

Chimica degli Alimenti - Prof.ssa Innocenti Marzia

LIPIDI

I lipidi vengono classificati sulla base di diversi criteri. Una delle classificazioni più applicate è quella che li divide in lipidi *saponificabili* e lipidi *non saponificabili*, data dalla possibilità da parte di queste molecole di fare o non fare la *reazione di saponificazione*. Questa reazione prevede la presenza di un lipide con una base forte (che può essere idrossido di sodio o idrossido di potassio) e la formazione di un sapone o un sale corrispondente.

I **lipidi saponificabili** e quindi in grado di reagire in presenza di una base forte sono quelli che presentano un gruppo carbossilico libero o un gruppo estereo, cioè il gruppo carbossilico legato ad un'altra molecola. Per reagire in presenza di una base forte è necessario che ci sia appunto questo gruppo carbossilico libero o carbossilico legato. In entrambi i casi, come vediamo nell'immagine sottostante, in presenza base forte indicata con MOH si dà luogo nel primo caso ad eliminazione di acqua e formazione di un sale indicato con R-COOM. In questo modo si forma il sale (o sapone corrispondente). Tra quelli che possono dar luogo a questa reazione abbiamo *acilgliceroli* (trigliceridi, digliceridi o monogliceridi), *fosfolipidi*, *acidi grassi*, *glicolipidi* e *cere*.



I **lipidi non saponificabili** sono quelli che non presentano questo gruppo carbossilico, come ad esempio i *terpeni*, *steroidi*, gli *eicosanoidi* e *tocoferoli*.

Un'altra classificazione è quella che divide i lipidi in *semplici*, *complessi* o *derivati lipidici*:

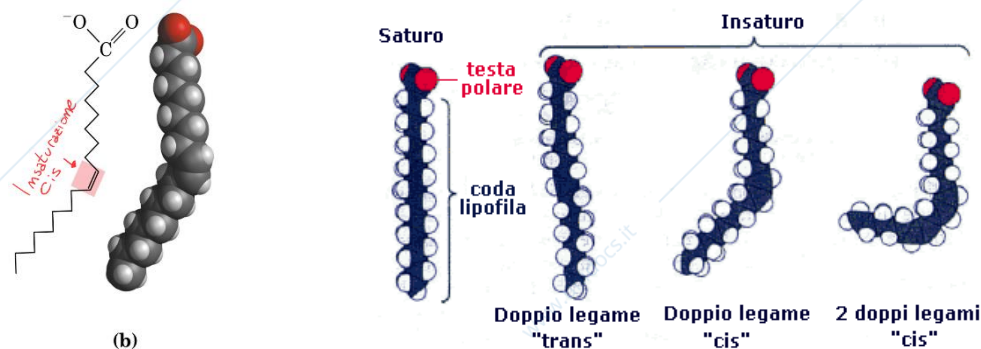
- **lipidi semplici:** sono gli acilgliceroli (esteri degli acidi grassi con glicerolo) e le cere (esteri di alcoli e acidi grassi a lunga catena);
- **lipidi complessi:** sono i fosfoacilgliceroli, sfingomieline, cerebrosidi e gangliosidi;
- **derivati lipidici:** sono molecole che presentano caratteristiche lipofile, cioè sono molecole che si associano ai lipidi, ma non sono considerati veri e propri grassi; vengono associati a questa categoria di molecole per la loro apolarità, quindi per il loro comportamento ma non per la loro struttura. Questi sono i carotenoidi, steroidi, vitamine liposolubili.

I lipidi, assieme a proteine e carboidrati, costituiscono la frazione nutrizionale prevalente svolgendo diverse funzioni, quali una funzione energetica, una funzione plastica, una funzione di isolamento termico, una di protezione e sostegno, una funzione veicolante (di molecole lipofile), una funzione di appetibilità e infine una funzione estetica.

ACIDI GRASSI

Gli acidi grassi e i loro sali sono **molecole anfipatiche**, ovvero molecole che presentano delle proprietà sia **lipofile** che **idrofile**. Un acido grasso generico, infatti, presenta sempre una testa polare, data dal gruppo carbossilico, e una coda idrofobica, data dalla catena idrocarburica. Gli acidi grassi possono essere *saturi*, *monoinsaturi* o *polinsaturi*. L'acido grasso saturo non presenta doppi legami all'interno della catena carboniosa, mentre quelli insaturi presentano uno o più doppi legami nella catena. I doppi legami presenti possono avere configurazioni diverse, *cis* e *trans*; nel primo caso tutti e due i sostituenti del doppio legame sono dalla stessa parte, nel secondo caso invece questi si trovano in parti opposte. In caso di configurazione *cis*, essendo dalla stessa parte i due sostituenti, la catena si ripiega assumendo una piega centrale. Se dovessero essere presenti due doppi legami allora anche il ripiegamento sarà doppio. Nel caso di una configurazione *trans* vedremo una molecola che dal punto di vista della configurazione è molto simile a quella di un acido grasso saturo, perché essendo in parti opposte i due sostituenti, è come se la catena si allungasse

e si stendesse invece di ripiegarsi. In natura dobbiamo tenere conto che esistono acidi grassi insaturi che presentano una configurazione *cis* e sono non coniugati. Questo significa che quando sono presenti più di un doppio legame, questi vengono intervallati da un gruppo CH₂. La presenza di doppi legami *trans* o doppi legami coniugati è infatti indice di una reazione chimica fatta. Ad esempio, il processo di rettifica dell'olio che viene fatto quando l'olio che si ottiene dal frantoio ha un'acidità troppo alta per la quale non può essere messo in commercio così deve essere sottoposto a questo processo che prevede una serie di passaggi chimici che possono portare alla trasformazione dei doppi legami o alla formazione di doppi legami coniugati. Un altro processo che porta alla formazione di doppi legami *trans* è l'idrogenazione (reazione che porta all'ottenimento della margarina dagli oli di semi)



In generale come già detto, gli acidi grassi sono solitamente in configurazione *cis* e sono non coniugati. Normalmente, la ricerca di doppi legami *trans* o doppi legami coniugati viene fatta per capire se c'è stata una manipolazione di tipo chimica.

Gli acidi grassi vengono spesso indicati con una sigla abbreviata, rappresentata da un numero, i due punti e lo zero. Il primo numero indica la lunghezza della catena carboniosa (4 = quattro atomi di carbonio), lo 0 invece indica il numero dei doppi legami. Nel caso in cui ci sia un acido grasso insaturo ovviamente non ci sarà lo zero, presente invece nelle sigle dei grassi saturi. Ad esempio, l'acido grasso saturo a 4 atomi di carbonio è l'**acido butirrico**, quello a 6 atomi di carbonio è invece l'**acido caproico**. La maggior parte degli acidi grassi saturi è a numero pari di atomi di carbonio, ci sono anche delle eccezioni anche se sono prevalentemente nelle specie vegetali.

I principali acidi grassi che ritroviamo negli oli vegetali edibili (commestibili, destinati al consumo dell'uomo) sono ad esempio l'**acido miristico**, l'**acido palmitico**, l'**acido stearico** e tre acidi grassi insaturi a 18 atomi di carbonio, ovvero l'**acido oleico** 18:1(9) che ha una sola insaturazione al carbonio 9, l'**acido linoleico** con due insaturazioni al carbonio 9 e al carbonio 12 e infine l'**acido linolenico** che presenta tre insaturazioni, sul carbonio 9, carbonio 12 e carbonio 15.

Acidi grassi maggiormente ritrovati negli oli vegetali edibili

Abbreviated designation	Structure ^a	Common name	Proportion (%) ^b	Abbreviated designation	Structure	Systematic name	Common name	Melting point (°C)
<i>A. Even numbered straight chain fatty acids</i>								
14:0		Myristic acid	2	4:0	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Butanoic acid	Butyric acid	- 7.9
16:0		Palmitic acid	11	6:0	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	Hexanoic acid	Caproic acid	- 3.9
18:0		Stearic acid	4	8:0	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	Octanoic acid	Caprylic acid	16.3
18:1 (9)		Oleic acid	34	10:0	CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	Decanoic acid	Capric acid	31.5
18:2 (9, 12)		Linoleic acid	34	12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH	Dodecanoic acid	Lauric acid	44.0
18:3 (9, 12, 15)		Linolenic acid	5	14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH	Tetradecanoic acid	Myristic acid	54.4
				16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH	Hexadecanoic acid	Palmitic acid	62.9
				18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOH	Octadecanoic acid	Stearic acid	69.6
				20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ COOH	Eicosanoic acid	Arachidic acid	75.4
				22:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ COOH	Docosanoic acid	Behenic acid	80.0
				24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₃ COOH	Tetracosanoic acid	Lignoceric acid	84.2
				26:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₅ COOH	Hexacosanoic acid	Cerotic acid	87.7
<i>B. Odd numbered straight chain fatty acids</i>								
				5:0	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Pentanoic acid	Valeric acid	- 34.5
				7:0	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	Heptanoic acid	Enanthic acid	- 7.5
				9:0	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	Nonanoic acid	Pelargonic acid	12.4
				15:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Pentadecanoic acid		52.1
				17:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Heptadecanoic acid	Margaric acid	61.3

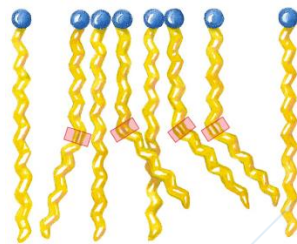
Stato Fisico degli AG

Non è necessario ricordare tutti i nomi degli AG, in questa sede ci interessa parlare dello stato fisico degli acidi grassi, facendo pertanto riferimento al punto di fusione (Melting point) che vediamo riportato in tabella. [Nell'ultima parte della tabella vediamo delle "eccezioni", quasi sempre infatti, gli AG possiedono un numero pari di atomi di carbonio].

Dalla tabella è possibile evidenziare che: all'aumentare della lunghezza della catena, aumenta anche il punto di fusione; in funzione di questo parametro è possibile evidenziare come a temperatura ambiente possano esistere acidi grassi sotto forma liquida o solida. Inoltre bisogna sottolineare che lo stato fisico è fortemente influenzato dalla presenza di insaturazioni (presenza di doppi legami) all'interno delle molecole degli AG, e questo motivo va ricercato sotto l'aspetto "spaziale" della molecola (geometria): se le molecole di acidi grassi possono "impacchettarsi" e quindi essere più prossime alla molecola di glicerolo, si avrà un lipide allo stato solido; mentre se per la presenza di doppi legami in qualche modo viene evitato questo impacchettamento, il lipide sarà più fluido e pertanto ritrovato allo stato liquido. **(La presenza di insaturazioni fa diminuire fortemente il punto di fusione ma attenzione alla configurazione! Se TRANS il punto di fusione varia di poco, mentre se CIS cambia fortemente)**. Basti pensare al caso dell'acido stearico messo a confronto con l'oleico (cis9) e con l'elaidico (trans9), il punto di fusione è altissimo nello stearico, leggermente più basso nell'elaidico e fortemente più basso nell'oleico!

In natura, gli AG polinsaturi, sono quasi sempre Cis e non coniugati. Infatti, i Trans e i coniugati vengono formati a seguito di reazioni di autoossidazione che quindi vanno ad intaccare la qualità dell'alimento.

Acidi grassi insaturi non
possiamo impacchettarsi come
i saturi
p.f. più bassi ←



Mixture of saturated and unsaturated fatty acids

(d)



Saturated fatty acids

(e)

Acidi grassi saturi possono
impacchettarsi strettamente
→ p.f. più alti
consistenza cerosa

CLA: Conjugated linoleic acid; Sono prodotti naturalmente dall'animale (bioidrogenazione ruminale) e possiedono una configurazione TRANS e a differenza dagli altri TRANS sono desiderabili negli alimenti (indice di qualità).

EPA, DHA: acidi grassi semi-essenziali, ritrovati in pesci ed alghe; Sono fortemente polinsaturi (5 doppi legami per l'EPA e 6 per il DHA). (EFFETTI FORTEMENTE BENEFICI: ne viene pubblicizzato l'uso).

Affinché questi acidi grassi possano svolgere le loro attività, le loro molecole non devono aver subito modificazioni: è infatti importante ricordare che più un AG è insaturo, più è probabile che questo si ossidi! Pertanto, è necessario preservarli dal contatto con l'ossigeno. Inoltre, all'interno delle matrici alimentari con composizione prettamente lipidica, è bene che il contenuto in acidi grassi liberi sia molto basso, in quanto è maggiore la possibilità di ossidarsi (tanto è vero che gli oli vengono frequentemente rettificati per ridurre il contenuto degli AG liberi, che comporterebbero un'acidità maggiore dell'olio).

La nomenclatura degli acidi grassi

Indicando un acido grasso, è necessario evidenziare il numero degli atomi di carbonio che lo compongono, la presenza di eventuali doppi legami ed i carboni interessati all'insaturazione. Vi sono vari metodi per schematizzare tutte le informazioni necessarie:

— la lunghezza della catena carboniosa è rappresentata dal numero dei carboni, con o senza una C davanti:

Esempio ac. palmitico 16 o 16 C;

— la presenza dei doppi legami si indica con un numero che ne precisa la quantità:

Esempio ac. palmitico 16:0 o 16C:0
ac. oleico 18:1 o 18C:1;

— la posizione dei doppi legami può essere segnalata in vari modi: nel caso più frequente in cui la numerazione della catena carboniosa parta dal carbonio interessato all'insaturazione:

Esempio ac. oleico 18 C : 1Δ⁹.

Nel caso di polinsaturi, si può indicare solo il primo doppio legame; i successivi sono facilmente evidenziabili dato che sono intervallati da due carboni:

Esempio ac. linoleico 18 C : 2Δ^{9,12}.

La numerazione può iniziare anche dal gruppo metile di fondo catena; in tal caso si usa indifferentemente la lettera n o ω, seguita anche in questo caso dal numero del carbonio interessato al doppio legame:

Esempio ac. linoleico 18 C : 2, n-6 oppure 18 C : 2, ω-6.

Tenendo conto di quest'ultima numerazione, gli acidi grassi insaturi sono stati suddivisi in serie:

- serie ω-9 o serie dall'acido oleico e derivati
- serie ω-6 o serie dall'acido linoleico e derivati
- serie ω-3 o serie dall'acido linolenico e derivati.

Gli ω-3 sono filogeneticamente i più antichi e si ritrovano nelle alghe e nei pesci che se ne nutrono.

Gli ω-6, più recenti, sono comparsi con le piante da semi (fanerogame).

Sempre basandosi su questo criterio possiamo parlare anche di serie ω-7 riferendosi all'acido palmitoleico.

NOMENCLATURA

1. Lunghezza catena
 2. Presenza doppi legami
 3. Posizione doppi legami
- Es. ac. oleico 18C:1Δ⁹
ac. linoleico 18C:2Δ⁹

Numerazione dal C terminale
Serie omega 3 o serie dell'acido
linolenico e derivati

Acidi grassi essenziali (AGE o EFA)
Acidi grassi con = a 6 o 3 atomi di C
dal fondo catena

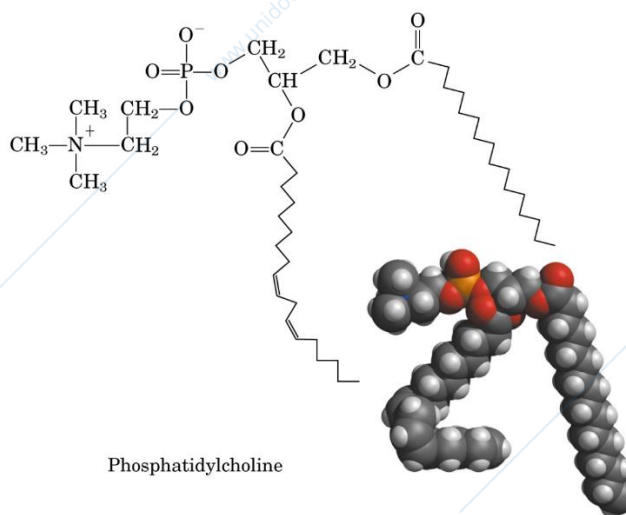
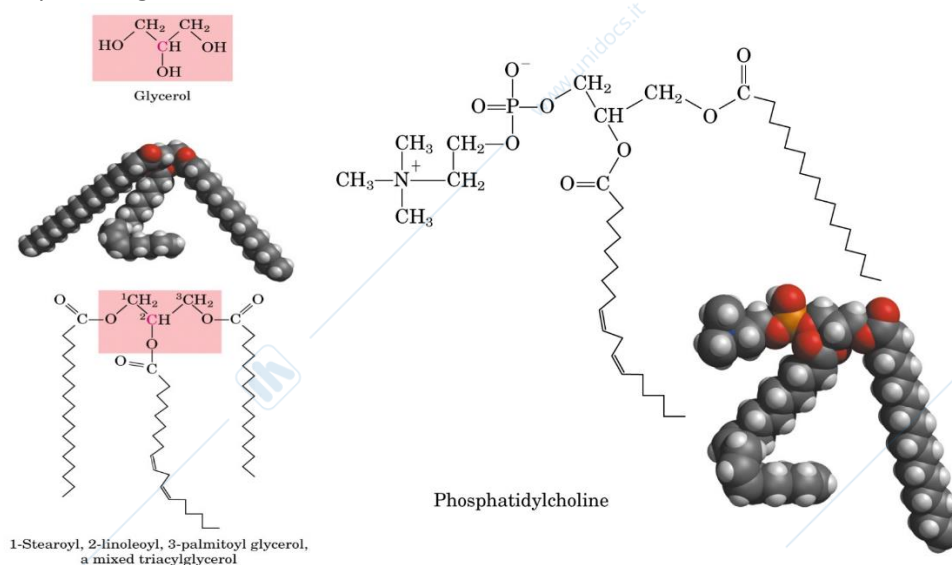
Funzioni AGE

1. costituenti fosfolipidi delle membrane
2. Precursori prostaglandine
3. Regolatori lipidi ematici come il colesterolo

TRIGLICERIDI

Nell'immagine successiva vediamo la conformazione spaziale di un trigliceride, in cui in posizione 1 e 3 vediamo che ci sono acidi grassi saturi, mentre in posizione 2 abbiamo un acido grasso insaturo; questo perché c'è una regola che dice che quando ci sono più acidi grassi diversi e ci sono degli acidi grassi insaturi, quest'ultimi occupano preferenzialmente la posizione 2.

A seguito invece vediamo la rappresentazione spaziale della fosfatidilcolina, che presenta i due gruppi OH del glicerolo esterificati con acidi grassi (di cui il secondo è insaturo) e poi il gruppo fosfato con la colina. Phosphatidylcholine Altre strutture lipidiche Esistono inoltre altre strutture lipidiche che vengono anche definite derivati lipidici, come ad esempio gli steroli. Il colesterolo è uno dei più importanti steroli ed è di origine animale, oltre a questo però esistono anche steroli di origine vegetale come il 6-sitosterolo, il camosterolo, lo stigmasterolo, che vengono classificati come l'impronta digitale della pianta, della specie vegetale. Ad esempio, se volessi in un olio extravergine d'oliva capire se questo è veramente appartenente alla specie dell'Olea Europaea, che è la specie vegetale da cui si origina la pianta e quindi le olive, faccio l'analisi degli steroli, perché io so che c'è all'interno della frazione sterolica dell'olea europaea, un andamento tipico di quella specie vegetale.



Se dall'analisi non ritrovo questo andamento e ho una differenza delle abbondanze relative o la presenza di altri steroli, allora vuol dire che questo non è olio extravergine d'oliva, ma che è stato adulterato con oli di semi ed è possibile anche capire con quali oli di semi.

Un'altra struttura lipidica è lo **squalene**, questo è un idrocarburo alifatico polinsaturo, costituito da cinque unità isopreniche ripetute ed è un derivato lipidico presente nel fegato dei pesci, nell'olio di oliva, nell'olio di cocco, di soia e di mais, ma prevalentemente in quello di oliva.

Gli **steroidi** invece sono gli esteri degli steroli con acidi grassi, hanno una struttura del ciclopentanoperidrofenantrene e si dividono in *zoosteroli*, *fitosteroli*, *micosteroli* e *steroli di origine marina*.

Qui è riportata una tabella che mostra come è composta la membrana di un globulo lipidico del latte. Facendo una piccola precisazione, il latte si può definire un alimento apparentemente omogeneo, ma in realtà è costituito dalla copresenza di quattro fasi diverse, tra queste fasi si ha anche l'emulsione, per via dei grassi emulsionati in acqua. Questi grassi sono in emulsione quindi in acqua e riescono a rimanere in soluzione senza precipitare grazie alla loro struttura globulare. I globuli lipidici del latte si originano perché i trigliceridi che vengono sintetizzati dalle ghiandole mammarie dell'animale vanno verso la porzione apicale della cellula e si rivestono del doppio strato fosfolipidico di membrana; quindi, queste goccioline rivestite da doppio strato fosfolipidico vengono rilasciate nel mezzo acquoso che sarebbe appunto il latte.

Nella tabella si ha appunto la composizione della membrana dei globuli di grasso. Chiaramente sono presenti degli agenti tensioattivi emulsionanti, perché è proprio grazie a questi che il globulo rimane in soluzione e

questi sono i diacilgliceroli, i monoacilgliceroli e i fosfolipidi. Tra tutti i componenti però i prevalenti sono i trigliceridi, che si trovano all'interno del globulo di grasso.

Table 10 Composition of the Lipid Portion of the Milk Fat Globule Membrane

Component	Percentage of membrane lipids
Carotenoids	0.45
Squalene	0.61
Cholesterol esters	0.79
Triacylglycerols ^a	53.41
Free fatty acids	6.30
Cholesterol	5.20
Diacylglycerols	8.14
Monoacylglycerols	4.70
Phospholipids	20.40

Agenti tensioattivi o emulsionanti



^aContains a large portion of high-melting glycerides (melting point, 52-53°C).

Source: From Thompson et al. (47).

I lipidi allo stato solido si possono organizzare in diverse strutture, tra queste abbiamo ad esempio la struttura qui a destra in cui vediamo gli acidi grassi insaturi che si orientano in questa tipologia di struttura cristallina e tra le teste polari degli acidi grassi si formano dei legami a idrogeno. [Geometria cis del doppio legame]

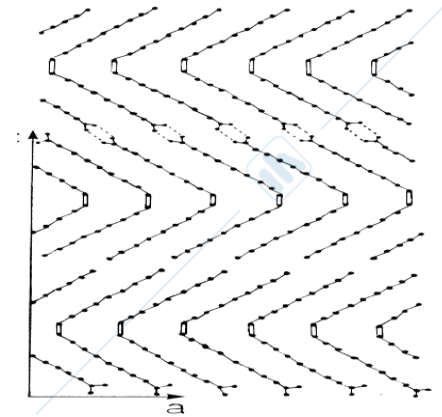
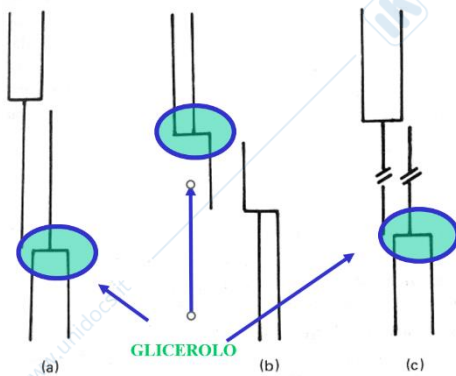
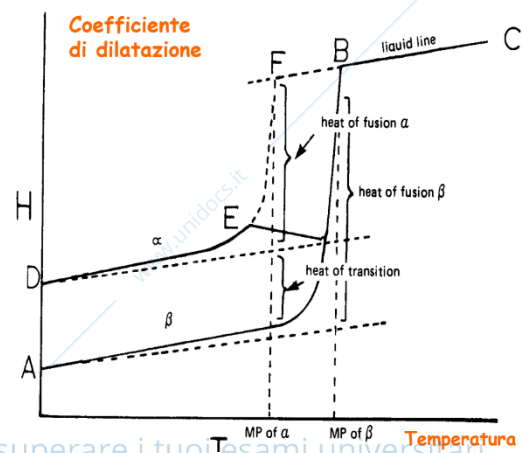


Figure 6 Crystal structure of oleic acid (1).



Oppure nel caso dei trigliceridi allo stato solido, si può anche avere una struttura tipo "forchetta" come questa qui a sinistra.

Qui è riportato il **diagramma di fusione dei trigliceridi**, ovvero il passaggio dallo stato solido allo stato liquido, aumentando la temperatura. Questo passaggio del doppio legame da *cis* a *trans* determina un innalzamento del punto di fusione. Prima abbiamo detto che i doppi legami *cis* influenzano il punto di fusione, cioè la presenza di doppi legami rispetto agli acidi grassi saturi porta ad avere un punto di fusione più basso, ma anche il tipo di doppio legame può influenzare questo punto di fusione, tanto che appunto il passaggio del doppio legame da *cis* a *trans* innalza il punto di fusione. Questo è quello che avviene durante l'idrogenazione, la reazione che porta a saturare i doppi legami al fine di indurire il grasso e quindi passare da oli allo stato liquido a prodotti solidi, come ad esempio la margarina.



Solid Fat Index (SFI)

L'indice di grasso solido (SFI) è una misura della percentuale di grasso nella fase cristallina (solida) rispetto al grasso totale (il resto è in fase liquida) attraverso un gradiente di temperatura. L'SFI di un grasso viene misurato utilizzando un dilatometro che misura l'espansione di un grasso quando viene riscaldato; le misurazioni della densità vengono effettuate in una serie di punti di controllo della temperatura standardizzati.

La curva SFI/temperatura risultante è correlata alle qualità di fusione e al sapore. Ad esempio, il burro ha una curva SFI netta, che indica che si scioglie rapidamente e che rilascia rapidamente il sapore.

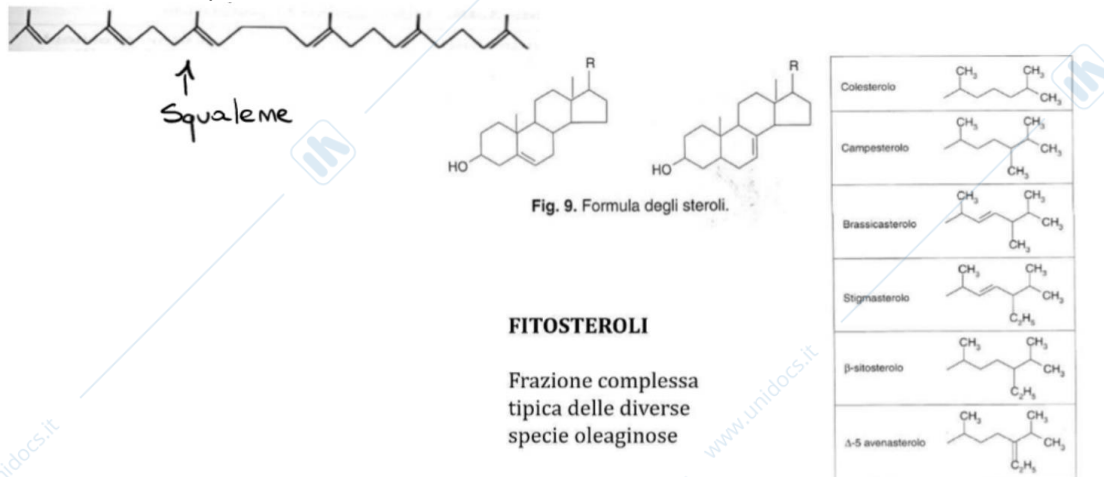
I fattori che influenzano il punto di fusione e la natura dell'acido grasso sono: n° insaturazioni e lunghezza della catena.

FOSFOLIPIDI

I fosfolipidi sono molecole caratterizzate dalla presenza di un gruppo fosforico e grazie alle loro caratteristiche chimiche sono fortemente utilizzati come emulsionanti (infatti possiedono una testa polare). Per quanto concerne l'estrazione, queste molecole sono quasi esclusivamente estrapolate dalla soia che ne è ricca (in particolare modo delle Lecitine).

Altre molecole di natura lipidica che riscontriamo in natura sono: steroli (per lo più vegetali, tra questi: colesterolo (animale), campesterolo, stigmasterolo..), squalene (sia animale che vegetale: si tratta di un idrocarburo alifatico polinsaturo, precursore naturale degli steroli).

Gli steroli si differenziano per la struttura laterale R:



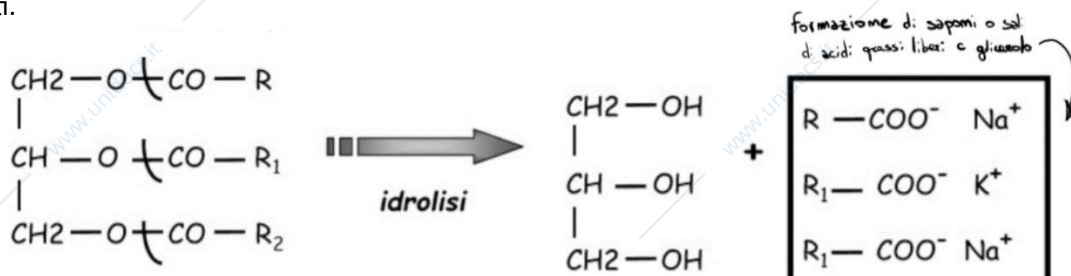
I fitosteroli sono stati utilizzati come additivo in alcuni yogurt, e sembra che questi siano capaci di far diminuire del 10% i livelli di colesterolo ematico. Il meccanismo non è del tutto chiaro, anche se si presume che prenda luogo un effetto di competizione: se nella dieta si assume un quantitativo maggiore di fitosteroli, essendo molto simili come molecola al colesterolo, la digestione e l'assorbimento di quest'ultimo vengono inibiti e pertanto la concentrazione ematica sarà fortemente minore.

LIPOLISI E SAPONIFICAZIONE

Via Enzimatica: Lipasi

Mezzi Chimici: KOH e NaOH

La saponificazione è una reazione molto frequente che viene effettuata in presenza di una base forte KOH o NaOH, che porta alla formazione dei "sapori", cioè tendono a formare una sorta di schiuma. In sostanza quello che avviene è che viene spezzato il legame estereo e successivamente, ritrovandosi in ambiente fortemente alcalino, l'AG tende a deprotonarsi cedendo ioni H⁺, con la formazione degli anioni corrispondenti (Sali, in quanto tendono poi a legare Na⁺ e K⁺). Grazie a questa reazione, gli AG possono essere utilizzati come detersivi.

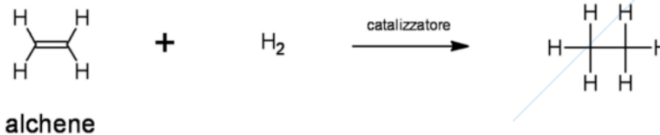


La reazione di lipolisi (idrolisi dei lipidi) può avvenire anche per mezzo di specifici enzimi noti come lipasi, che in questo caso tendono a liberare acidi grassi come tale. Negli alimenti non avviene mai qualcosa come la saponificazione mentre ad avvenire è la lipolisi, che deve pertanto essere controllata.

IDROGENAZIONE

L'idrogenazione di un acido grasso consiste nella saturazione dei doppi legami presenti (i legami doppi vengono ridotti a legami semplici), in questo modo si cambiano sia le proprietà chimiche che quelle fisiche: il grasso idrogenato è più resistente all'irrancidimento e a T ambiente è solido.

Tipicamente, il reagente usato è l'idrogeno gassoso, H₂, in presenza di catalizzatori metallici quali nichel, palladio o platino o composti metallo-organici a base di rodio, miscibili con il substrato da idrogenare. La reazione viene generalmente condotta in condizioni piuttosto drastiche, ad elevate temperature e pressioni.



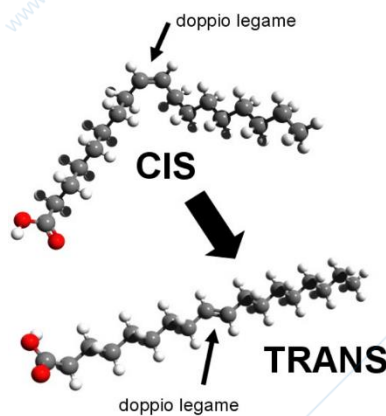
Il processo prende il nome di indurimento e viene generalmente utilizzato per produrre grassi concreti a partire da oli. Il prodotto principale è la margarina ma esistono anche altri tipi di preparati come gli oli parzialmente idrogenati, utilizzati dall'industria alimentare.

I grassi idrogenati hanno come vantaggio una maggiore conservabilità e un minor costo. Inoltre, dosando il grado di idrogenazione è possibile ottenere grassi con diversi punti di fusione (e quindi con diversa consistenza).

Il difetto principale è la presenza di acidi grassi trans che si formano durante la reazione di idrogenazione.

Il processo di idrogenazione parziale viene applicato a oli vegetali per renderli solidi a T ambiente, come la margarina.

Se l'idrogenazione non è totale, ma parziale ...



Entrambi sono **insaturi**, ma:

molecola piegata:
liquido a temperatura ambiente
(forma presente naturalmente)

molecola lineare:
solido a temperatura ambiente
(nella forma trans non è
metabolizzato correttamente)



GRASSI IDROGENATI



Sono il risultato di un processo in cui l'aggiunta di idrogeno, in determinate condizioni di temperatura e pressione, trasforma un olio vegetale in un grasso più solido.

I vantaggi:

- **consistenza**: si ottengono margarine con caratteristiche molto simili a quelle del burro.
- **conservazione**: si conservano più facilmente e più a lungo rispetto ai grassi "naturali".
- **stabilità**: sono molto più stabili alle alte temperature rispetto agli oli "tradizionali". Ciò significa che possono essere utilizzati più volte per friggere, con un netto vantaggio economico. Nei **fast food**, ma non solo, l'uso di oli parzialmente idrogenati per friggere le patatine (che ne assorbono una quantità impressionante) è quasi sempre la regola.
- **costi**: permettono di risparmiare e poter vendere prodotti a prezzi competitivi.

Gli svantaggi:

Il processo di idrogenazione trasforma alcuni legami chimici, alterando la struttura dell'acido grasso (e il suo comportamento all'interno dell'organismo) causando diversi problemi per la salute, primo fra tutti l'**aumento del rischio cardiovascolare**.

L'elenco degli alimenti nei quali si possono trovare grassi idrogenati purtroppo è molto lungo: **margarina, dolci, pasta sfoglia, alimenti del fast food** e altri...

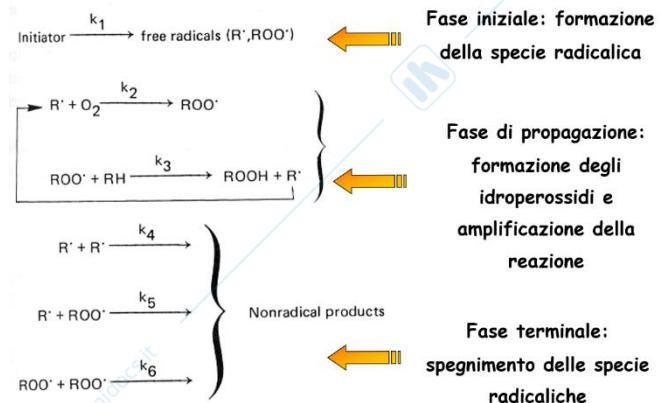
AUTOSSIDAZIONE

È il principale processo di degradazione dei lipidi che va a modificare l'aspetto organolettico dell'alimento nonché porta alla formazione di specie radicaliche altamente reattive che possono compromettere le normali funzioni dell'organismo se ingerite (RADICALI LIBERI). SI FORMANO SPECIE RADICALICHE E NON IONI. (il legame viene spezzato simmetricamente "OMOLISI"). Le tre fasi non sono necessariamente consecutive! Possono anche avvenire contemporaneamente!

ROO- "Radicale perossilico"

ROOH "Perossido" (Prodotti primari di ossidazione)

RO- "Radicale alcossi"



I prodotti finali sono prodotti ossigenati e non radicalici; tra questi: aldeidi, chetoni, alcoli. Le aldeidi possono ancora reagire con amminoacidi presenti nell'alimento e possono ancora portare alla formazione di molecole fortemente volatili che comportano il tipico odore e sapore di rancido.

Affinché la reazione di autoossidazione possa essere arrestata (o limitata) bisogna agire a monte: bisogna cioè evitare la formazione delle specie radicaliche. Si può agire attraverso due vie:

- 1) Evitare che avvengano i meccanismi attraverso i quali le specie radicaliche si formano (riduzione del rischio); *(Tra i fattori di rischio ritroviamo: la presenza di luce e le variazioni di Temperatura; la presenza di pigmenti facilmente fotoeccitabili, come i carotenoidi che possono fungere da pro-ossidanti...)*
- 2) Favorire la presenza di alcune sostanze all'interno dell'alimento che bloccano la propagazione (antiossidanti). Gli antiossidanti sono in grado di bloccare il processo già a monte, e pertanto è auspicabile che siano presenti all'interno dell'alimento.

Fattori che influenzano la durata del periodo di induzione

FATTORI INTERNI	<ul style="list-style-type: none"> • Grado di insaturazione • Presenza di catalizzatori • Presenza di enzimi
FATTORI ESTERNI	<ul style="list-style-type: none"> • Presenza di aria • Esposizione a radiazioni luminose • Temperatura

PRODOTTI PRIMARI

- idroperossidi
- epossidi
- epidiossidi

PRODOTTI SECONDARI

- alcoli
- aldeidi
- chetoni
- acidi carbossilici
- polimeri

SUSCETTIBILITA' DELL'AUTOSSIDAZIONE

- Fattori scatenanti sono: contatto con O_2 , temperature elevate, presenza di H_2O , presenza di metalli, luce;
- Acidi grassi liberi sono più suscettibili rispetto ai trigliceridi;
- Acidi insaturi e polinsaturi sono più facilmente degradati rispetto ai saturi. Il radicale si forma sul CH_2 in alfa al doppio legame.

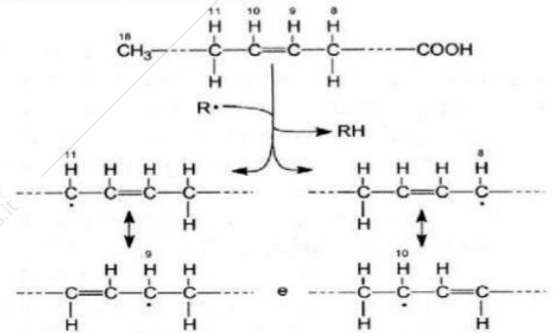
Il processo di autoossidazione non può essere fermato una volta cominciato, se un grasso comincia ad irrancidirsi non si può tornare indietro, per cui o si butta o si lascia così com'è. L'unica cosa che possiamo fare per cercare di rallentare questa reazione consiste nell'aggiunta di antiossidanti all'alimento prima che parta la reazione di autoossidazione. Utilizzare quindi additivi alimentare, in questo caso conservanti di tipo antiossidante che vanno a competere con il substrato lipidico nella reazione. L'olio EVO è l'unico

prodotto alimentare lipidico che ha naturalmente al suo interno degli antiossidanti naturali, per questo noi non andiamo ad aggiungere a questo alimento sostanze antiossidanti. La reazione di autoossidazione lipidica, quindi, non può essere bloccata, ma possiamo posticiparne l'avvio e quindi migliorare i tempi di conservazione del prodotto alimentare, questo solo aggiungendo all'inizio sostanze antiossidanti o solo se queste sono naturalmente presenti nell'alimento.

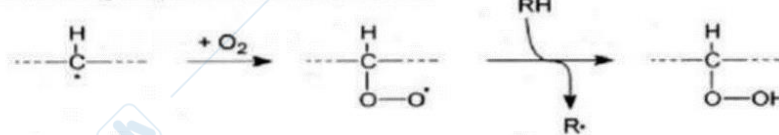
AUTOSSIDAZIONE NEL DETTAGLIO

Ad essere maggiormente colpiti sono gli AG polinsaturi: più è elevato il grado di insaturazione, più è facile che l'AG si ossidi. A partire dall'acido oleico si formano 2 forme radicaliche in quanto può essere strappato sia il protone in posizione 11 che quello in posizione 8. Da queste due molecole fortemente instabili, inoltre, si possono formare altre due forme radicaliche a seguito dello shift del radicale verso il doppio legame. Pertanto, dall'acido oleico si formano in conclusione 4 specie radicaliche! A questo punto il radicale entra in contatto con l'ossigeno e porta alla formazione di 4 idroperossidi (secondo lo schema c di seguito).

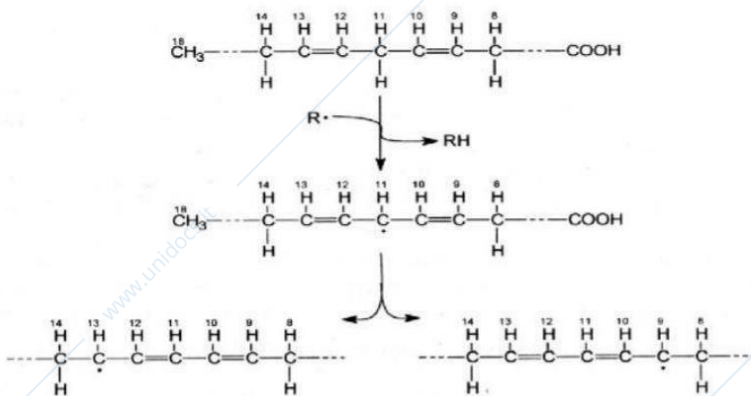
(a) Estrazione di un H[•] dall'acido oleico



(c) Addizione di ossigeno per formare l'idroperossido



(b) Estrazione di un H[•] dall'acido linoleico



Se invece andiamo a considerare l'acido linoleico, questo possiede due doppi legami e il carbonio maggiormente reattivo è quello che si trova tra i due carboni coinvolti nel doppio legame: si forma la specie radicalica che può ovviamente dare due forme analoghe per lo shift del radicale verso il doppio legame. (Si formano due radicali che possiedono due doppi legami coniugati). Anche in questo caso si avrà il contatto con l'ossigeno che porterà alla formazione degli idroperossidi. (Il radicale in 11 è sfavorito, e quindi il perossido corrispondente è il meno ritrovato).

Come già detto alcuni dei prodotti finali di queste reazioni sono aldeidi, chetoni ed alcoli. Questi si ricavano secondo le reazioni rappresentate in questo grafico a sinistra.

- 1) nella formazione dell'aldeide, viene persa una catena laterale R;
- 2) nella formazione dell'alcol, viene acquisito un protone;
- 3) nella formazione del chetone, viene perso un protone.

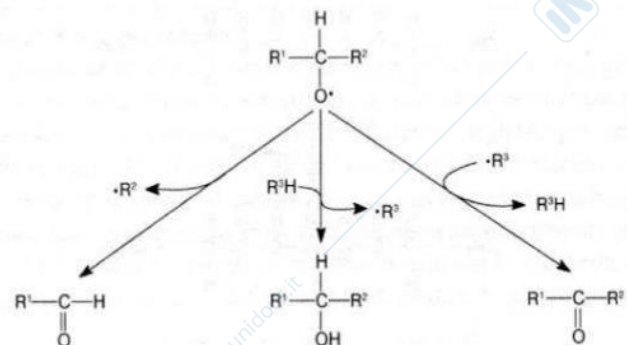
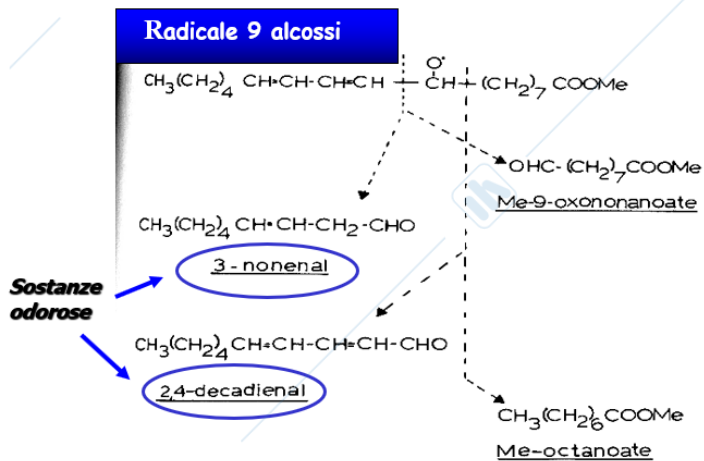
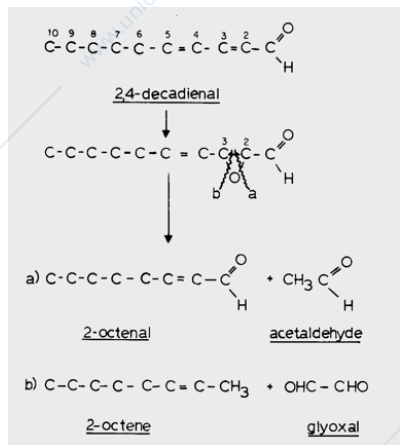


FIGURA 4.11 Formazione di prodotti finali stabili dai radicali alcossi.

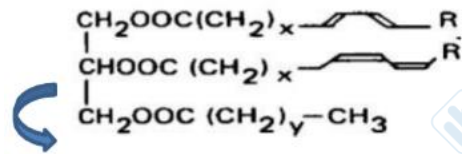
PRODOTTI DI OSSIDAZIONE DELL'ACIDO LINOLEICO



RADICALE 9 ALCOSI: è il radicale alcossi in posizione 9; attraverso diverse reazioni può portare alla formazione di diverse molecole. Se si spezza il legame del carbonio vicino all'ossigeno e verso il CH₃, si formano: 3-nonenale e Me-9-oxononanoato, molecole fortemente odorose che ci fanno percepire la variazione nella matrice. Se invece si spezza il legame dal lato opposto si possono formare: la 2,4-decadienale ed il Metilottanoato.



La 2,4-decadienale formatasi direttamente dall'acido linoleico può maggiormente reagire con l'ossigeno e portare alla formazione di acetaldeide e gliossale (dialdeide).



Rappresentazioni di AG come queste, indicano che l'olio o l'alimento in genere ha subito una "rettifica" o comunque una ossidazione, poiché presentano una configurazione trans e sono coniugati.

FORMAZIONE DI POLIMERI

Se da una parte tendono a formarsi molecole sempre più piccole, dall'altra può avvenire che gli acidi grassi ossidati possano dare reazioni di polimerizzazione e portando alla formazione di macromolecole pluriossigenate. (Queste specie tendono a formarsi in particolar modo durante le fasi di frittura degli alimenti).

Metodi di valutazione del grado di ossidazione di un lipide

Si utilizzano numerosi test idonei a valutare la natura delle specie ossigenate presenti:

- **Indice di perossidi:** è espresso in mg/Kg di lipide ed è l'analisi ufficiale per oli extravergini, tanto maggiore sarà l'indice di perossidi e tanto più ossidato sarà il grasso; si valuta mediante polarografia o per via iodometrica.
- **Test dell'acido tiobarbiturico (TBA test):** ampiamente usato per testare la diversa potenza di un antiossidante in ambito biologico.
- Determinazione dei composti carbonilici totali volatili (mediante distillazione ed analisi GC).
- **Test di Kreis:** test di addizione fra aldeidi e chetoni e substrati aromatici diversi per ottenere un composto colorato dosabile per via spettrofotometrica.

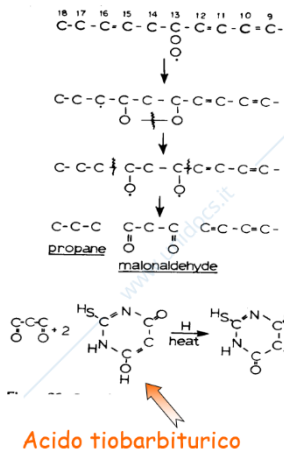
Per capire se un lipide si è ossidato durante il processo di trasformazione, è possibile effettuare delle analisi a monte e delle analisi a valle per identificare l'eventuale variazione. Tali metodi analitici possono essere semplici oppure anche più complessi. Una delle prime analisi che vengono effettuate è quella dell'**indice dei perossidi**: bisogna però fare una certa attenzione quando si valuta questo indice, in quanto le reazioni potrebbero essere andate avanti e quindi fino alla formazione delle molecole più piccole (aldeidi, chetoni

ecc.); bisogna quindi valutare anche questa componente (mentre quella dei perossidi è largamente diminuita). Si va quindi a valutare la reattività delle aldeidi (fortemente più reattive tra le componenti minori) attraverso dei test colorimetrici: la matrice viene posta in presenza dei solventi e dei reagenti e si attende che vengano a formarsi i cosiddetti "addotti" che hanno la caratteristica di essere colorati. Tra questi test si ritrovano: il **test dell'acido tiobarbiturico** (che misura la malonil-dialdeide), il **test di Kreis** (meno specifico, non misura un'aldeide o un chetone in particolare); quindi questi test ci servono per capire se un sistema si è ossidato o meno (l'analisi viene completata attraverso una misurazione spettrofotometrica).

TBA Test

È uno dei test più utilizzati per valutare il grado di ossidazione di un sistema lipidico contenente acidi grassi polinsaturi (Es. acido linolenico).

Si forma un addotto colorato misurabile spettrofotometricamente intorno 530 nm



Qui rappresentato uno dei radicali ossidrilico che si forma dall'acido linoleico; tra i prodotti principali di ossidazione si ritrova la malonil-dialdeide, che può essere misurata attraverso il TBA test. Oltre ad essere molto specifico e semplice, le reazioni sono quantitative. Il principio è il seguente: una molecola di malonil dialdeide si trova a ponte tra due molecole di reattivo, va a formare un composto fortemente colorato che è misurabile spettrofotometricamente a 530 nm (in sostanza si forma un cromoforo, caratterizzato da un'ampia coniugazione tra i doppi legami). Oltre che per i grammi di Iodio che si legano a 100g di lipide, un altro metodo che può essere utilizzato per capire quanto può ossidarsi una molecola di lipide, è quello della misurazione di O₂ che questa è in grado di legare, ed è un metodo che viene utilizzato per la

classificazione degli ANTIOSSIDANTI.

Valutazione della suscettibilità all'ossidazione

Abbiamo visto i metodi che ci permettono di valutare quanto è ossidato un grasso, ma esistono anche analisi che valutano la probabilità che un grasso ha di irrancidire e quindi la suscettibilità all'ossidazione:

- **Valore di Iodio:** quantità di g di I₂ che si legano a 100 g di lipide. Attraverso i metodi di Wijs o di Hanus con ICl o IBr rispettivamente, serve a calcolare il numero dei doppi legami presenti all'interno del trigliceride che è poi strettamente correlato con la capacità di ossidarsi (maggiore è il numero di doppi legami, maggiore è la possibilità di ossidazione). (quando si sente parlare di questo metodo, non significa che lo iodio sia presente nei lipidi, cioè non è un metodo che ci definisce quanto iodio è presente nella matrice). Più è alto il numero di doppi legami, più sarà elevata la quantità di iodio assorbita dalla matrice (la relazione è direttamente proporzionale).
- **Valutazione del consumo di O₂,** da parte di un campione puro di lipide (es. lardo). Si utilizza anche per comparare la diversa potenza degli antiossidanti nel preservare un lipide.

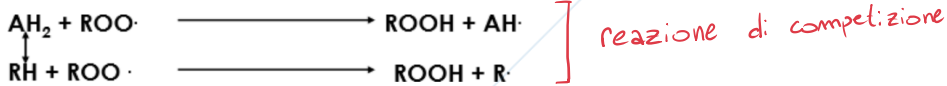
ANTIOSSIDANTI

Gli antiossidanti possono essere di diverso tipo:

- **antiossidanti primari:** si ossidano al posto del substrato lipidico; sono molecole che nella loro struttura chimica presentano doppi legami coniugati in grado di stabilizzare chimicamente il radicale alchilico.
- **antiossidanti sinergici:** potenziano l'azione degli antiossidanti primari. Sono molecole ad azione chelante, cioè capaci di legare le specie metalliche che catalizzano l'ossidazione anche se presenti tracce.

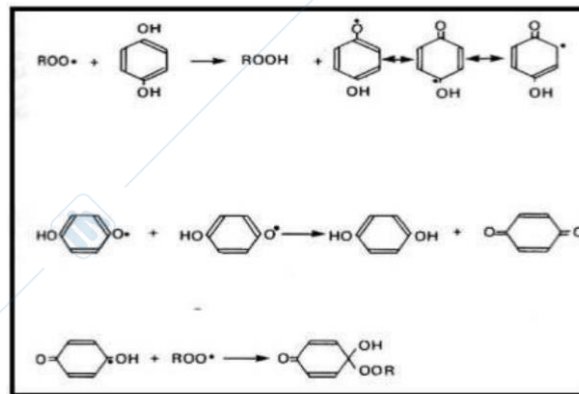
Questi ultimi hanno la capacità di aumentare le possibilità dei primari di agire come antiossidanti, secondo diversi meccanismi: possono ristabilire lo stato ridotto dei primari ossidandosi essi stessi, oppure possono fungere da chelanti (riducono la presenza di ioni metallici, catalizzatori per eccellenza). Gli antiossidanti primari sono molecole di diversa natura che devono possedere delle determinate caratteristiche per funzionare come tali: la caratteristica principale è quella che devono possedere una serie di doppi legami coniugati che sono in grado di stabilizzare la specie radicalica in seguito a degli shift del radicale. Nel caso specifico degli antiossidanti di natura lipidica, una ulteriore caratteristica è che devono essere delle molecole

liposolubili. Inoltre, devono essere maggiormente ossidabili rispetto alla matrice: cioè devono sostituirsi al substrato.



Il meccanismo di azione dell'antiossidante si basa su una reazione che viene definita *reazione di competizione*. Il radicale dell'antiossidante viene delocalizzato in tutta la struttura chimica grazie alla presenza di doppi legami coniugati; quindi, la specie radicalica dell'antiossidante si dice che è termodinamicamente favorita perché richiede un'energia più bassa per la sua formazione. In presenza dell'antiossidante, la prima reazione di ossidazione va ad ossidare l'antiossidante, quindi protegge il substrato. Questo lo protegge però finché l'antiossidante non è tutto ossidato, dopodiché parte l'ossidazione del substrato, per questo motivo si dice che la reazione di autossidazione non può essere bloccata, bensì solo posticipata.

Nella figura in basso è possibile vedere come in entrambi i casi (sia con l'antiossidante AH₂ sia con l'acido grasso RH) si forma alla fine una specie radicalica: la differenza sostanziale è che nel caso in cui questa specie si forma con l'antiossidante, la molecola finale è stabilizzata (grazie alla presenza dei doppi legami coniugati) mentre nell'altro caso no, infatti il substrato funge ancora da molecola ossidante e fa propagare ancora l'ossidazione. (Pertanto, è fondamentale che l'antiossidante sia presente sin dall'inizio per evitare che RH formi il radicale maggiormente reattivo e propaghi la reazione).



Esistono molti antiossidanti di diversa natura, infatti è possibile classificarli in naturali e di sintesi. Quasi tutte le molecole di antiossidante sono caratterizzate dalla presenza di una componente fenolica. Tra gli antiossidanti di sintesi maggiormente utilizzati negli alimenti ritroviamo il BHT ed il BHA: non consentiti in EU ma utilizzati negli USA. Si può notare come queste molecole presentano un anello fenolico e diversi gruppi sostituenti: il BHA è una miscela di due isomeri (2-BHA e 3-BHA) che si differenziano per la posizione del gruppo alchilico C(CH₃)₃ uno in posizione 2 (rispetto all'OH) ed uno in posizione 3. Grazie alla presenza di questi gruppi il BHA ed il BHT acquisiscono una certa lipofilia. Il BHT invece presenta due gruppi C(CH₃)₃ entrambi in posizione ORTO rispetto all'OH. Tra gli antiossidanti naturali abbiamo carotenoidi, vitamina C, tocoferoli.