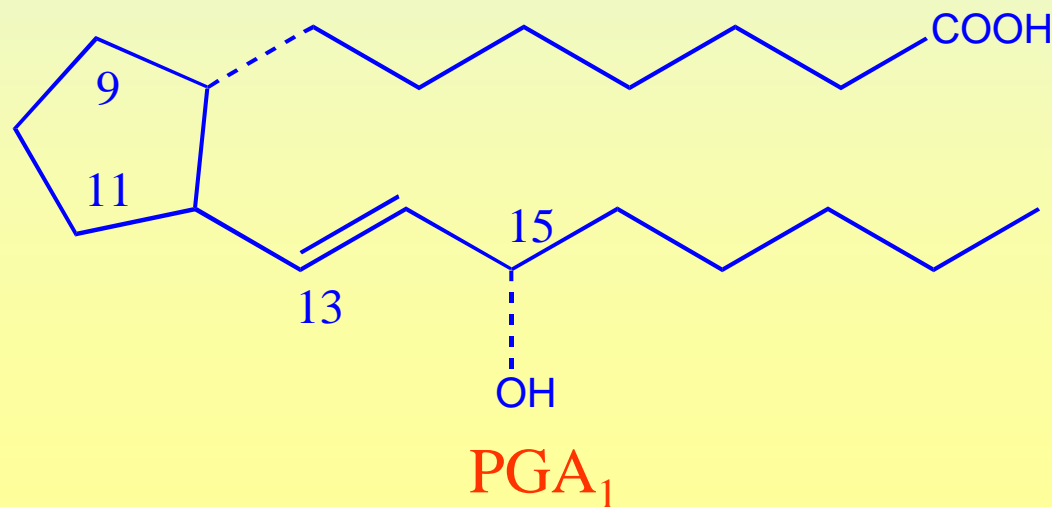
STEROIDI

- Gli steroidi sono derivati dal nucleo del nucleo peridrosciclopentanofenentrenico, che contiene tre anelli fusi di cicloesano nella disposizione del fenantrene che rappresenta la struttura base di tutti i composti steroidei.



PROSTAGLANDINE

- Le prostaglandine (PG), derivati degli acidi grassi poliinsaturi, sono composti a 20 atomi di carbonio, con un anello pentatomico e due catene laterali, di cui una con un gruppo carbossilico terminale.



Acidi grassi

- Gli acidi grassi chimicamente sono costituiti da una funzione carbossilica COOH legata in posizione terminale ad una catena carboniosa satura o che può presentare uno o più doppi legami. Essi sono i componenti comuni e fondamentali dei lipidi complessi; in questi si trovano uniti con legame estereo oppure di tipo ammidico ad alcoli di vario tipo (glicerolo, sfingosina, alcoli monovalenti superiori, steroli).

Presenza

- Gli acidi grassi sono presenti in grandi quantità (per lo più in forma di trigliceridi) negli alimenti e nelle preparazioni per uso cosmetico, oltre che essendo un componente fondamentale della membrana cellulare rivestono un ruolo importante nel mantenimento dell'omeostasi.

Caratteristiche generali

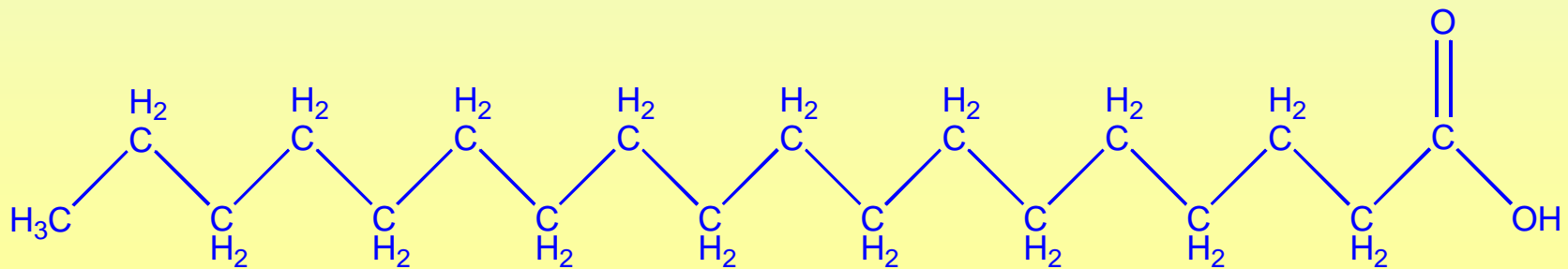
- Gli acidi grassi differiscono fra loro per la lunghezza della catena carboniosa e per il numero e la posizione dei doppi legami. Gli acidi grassi insaturi predominano sui saturi nei grassi di origine vegetale e negli animali che vivono a basse temperature, gli acidi grassi saturi sono invece maggiormente rappresentati nei grassi di origine animale.

Caratteristiche chimico-fisiche

- La natura e la posizione dei doppi legami nelle catene carboniose determina le caratteristiche chimico-fisiche del grasso, quali punto di fusione e solubilità. Nei lipidi naturali si ritrovano soltanto acidi grassi insaturi nella forma *cis* e doppi legami non coniugati.

Nomenclatura

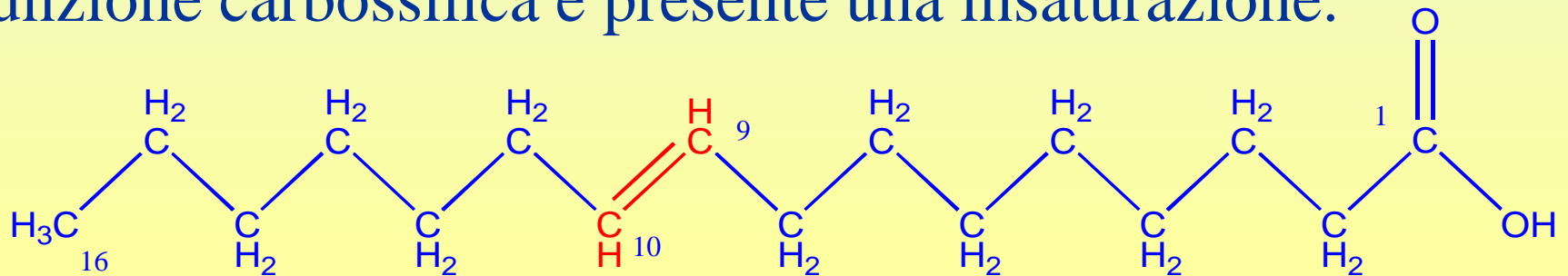
● La denominazione di un acido grasso prende in considerazione: la lunghezza della catena, il numero delle insaturazioni e la loro posizione. Ad esempio è possibile indicare un acido grasso come l'acido stearico con 18:0, dove 18 indica il numero di atomi di C e 0 indica che non vi è alcuna insaturazione.



Acido stearico

Insaturazioni

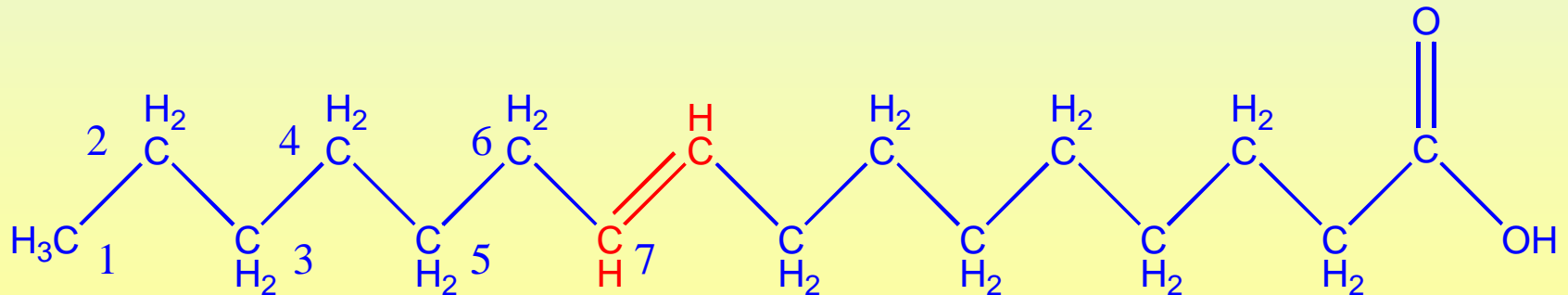
● La posizione dei doppi legami in una catena può essere indicata in due modi. Si indica con Δn la posizione di un doppio legame contata a partire dal gruppo COOH e rappresenta il primo atomo di carbonio recante il doppio legame. Ad esempio l'acido palmitoleico potrà essere indicato con 16:1 Δ^9 dove 16 indica il numero di atomi di C, 1 il numero di insaturazioni e Δ^9 che al nono atomo a partire dalla funzione carbossilica è presente una insaturazione.



Acido palmitoleico

Insaturazioni

● La posizione in cui si trova il doppio legame può anche essere indicata contando a partire dal CH_3 terminale. Così facendo l'acido palmitoleico potrà anche essere indicato $16 \text{ C} : 1, \omega-7$.



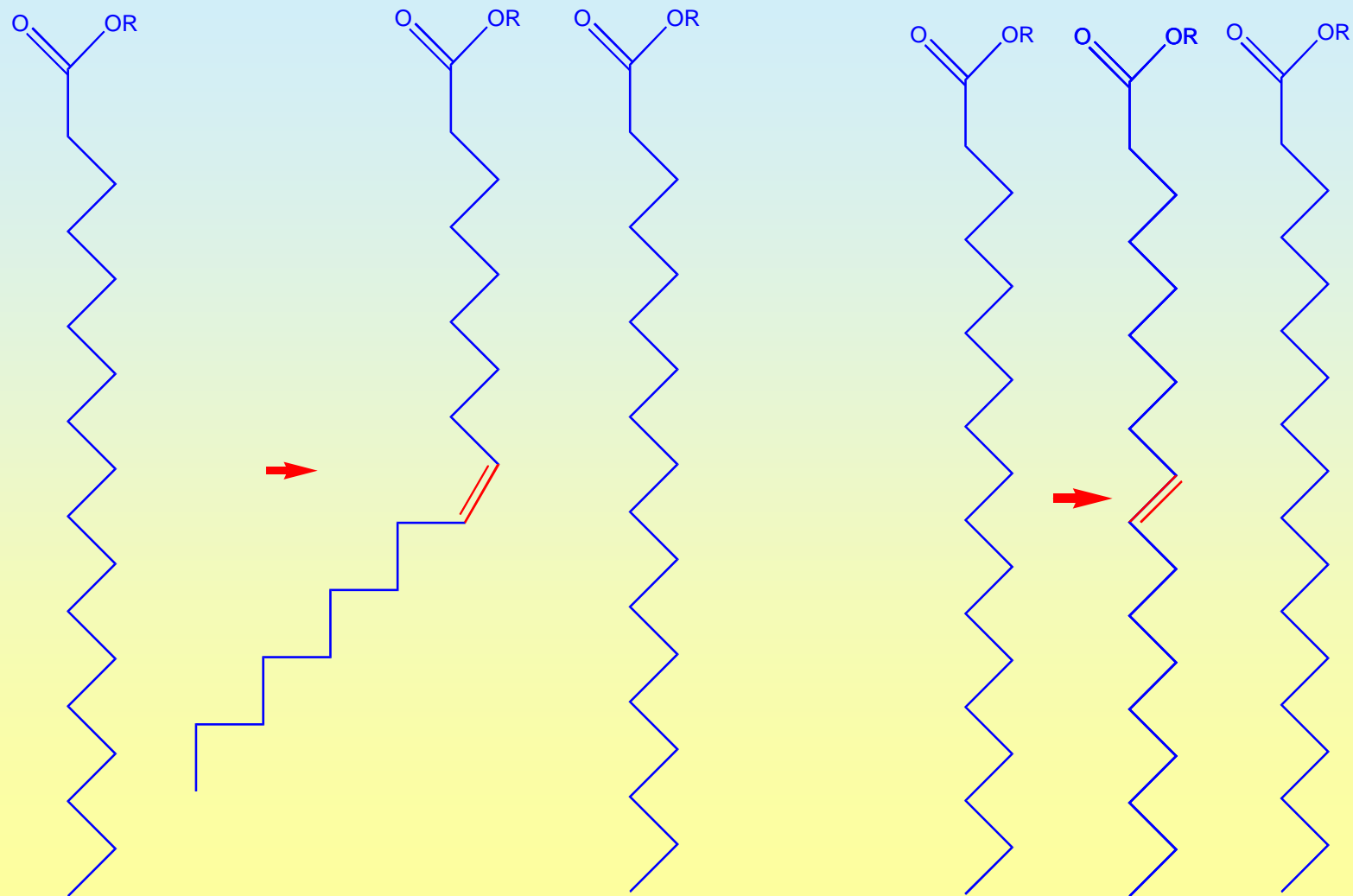
Acido palmitoleico

Isomeria

● Gli isomeri geometrici (*cis-* e *trans-*) hanno un'importanza fondamentale dal punto di vista biologico. Nella fase solida le molecole di un grasso si avvicinano il più possibile le une alle ⁵altre; tanto più sono vicine, tanto più saranno efficaci le forze di adesione (forze di van der Waals) agenti fra loro e quindi più alto sarà il punto di fusione.

● Le catene degli acidi *trans*-insaturi possono distendersi abbastanza omogeneamente ed affiancandosi strettamente le une alle altre danno luogo ad elevate interazioni intermolecolari e quindi ad un punto di fusione elevato. Una catena *cis*-insatura forma delle pieghe che si oppongono all'avvicinamento delle strutture con conseguente diminuzione delle interazioni intermolecolari e abbassamento del punto di fusione.

Isomeria



Acidi grassi essenziali

- Questi sono acidi grassi che l'organismo sintetizza solo in minima quantità, non sufficiente a soddisfare il bisogno giornaliero e che quindi devono essere introdotti con la dieta; tra essi ricordiamo: l'acido linoleico, l'acido linolenico, l'acido arachidonico e l'acido palmitoleico.

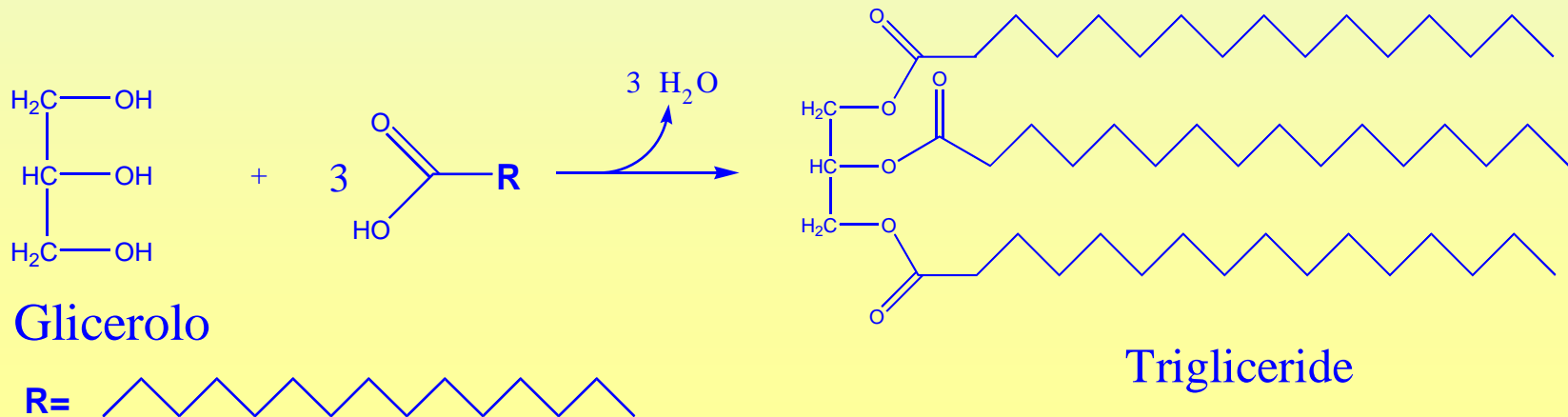
La scarsa reperibilità nella dieta di alcuni di questi ha portato l'industria alimentare alla messa in commercio di prodotti a più largo consumo (come il latte) addizionato di acidi grassi ω -3 presenti naturalmente nel pesce

Trigliceridi

- I trigliceridi (o triacilgliceroli) sono il prodotto dell'esterificazione del glicerolo con tre acidi grassi a lunga catena. Se viene esterificato un solo ossidrile del glicerolo si ha un monogliceride se l'esterificazione interessa due ossidrili abbiamo un digliceride.

Trigliceridi

● Queste ultime due categorie di composti rivestono interesse tecnologico in quanto vengono usati per agevolare i processi di lavorazione e per rendere più soffice il prodotto.

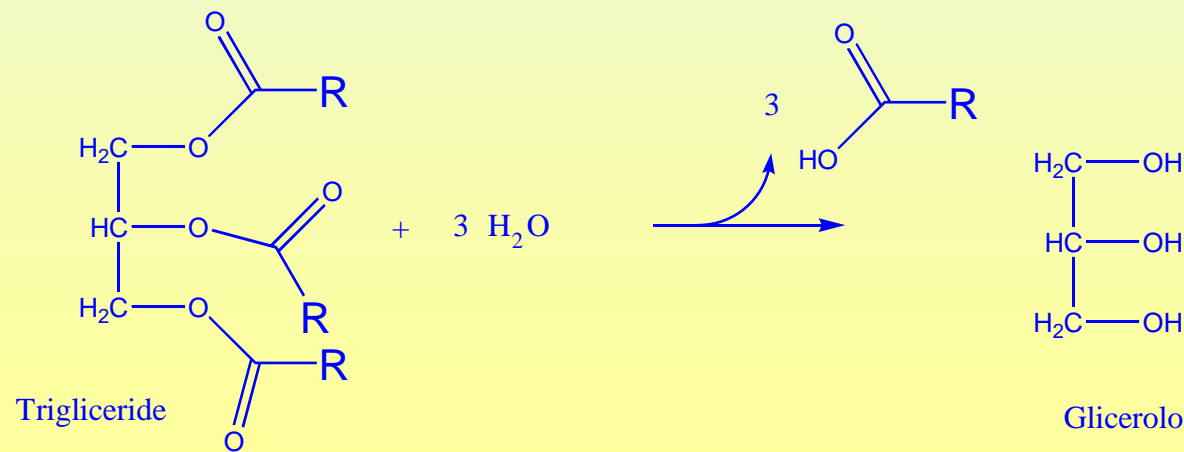


Modifiche a carico dei lipidi

- Idrolisi o inacidimento
- Irrancidimento chetonico
- Irrancidimento ossidativo

Idrolisi o inacidimento

● L'alterazione è dovuta alla presenza di acqua nell'alimento grasso, all'esposizione alla luce e all'azione catalitica di un enzima, la lipasi, frequentemente di origine microbica. La reazione consiste in un'idrolisi con liberazione di glicerolo e acidi grassi:

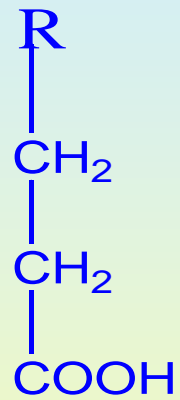


R=catene idrocarburiche

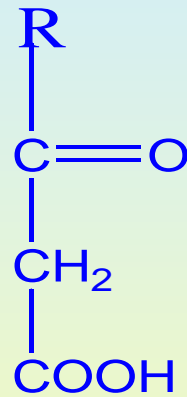
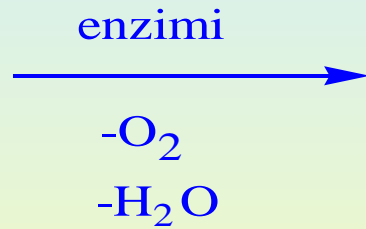
Irrancidimento chetonico

- Questa alterazione si manifesta a carico degli acidi grassi a basso peso molecolare precedentemente idrolizzati, essa è dovuta principalmente all'azione di enzimi di origine microbica. Le reazioni consistono in una ossidazione e successiva decarbossilazione con formazione di un dialchilchetone con un atomo di C in meno rispetto a quello di partenza.

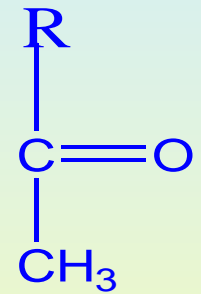
Irrancidimento chetonico



Acido grasso



β -chetoacido



Dialchilchitone

Irrancidimento ossidativo

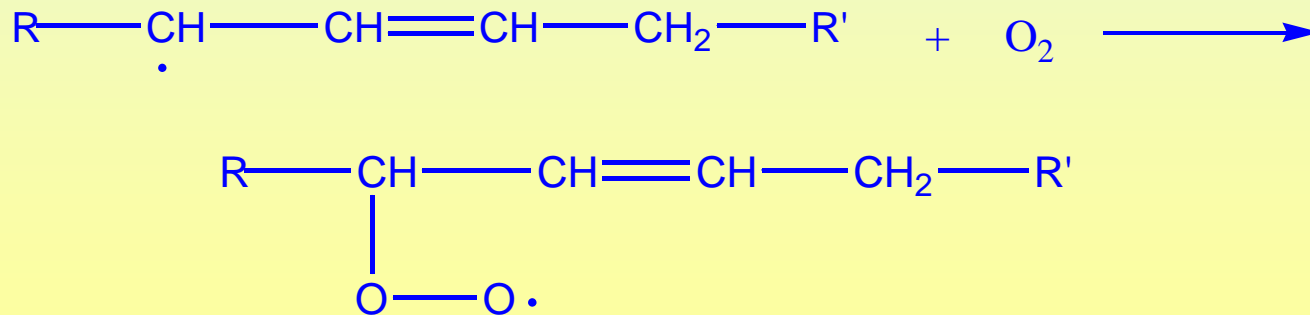
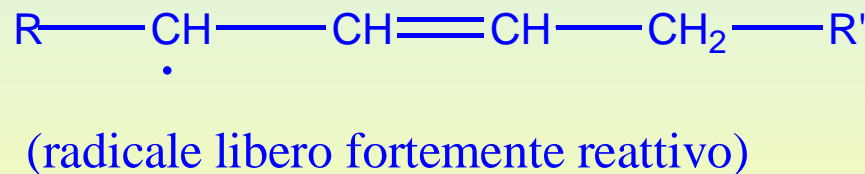
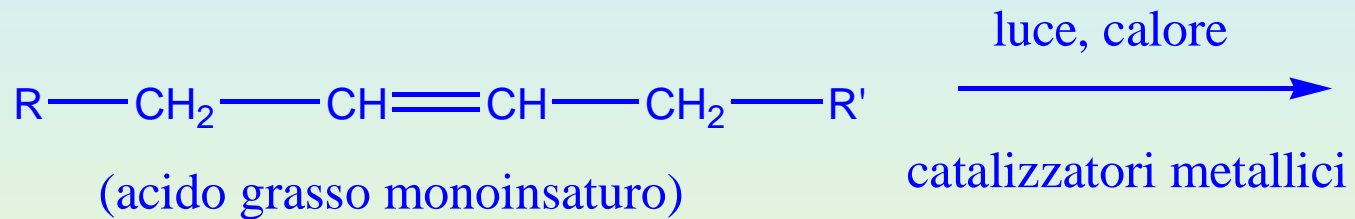
- E' l'alterazione più importante a carico dei grassi ed è dovuta all'assorbimento di ossigeno da parte degli acidi grassi insaturi, liberi o esterificati. La reazione è promossa dalla luce, dal calore, da tracce di metalli da perossidi e, a volte, dalla presenza di un enzima, la lipossidasi.

Irrancidimento ossidativo

● I grassi che più facilmente vanno incontro a tale alterazione sono quelli che, in seguito a rettifica, hanno perso gli antiossidanti naturali come la vitamina E. L'irrancidimento ossidativo si svolge seguendo l'andamento caratteristico delle reazioni di tipo radicalico, secondo tre fasi: induzione, propagazione e terminazione.

Irrancidimento ossidativo

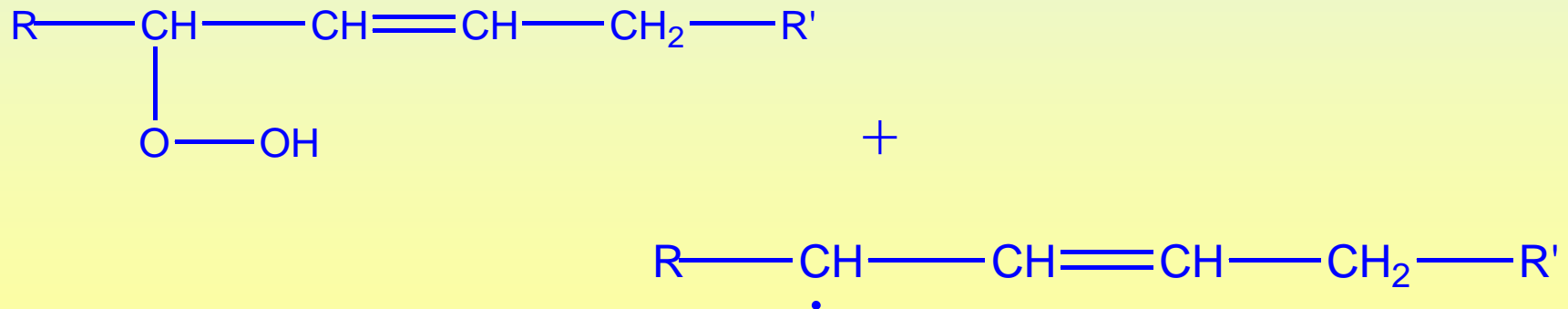
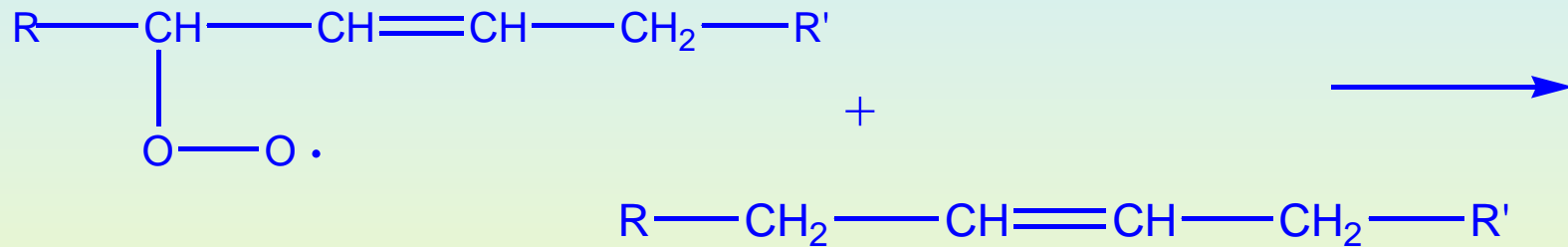
● Reazione di induzione e formazione degli idroperossidi prodotti primari dell'ossidazione dei grassi:



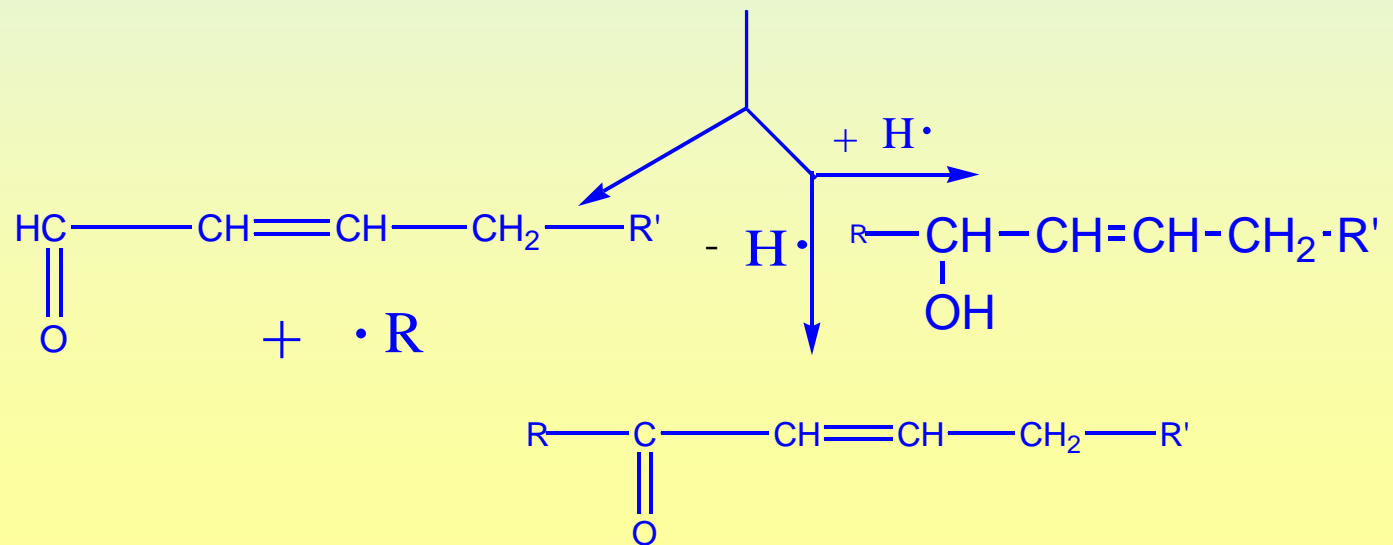
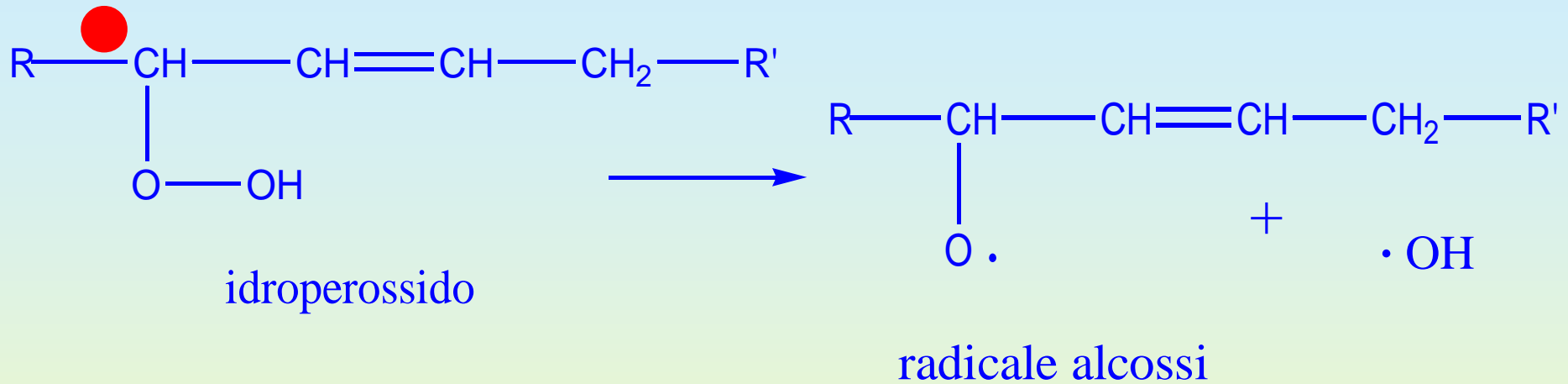
(radicale idroperossi)

Irrancidimento ossidativo

● Reazione di propagazione:

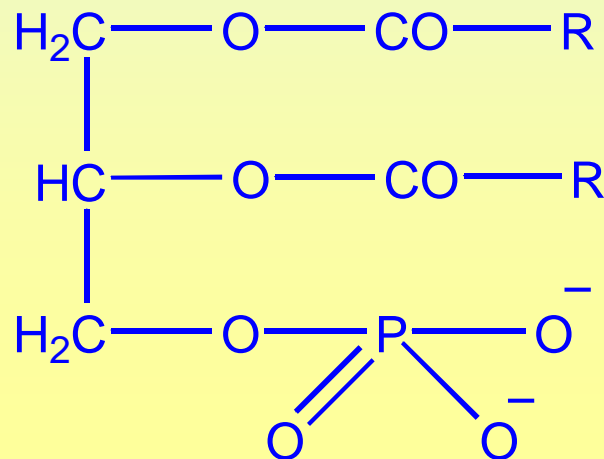


Irrancidimento ossidativo



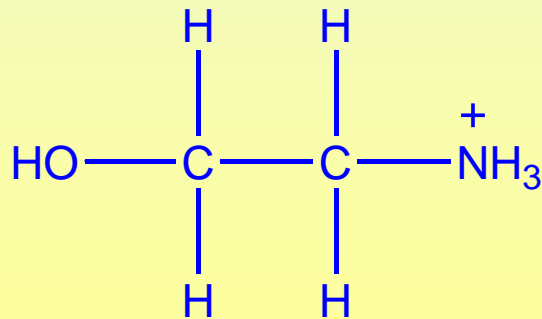
Fosfolipidi

- Il fosfogliceride da cui derivano tutti gli altri è l'acido fosfatidico (PA) che ha una struttura simile ad un trigliceride con l'eccezione che in posizione 3 è esterificato con un gruppo fosforico

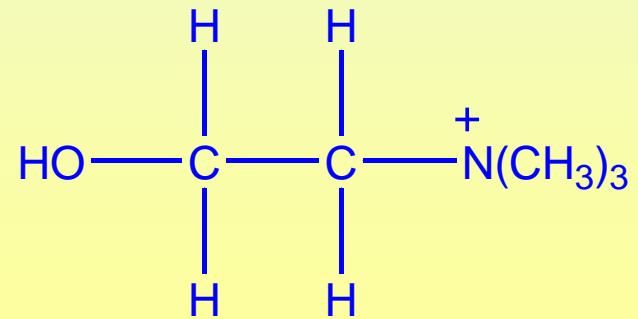


Lecitine e Cefaline

● La base di partenza di queste molecole è l'acido fosfatidico, esterificato ulteriormente con colina e etanolamina per formare rispettivamente le lecitine e le cefaline.



Colina

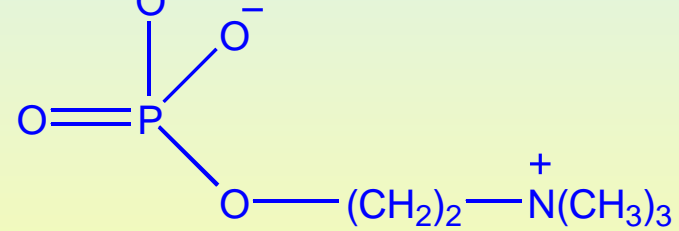
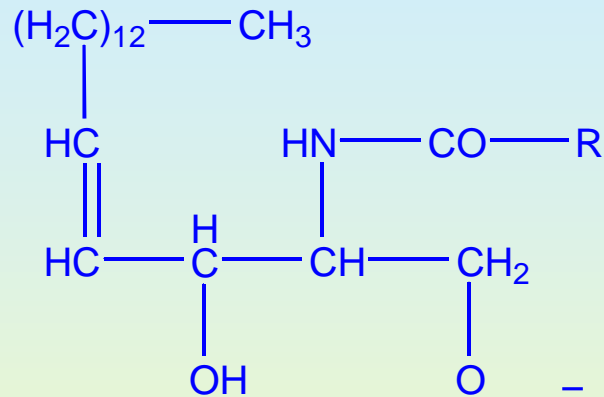


Etanolamina o Colamina

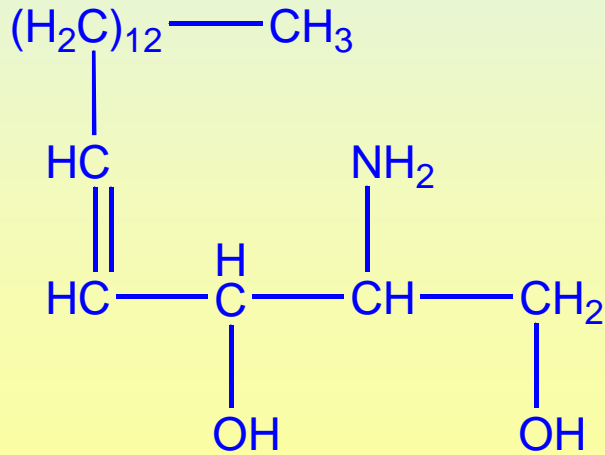
Sfingolipidi

- Sono caratterizzati dall'avere nella molecola, al posto del glicerolo un amminoalcol insaturo, la sfingosina o i suoi derivati. Nel caso più semplice (sfingomielina) l' NH_2 della sfingosina è legato con un acido grasso, l' OH primario è esterificato con il gruppo fosforico al quale è legata la colina.

Sfingolipidi



Sfingomielina



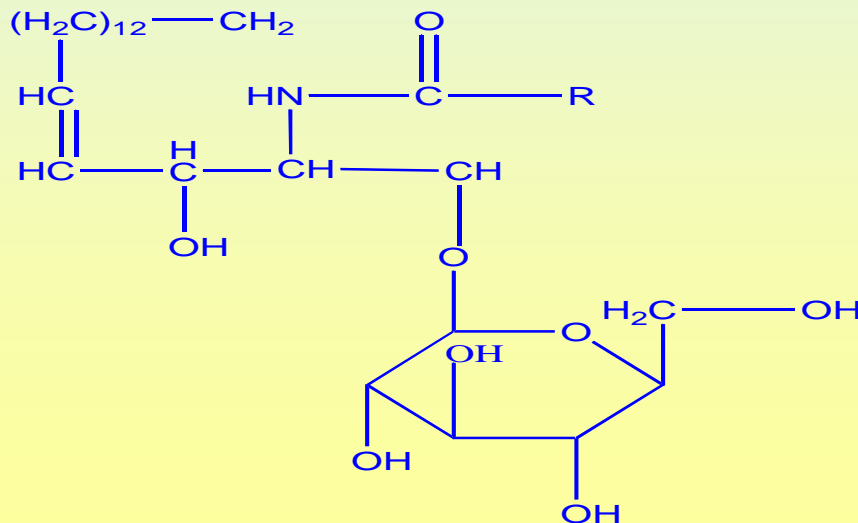
Sfingosina

Glicolipidi

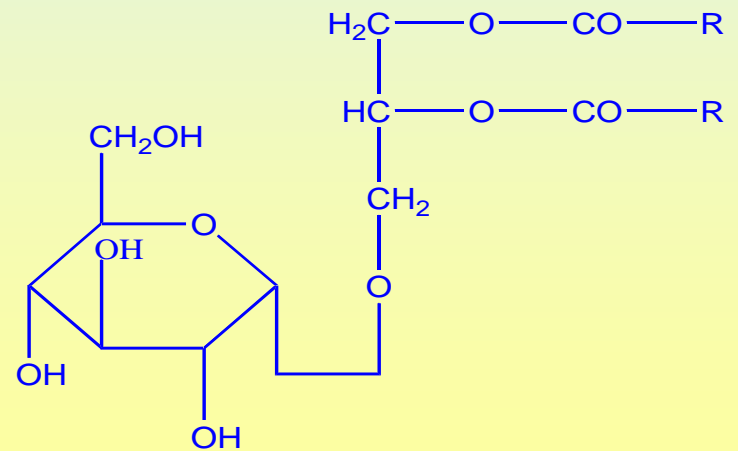
- La classe dei glicolipidi è caratterizzata dall'avere un residuo glicosidico legato ad una struttura lipidica. I più importanti rappresentanti di questa classe sono i glicosildiacylgliceroli e gli sfingoglicolipidi

Glicolipidi

● La classe dei glicolipidi è caratterizzata dall'aver un residuo glicosidico legato ad una struttura lipidica. I più importanti rappresentanti di questa classe sono i glicosildiacylgliceroli e gli sfingoglicolipidi.



Sfingoglicolipide



Glicosildiacylglicerolo

Cere

- Le cere sono esteri di acidi grassi ad elevato numero di atomi di carbonio con alcoli alifatici monoossidrilici. Questi possono essere saturi ed insaturi, a catena lineare ed a catena ramificata.

Steridi

- Sono gli esteri degli steroli con acidi grassi. Gli steroli, alcoli solidi che si possono ritrovare sia liberi che esterificati, derivano dal ciclopentano peridrofenantrene, un idrocarburo policiclico.

Composizione percentuale in classi di acidi grassi di grassi alimentari

	Saturi	Monoenoici	Polienoici
Olio di oliva	13	76	11
Olio di arachide	13	60	27
Olio di mais	15	30	55
Olio di soia	16	24	60
Burro	61	33	6
Margarina	58	39	3
Strutto	50	42	8
Olio di pesce	35	45	20

Prodotti di origine animale

ACIDI GRASSI %

Prodotto	Saturi	Monoenoici	Dienoici	Trienoici	Tetraenoici	Pentaenoici	Esaenoici
Bovini	50,0	46,0	2,0	-	-	-	-
Pecora	58,0	38,0	3,0	1,0	-	-	-
Cavallo	33,0	33,0	7,0	14,0	6-8	-	-
Suino	40,0	48,0	9,0	1,5	0,4	2-3	2-3
Latte di mucca	69,0	26,0	2,5 (1,4)	0,8	0,2	0,25	0,1
Latte umano	48,0	43,0	5,1 (4,4)	0,8	0,4	0,5	0,8
Uova	27,0	62,0	0,8	0,2	0,7	0,2	0,9
Oleomargarina	45,0	50,0	0,4	0,5	-	-	-
Margarine vegetali	55,0	35,0	0,9	0,8	-	-	-

Acidi grassi più frequenti nei grassi alimentari più comuni

ACIDI GRASSI %

Alimento	Lauric	Miristic	Palmitico	Stearico	Oleico	Linoleic	Linolenic	Arachidonic	Tot.
	0	0				0	0	0	
Noce di cocco	45	20	5	3	6	-	-	-	79
Noce di palma	55	12	6	4	10	-	-	-	87
Sego bovino	-	2	29	25	44	-	-	-	100
Lardo	-	-	25	15	50	10	-	-	100
Oliva	-	-	15	-	75	10	-	-	100
Arachide	-	-	9	6	51	26	-	-	92
Semi di cotone	-	-	23	-	32	45	-	-	100
Mais	-	-	6	2	44	48	-	-	100
Soia	-	-	11	2	20	64	3	-	100
Girasole	-	-	6	4	31	57	-	-	98
Cartamo	-	-	6,5	2,0	14	70	-	-	92,5
Frumento	-	2,5	17,8	6,5	15,6	51,0	3,9	1,7	99,0
Segale	-	6,0	11,1	4,3	17,6	34,9	7,1	2,1	96,3

Pesce e prodotti della pesca

ACIDI GRASSI %

Prodotto	Saturi	Monoenoic i	Dienoici	Trienoici	Tetraenoici	Pentaenoic i	Esaenoici
Aringa	25,0	55,0	3,5	2,0	3,5	9,0	7,0
Sgombro	20,0	54,0	5,5	3,0	5,0	7,0	5,5
Salmone	30,0	40,0	2,5	1,0	2,5	8,0	16,0
Balena	25,0	53,0	3,5	1,5	2,0	10,0	5,5
Fegato di merluzzo	17,0	49,0	3,5	1,5	2,5	12,0	14,0
Uova di merluzzo	21,0	35,0	2,0	0,5	3,0	13,0	25,0
Uova di salmone	21,0	42,0	2,0	0	1,7	16,0	17,0

Funzioni Chimico-biologiche dei grassi

Nella dieta

- sono una fonte “concentrata” insostituibile di energia: 9 cal/gr
- sono fonte di acidi grassi essenziali
- veicolano le vitamine liposolubili
- rendono i cibi più appetibili e conferiscono senso di sazietà

Funzioni Chimico-biologiche dei grassi

Nell'organismo

- sono l'unica fonte di "energia di riserva" disponibile ed utilizzabile a medio-lungo termine senza che l'organismo risenta di alcun danno
- sono costituenti della struttura cellulare e partecipano al funzionamento delle membrane
- sono precursori di sostanze indispensabili per il buon funzionamento delle attività cellulari (ormoni, vitamine, prostaglandine)
- agiscono sul livello dei lipidi ematici e contribuiscono a regolare le concentrazioni di colesterolo
- agiscono come isolanti termici, proteggono e sostengono gli organi
- modellano il corpo disponendosi in modo diverso nell'uomo e nella donna

Importanza Metabolica dei Fosfolipidi

Effetto plastico

presenza obbligata nella biomembrana delle cellule (sistema nervoso e muscolo)

Effetto regolatorio

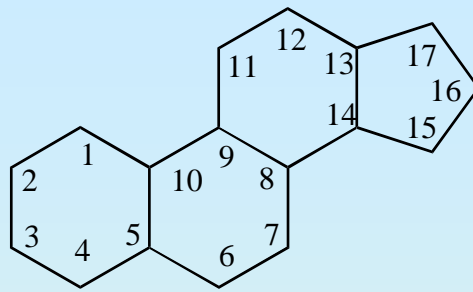
biosintesi α -lipoproteine che trasportano il colesterolo verso il fegato per la sua eliminazione. Sopperiscono al fabbisogno di colina (0,5 gr./dì) che insieme alla metionina è il maggior donatore di metili labili

**Limiti di
Variabilità
del Contenuto
di Colesterolo
in alcuni Alimenti**

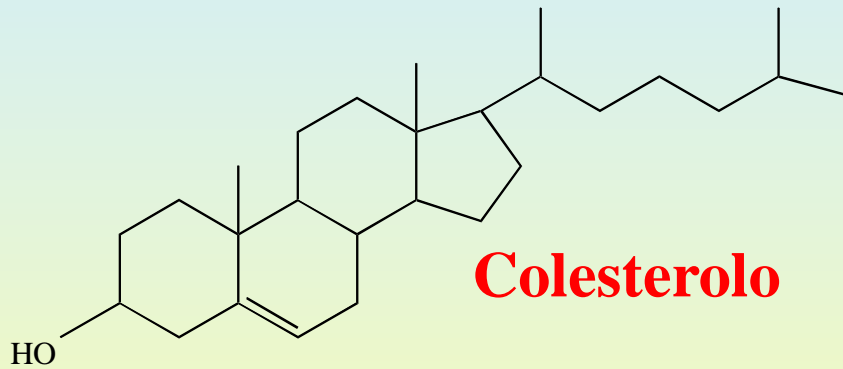
ALIMENTO	Colesterolo mg/100g di parte edibile
Uovo intero	450-480
Tuorlo d'uovo	1700-1900
Albume d'uovo	0
Cervello	1500-2500
Cuore	120-180
Fegato	270-350
Muscolo di manzo	90-120
Muscolo di vitello	70-90
Muscolo di maiale	50-70
Muscolo di pollo	40-80
Muscolo di agnello	60-80
Pesci vari	30-100
Burro	210-270
Camembert	120-150
Emmental	130-155
Parmigiano	170-190
Molluschi	50-200

Contenuto di Colesterolo in alcuni Alimenti (mg x 100g)

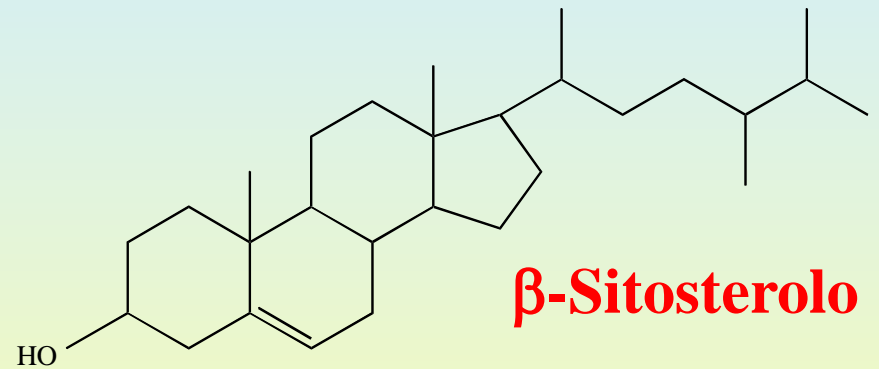
Burro	250
Lardo	95
Margarina	Tracce-105
Strutto	95
Oli di oliva	0-tracce
Olio olio di pomodoro	12
Olio di palma	3,8
Altri oli vegetali	0-tracce



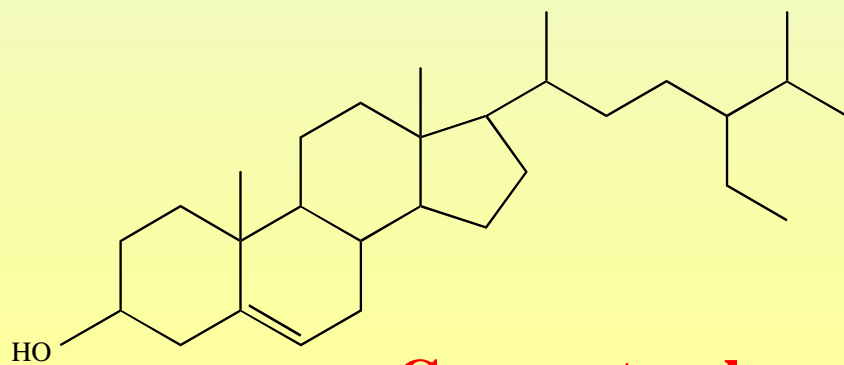
Ciclopentano peridrofenantrene



Colesterolo



β -Sitosterolo



Campesterolo



Stigmasterolo

Zoosteroli	di origine animale	(Colesterolo)
Fitosteroli	di origine vegetale	(Sitosterolo)
Micosteroli	nei lieviti e nei funghi	(Ergosterolo)
	nelle spugne	(Spongosteroli)