

# Corso: Chimica delle Trasformazioni Alimentari

Docente: Prof. Marcello Mascini  
[mmascini@unite.it](mailto:mmascini@unite.it)

## **3 Unità didattica (3CFU = 24 ore)**

Le principali classi di composti organici e le loro proprietà nelle trasformazioni alimentari. Chimica delle proteine, carboidrati, acidi grassi, trigliceridi e composti bioattivi nelle trasformazioni alimentari.

# LIPIDI

## Classificazione lipidi

Dal punto di vista nutrizionale

- Lipidi di deposito o trigliceridi (98%)
- Lipidi cellulari : fosfolipidi, glicolipidi e colesterolo con funzioni strutturali

Dal punto di vista chimico

- Lipidi complessi o saponificabili (gliceridi, fosfolipidi, glicolipidi, cere)
- Lipidi semplici o non saponificabili (terpeni, steroidi, prostaglandine)

---

### A. Classification according to “acyl residue” characteristics

---

#### I. Simple lipids (not saponifiable)

---

Free fatty acids, isoprenoid lipids (steroids, carotenoids, monoterpenes), tocopherols

---

II. Acyl lipids (saponifiable)	Constituents
--------------------------------	--------------

---

Mono-, di-, triacyl-glycerols	Fatty acid, glycerol
Phospholipids (phosphatides)	Fatty acid, glycerol or sphingosine, phosphoric acid, organic base
Glycolipids	Fatty acid, glycerol or sphingosine, mono-, di- or oligosaccharide
Diol lipids	Fatty acid, ethane, propane, or butane diol
Waxes	Fatty acid, fatty alcohol
Sterol esters	Fatty acid, sterol

---

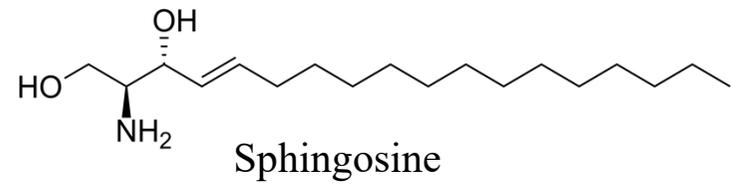
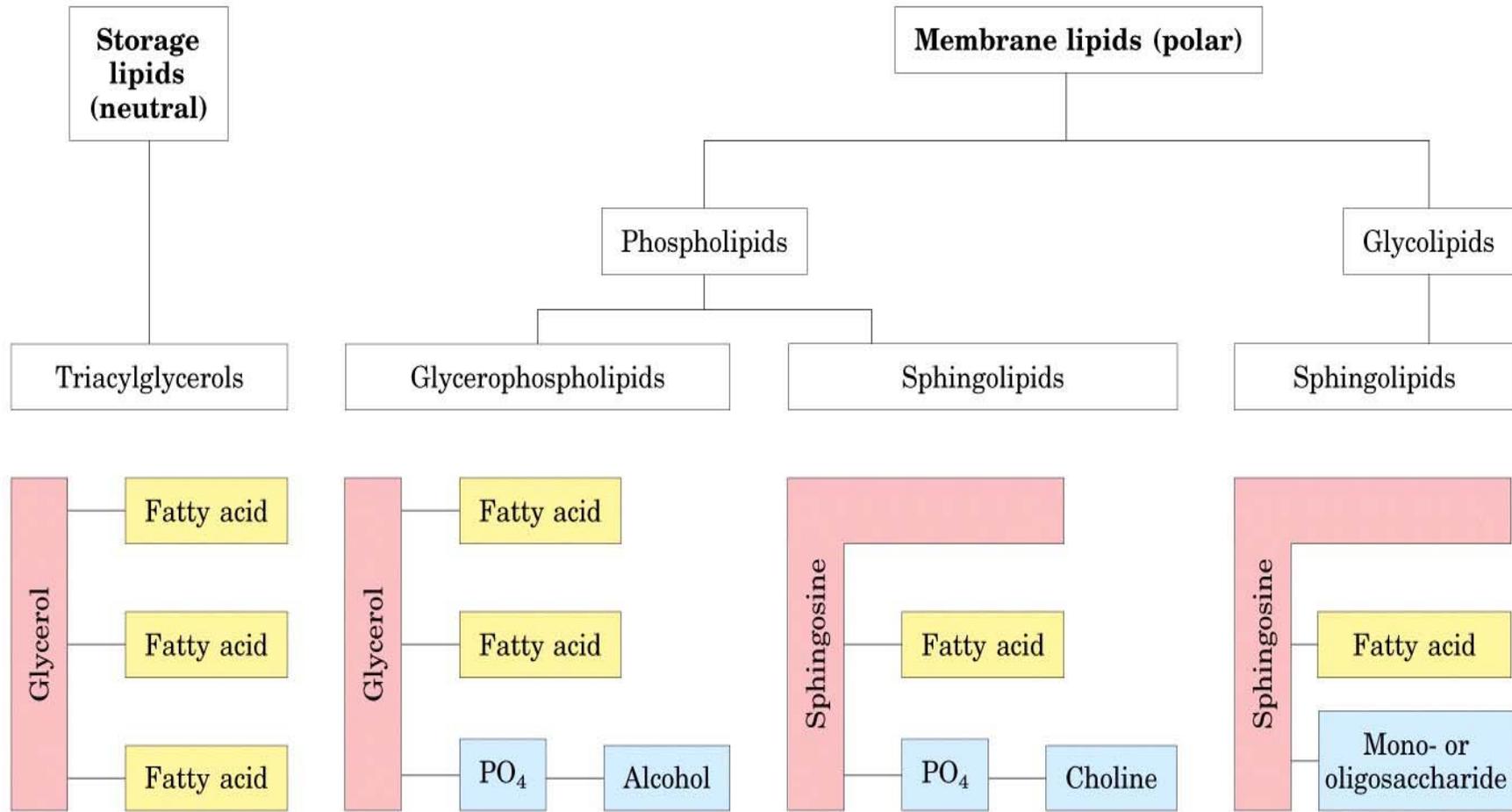
### B. Classification according to the characteristics “neutral–polar”

---

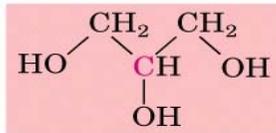
Neutral lipids	Polar (amphiphilic) lipids
Fatty acids (>C <sub>12</sub> )	Glycerophospholipid
Mono-, di-, triacyl-glycerols	Glyceroglycolipid
Sterols, sterol esters	Sphingophospholipid
Carotenoids	Sphingoglycolipid
Waxes	
Tocopherols <sup>a</sup>	

---

<sup>a</sup> Tocopherols and quinone lipids are often considered as “redox lipids”.

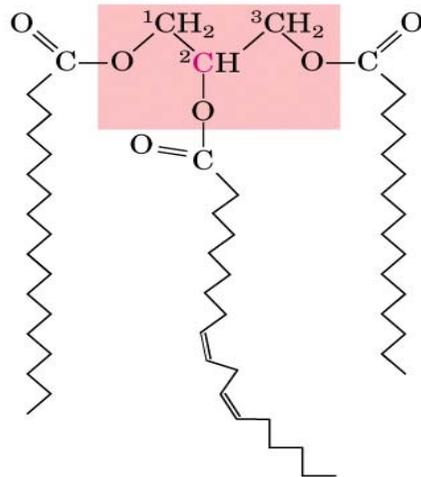
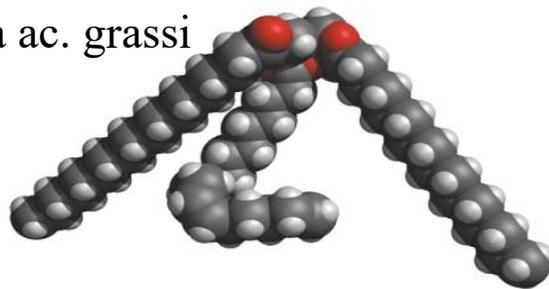


## TRIGLICERIDI saponificabili



Glycerol

Posizione 2 occupata preferenzialmente da ac. grassi insaturi

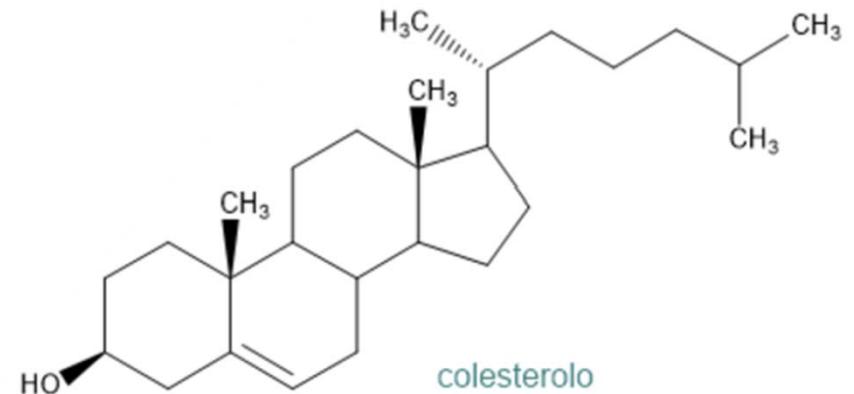


1-Stearoyl, 2-linoleoyl, 3-palmitoyl glycerol, a mixed triacylglycerol

- Grassi = solidi
- Oli = liquidi

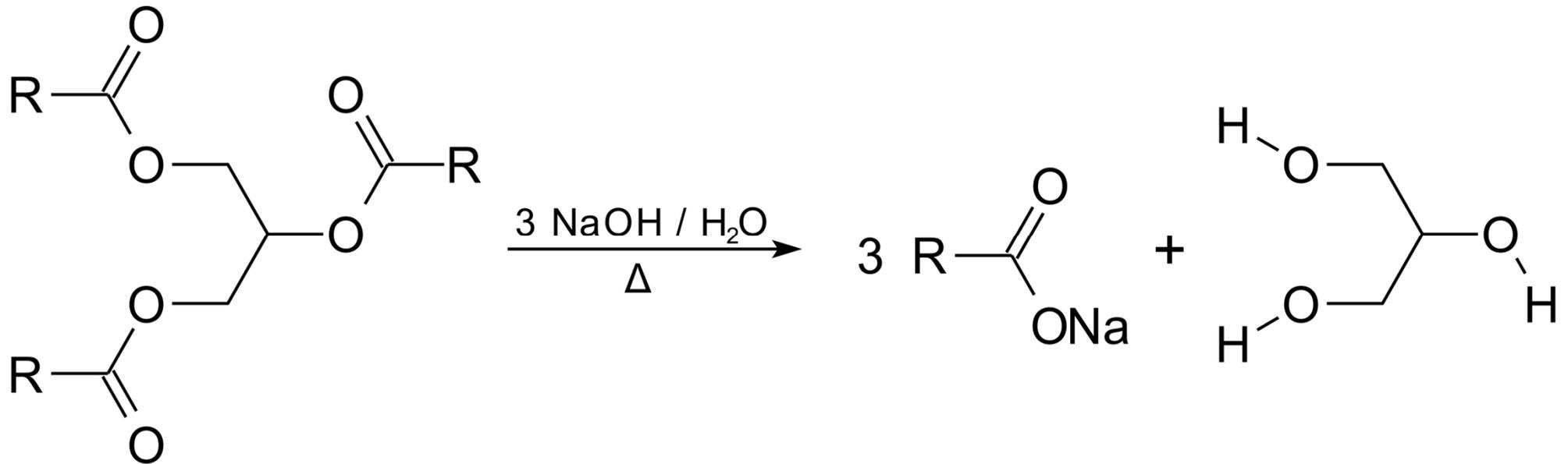
## Lipidi non saponificabili

Gli steroidi sono molecole con struttura ad anello, derivati dall'idrocarburo ciclopentanoperidrofenantrene, di cui il più importante rappresentante è il colesterolo. Esso è un componente delle membrane cellulari ed è precursore degli ormoni steroidei, come il testosterone, gli estrogeni e il progesterone, della vitamina D e dei sali biliari.

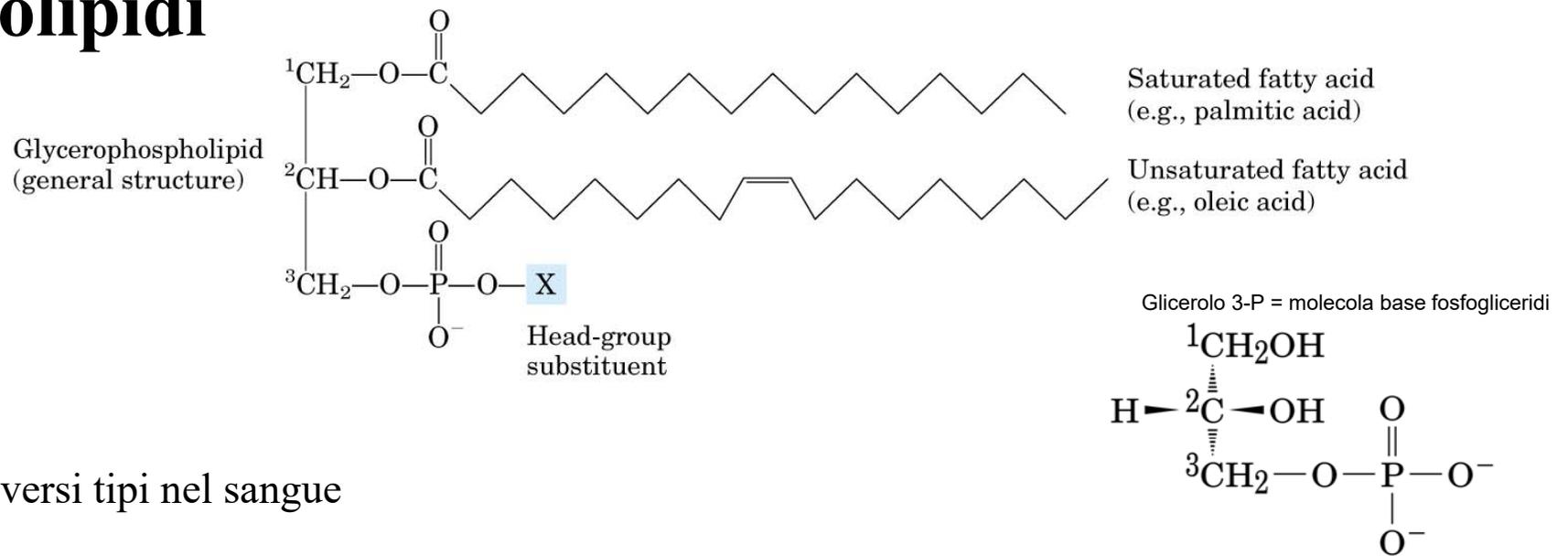


colesterolo

I **lipidi saponificabili** contengono al loro interno una funzione esterea e possono subire il processo di saponificazione. Appartengono questa categoria i gliceridi, i fosfolipidi e le cere.



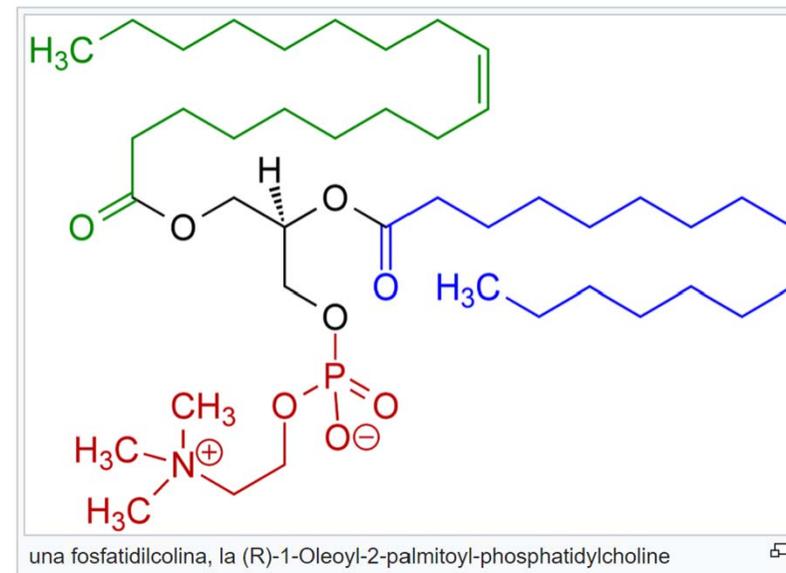
# glicerofosfolipidi



X= colina + di 60 diversi tipi nel sangue (lecitine)

**Lecitine** presenti in tuorlo d'uovo, germe di grano, semi di soia e come additivi emulsionanti ed antiossidanti utili:

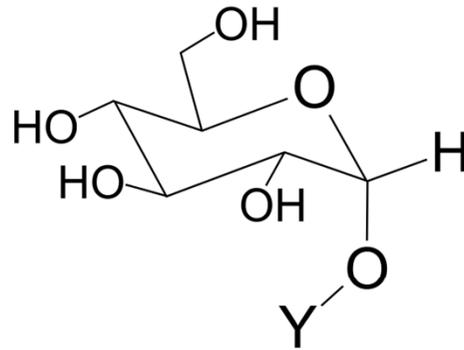
- Esterificano il colesterolo nelle arterie con l'enzima LCAT attraverso le HDL
- Prevengono stenosi epatica
- Aumentano colina e acetilcolina nel sangue e cervello



# Glicolipidi

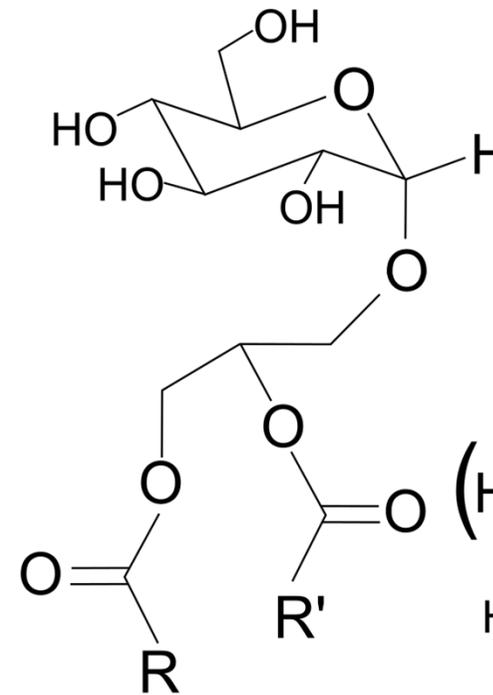
Presenti nelle piante  
e nelle cellule  
nervose dei  
vertebrati

Glycolipids

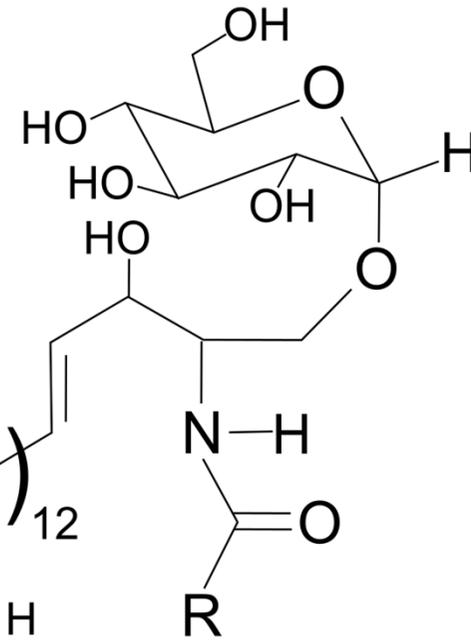


Y = Lipid

Glycero-  
Glycolipids

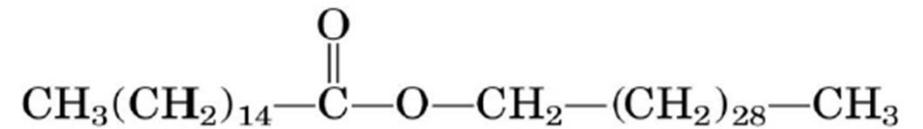


Sphingo-  
Glycolipids



## CERE

esteri di acidi grassi (C8-C36) con  
alcoli a lunga catena (C18-C36)

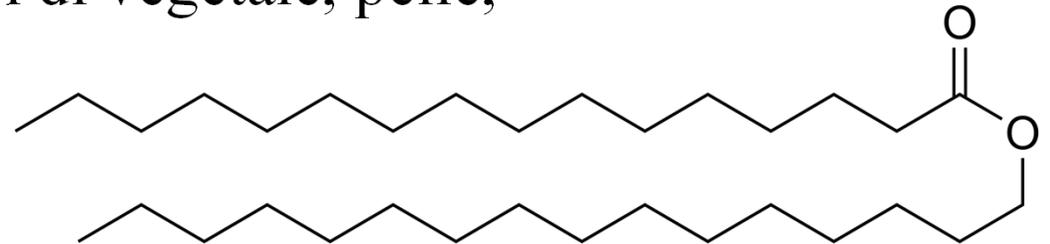


**palmitato di miricile**

Possono provenire da:

- vegetali (cere carnauba e cera montana)
- animali (cera d'api, lanolina, spermaceti)

Sono costituenti degli strati protettivi di vegetale, pelle,  
peli e scheletro di insetti.



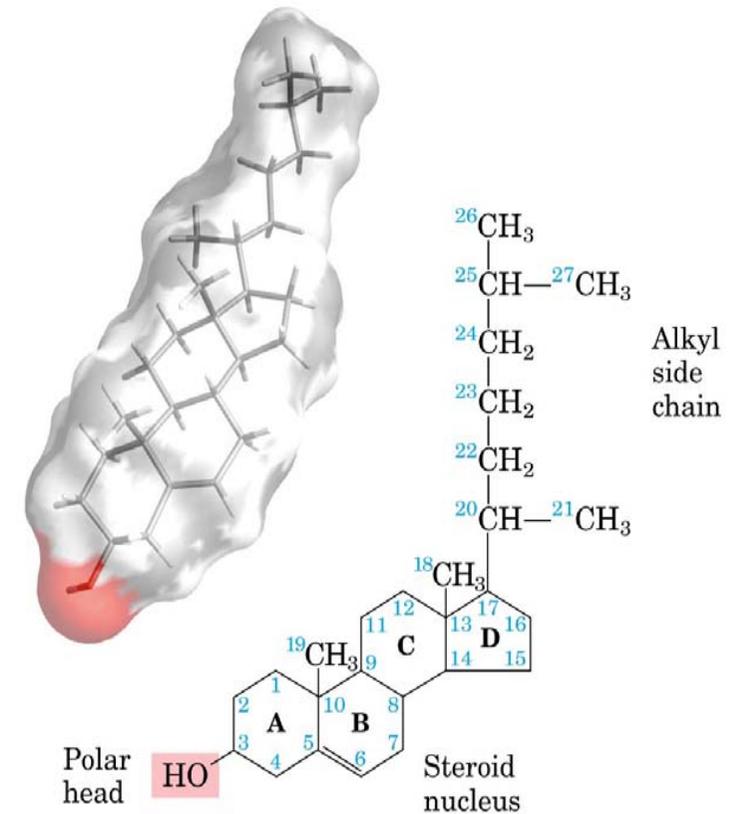
**Hexadecyl hexadecanoate**

**Colesterolo** costituente che conferisce rigidità alle membrane biologiche, precursore di ormoni steroidei di acidi biliari.

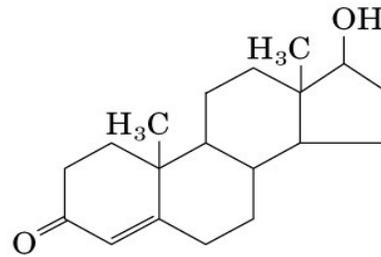
Di origine

- Esogena (quota della dieta < 300mg/d)
- Endogena (biosintesi inversamente proporzionale a quello introdotto con la dieta)

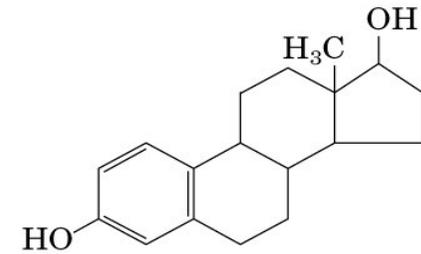
Quando in eccesso è esterificato da ac. grassi insaturi o saturi, e questi ultimi poco solubili si depositano nelle arterie (arteriosclerosi)



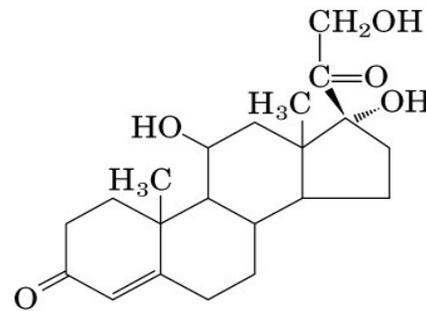
**IL colesterolo** è il precursore nella biosintesi della maggior parte degli steroidi.



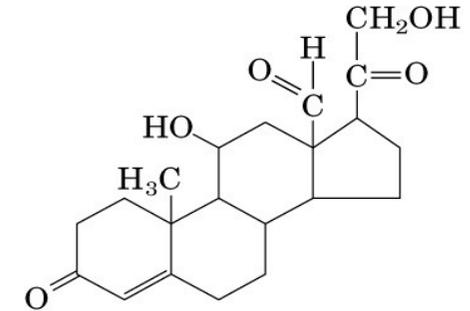
Testosterone



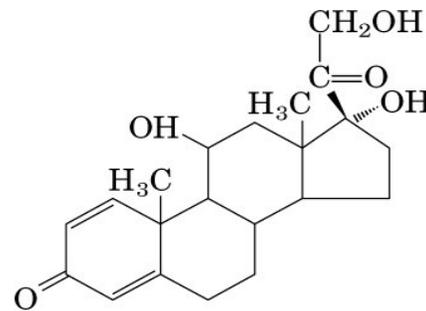
Estradiol



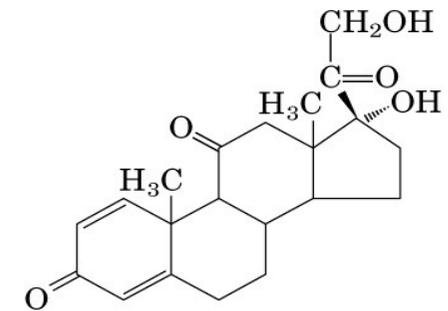
Cortisol



Aldosterone



Prednisolone



Prednisone

**Table 3.49.** Cholesterol content of some food

Food	Amount (mg/100 g)
Calf brain	2000
Egg yolk <sup>a</sup>	1010
Pork kidney	410
Pork liver	340
Butter	215–330
Pork meat, lean	70
Beef, lean	60
Fish (Halibut; <i>Hypoglossus vulgaris</i> )	50

<sup>a</sup> Egg white is devoid of cholesterol.

**Table 3.52.** Average sterol composition of plant oils<sup>a</sup>

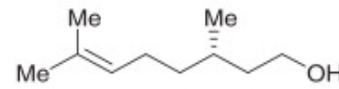
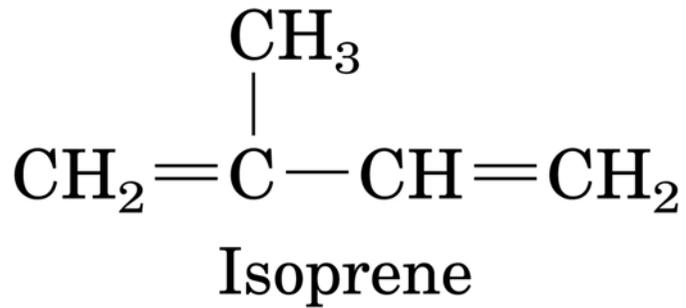
Component	Sun- flower	Peanut	Soya	Cotton- seed	Corn	Olive	Palm
Cholesterol	0.5	6.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Brassicasterol	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Campesterol	242	278	563	276	2655	19	88
Stigmasterol	236	145	564	17	499	0.5	42
$\beta$ -Sitosterol	1961	1145	1317	3348	9187	732	252
$\Delta^5$ -Avenasterol	163	253	46	85	682	78	0.5
$\Delta^7$ -Stigmasterol	298	0.5	92	0.5	96	0.5	51
$\Delta^7$ -Avenasterol	99	34	63	18	102	30	0.5
24-Methylene- cycloartenol	204	0.5	53	0.5	425	580	0.5

<sup>a</sup> Values in mg/kg.

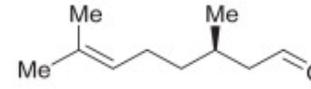
**Terpeni** derivanti dalla condensazione di più unità isopreniche

Possono avere struttura lineare, ciclica o mista lineare e ciclica. Quando i terpeni sono modificati con gruppi funzionali vengono chiamati terpenoidi.

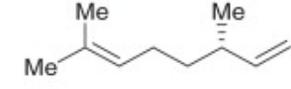
Sono terpeni il geraniolo, il mentolo, il mircene, la canfora, il limonene, l'isoprenolo, il fitoene e lo squalene



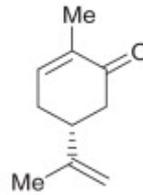
**I**  
(S)-(-)-Citronellol



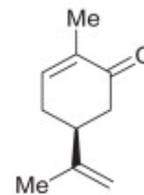
**II**  
(R)-(+)-Citronellal



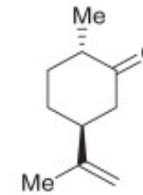
**III**  
(S)-Citronellene



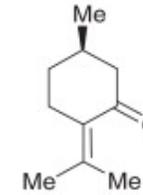
**IV**  
(R)-(-)-Carvone



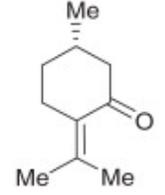
**V**  
(S)-(+)-Carvone



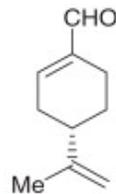
**VI**  
(-)-Dihydro-carvone



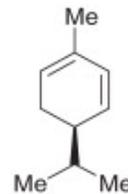
**VII**  
(S)-(+)-Pulegone



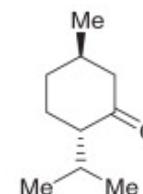
**VIII**  
(R)-(-)-Pulegone



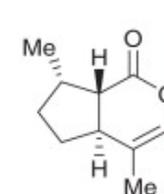
**IX**  
(-)-Perillaldehyde



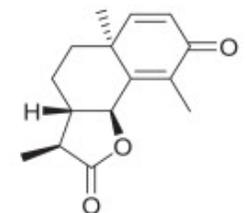
**X**  
 $\alpha$ -Phellandrene



**XI**  
(-)-Menthone



**XII**  
Nepetalactone



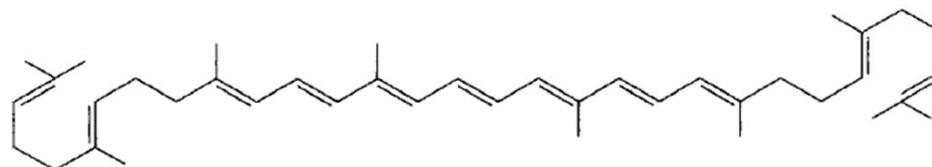
**XIII**  
Santonin

# I CAROTENOIDI sono TETRATERPINOIDI

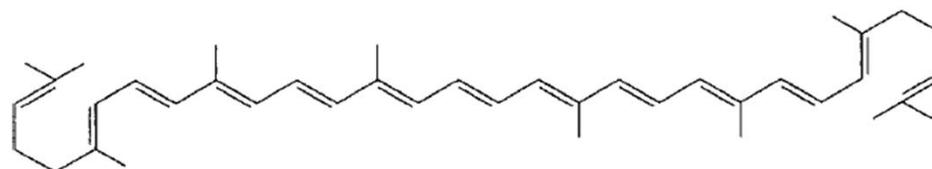
**Table 3.55.** Carotenoids in various food

Food	Concentration (ppm) <sup>a</sup>	Food	Concentration (ppm) <sup>a</sup>
Carrots	54	Peaches	27
Spinach	26–76	Apples	0.9–5.4
Tomatoes	51	Peas	3–7
Apricots	35	Lemons	2–3

<sup>a</sup> On dry weight basis.



ξ-Carotene (7,8,7',8'-tetrahydro-ψ,ψ-carotene) (III)



Lycopene (ψ,ψ-carotene) (IV)

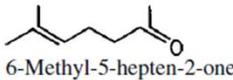
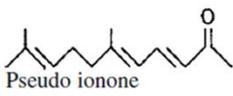
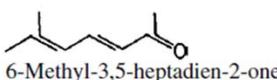
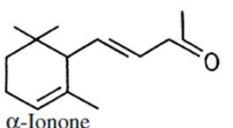
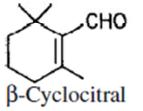
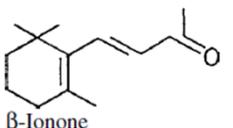
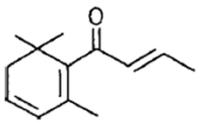
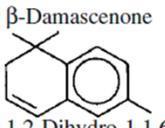
**Table 3.56.** Carotenes (ppm) in some tomato cultivars

Cultivar	Phytoene (I)	Phytofluene (II)	β-Carotene (VII)	ξ-Carotene (III)	γ-Carotene (V)	Lycopene (IV)
Campbell	24.4	2.1	1.4	0	1.1	43.8
Ace Yellow	10.0	0.2	trace	0	0	0
High Beta	32.5	1.7	35.6	0	0	0
Jubilee	68.6	9.1	0	12.1	4.3	5.1

**Table 3.57.** Major carotenoid components in orange juice

Carotenoid	As percent of total carotenoids
Phytoene (I)	13
ξ-Carotene (III)	5.4
Cryptoxanthin (3-Hydroxy-β-carotene)	5.3
Antheraxanthin (5,6-Epoxyzeaxanthin)	5.8
Mutatoxanthin (XVI)	6.2
Violaxanthin (XIII)	7.4
Luteoxanthin (XIV)	17.0
Auroxanthin (XV)	12.0

**Table 3.59.** Aroma compounds formed in oxidative degradation of carotenoids

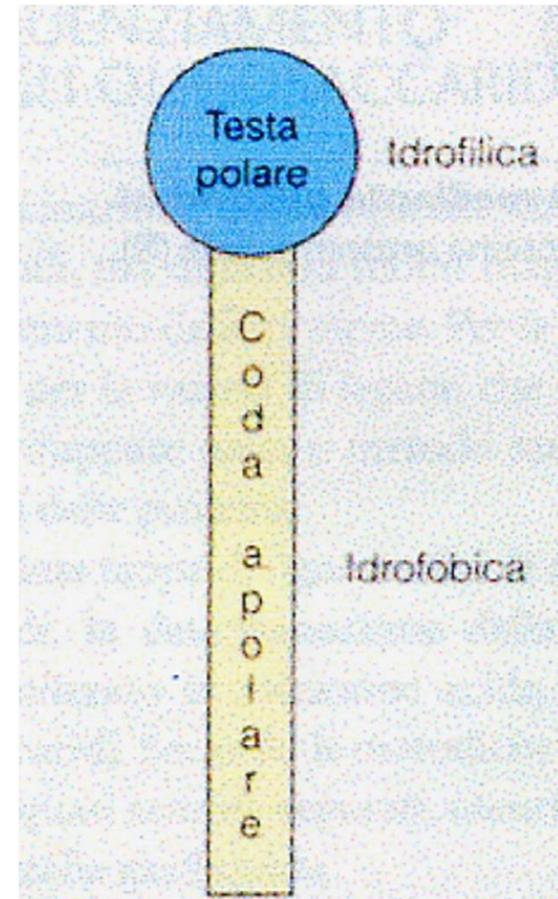
Precursor <sup>a</sup>	Aroma compound	Odor threshold (μ/1, water)	Occurrence
Lycopene (I)	 6-Methyl-5-hepten-2-one	50	Tomato
	 Pseudo ionone	800	Tomato
Dehydrolycopene	 6-Methyl-3,5-heptadien-2-one	380	Tomato
α-Carotene (VI)	 α-Ionone	R(+): 0.5–5 S(–): 20–40	Raspberry, black tea carrots, vanilla
β-Carotene (VII)	 β-Cyclocitral	5	Tomato
	 β-Ionone	0.007	Tomato, raspberry, blackberry, passion fruit, black tea
Neoxanthin (XX)	 β-Damascenone	0.002	Tomato, coffee, black tea, wine, beer, honey, apple
	 1,2-Dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene	2	Wine, peach, strawberry

<sup>a</sup> Roman numerals refer to the chemical structures presented in 3.8.4.1.

# LA STRUTTURA MOLECOLARE E LE PROPRIETÀ DEGLI ACIDI GRASSI

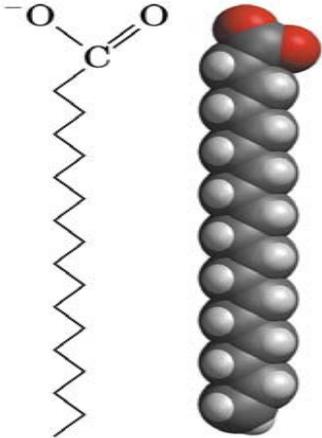
Sono molecole anfipatiche, costituite da una testa idrofilica polare e da una coda idrofobica apolare, essi hanno forte tendenza ad associarsi mediante interazioni non covalenti, in ambiente acquoso; questi legami coinvolgono le code apolari (interazioni di van der Waals)

La testa polare è costituita da gruppi idrofilici  $-\text{COOH}$  ed ha una forte tendenza ad interagire con l'acqua formando legami idrogeno. La coda apolare è costituita da un gruppo alchilico idrofobico del tipo  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n$ . All'aumentare della lunghezza della catena idrocarboniosa, diminuisce il contributo relativo del gruppo funzionale alle proprietà fisiche della molecola e minore è la solubilità in acqua del composto.



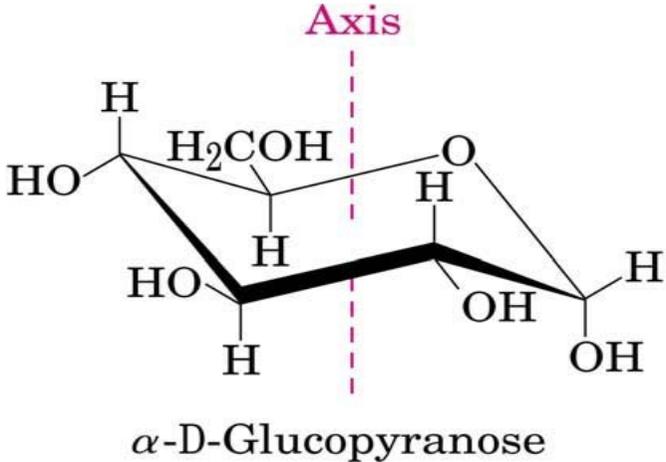
**trigliceridi** sono la forma molecolare più efficace di accumulo di energia, in generale, **meno ossigeno** è presente in una molecola, **maggiore** è il suo **contenuto in energia**,

Carboxyl group



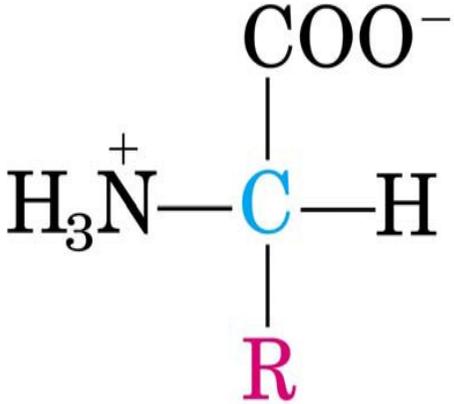
Hydrocarbon chain

(a)



$\alpha$ -D-Glucopyranose

(b)



Acidi grassi= acidi carbossilici a lunga catena apolare da C-12 saturi (solidi) o insaturi (liquidi), a numero pari di C.

La temperatura di fusione aumenta con l'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica e diminuisce con il crescere del suo grado di insaturazione.

table 11-1

Carbon skeleton	Structure*	Systematic name <sup>†</sup>	Common name (derivation)	Melting point (°C)	Solubility at 30 °C (mg/g solvent)	
					Water	Benzene
12:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	<i>n</i> -Dodecanoic acid	Lauric acid (Latin <i>laurus</i> , "laurel plant")	44.2	0.063	2,600
14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	<i>n</i> -Tetradecanoic acid	Myristic acid (Latin <i>Myristica</i> , nutmeg genus)	53.9	0.024	874
16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	Palmitic acid (Latin <i>palma</i> , "palm tree")	63.1	0.0083	348
18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	<i>n</i> -Octadecanoic acid	Stearic acid (Greek <i>stear</i> , "hard fat")	69.6	0.0034	124
20:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	<i>n</i> -Eicosanoic acid	Arachidic acid (Latin <i>Arachis</i> , legume genus)	76.5		
24:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH	<i>n</i> -Tetracosanoic acid	Lignoceric acid (Latin <i>lignum</i> , "wood" + <i>cera</i> , "wax")	86.0		
16:1(Δ <sup>9</sup> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	<i>cis</i> -9-Hexadecenoic acid	Palmitoleic acid	-0.5		
18:1(Δ <sup>9</sup> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	<i>cis</i> -9-Octadecenoic acid	Oleic acid (Latin <i>oleum</i> , "oil")	13.4		
18:2(Δ <sup>9,12</sup> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-Octadecadienoic acid	Linoleic acid (Greek <i>linon</i> , "flax")	-5		
18:3(Δ <sup>9,12,15</sup> )	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic acid	α-Linolenic acid	-11		
20:4(Δ <sup>5,8,11,14</sup> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-Icosatetraenoic acid	Arachidonic acid	-49.5		

\*All acids are shown in their nonionized form. At pH 7, all free fatty acids have an ionized carboxylate. Note that numbering of carbon atoms begins at the carboxyl carbon.

<sup>†</sup>The prefix *n*- indicates the "normal" unbranched structure. For instance, "dodecanoic" simply indicates 12 carbon atoms, which could be arranged in a variety of branched forms; "*n*-dodecanoic" specifies the linear, unbranched form. For unsaturated fatty acids, the configuration of each double bond is indicated; in biological fatty acids the configuration is almost always *cis*.

## Acidi grassi e loro sali = MOLECOLE ANFIPATICHE

Acidi carbossilici, per lo più a NUMERO PARI di atomi di C (più abbondanti C16 - C20)

Formula generale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$

forma sintetica R-COOH

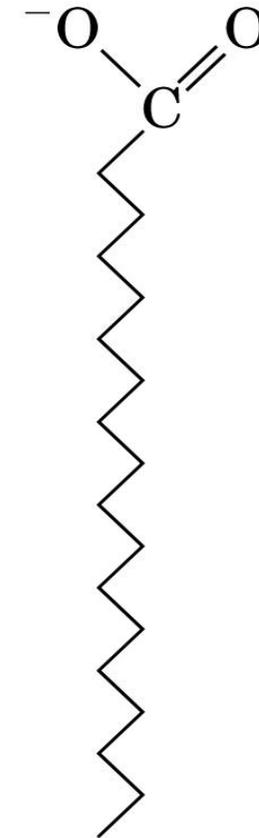
A pH fisiologico si trovano nella forma ionizzata R-COO<sup>-</sup>  
acido debole - **pK<sub>a</sub> = 4.5**

**pK<sub>a</sub> = pH -----> [COOH] = [COO<sup>-</sup>]**

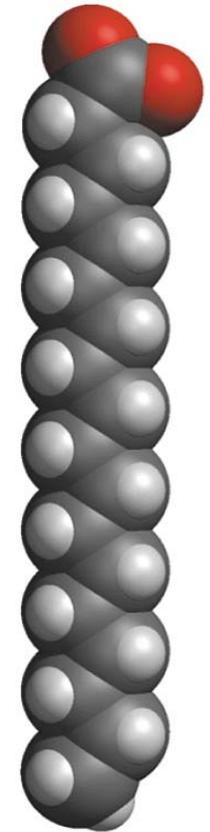
**pK<sub>a</sub> > pH -----> [COOH]**

**pK<sub>a</sub> < pH -----> [COO<sup>-</sup>]**

Carboxyl group



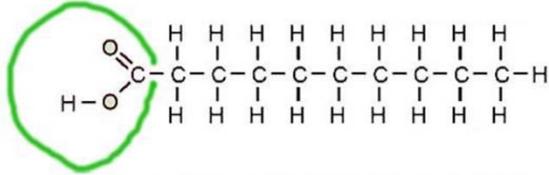
Hydrocarbon chain



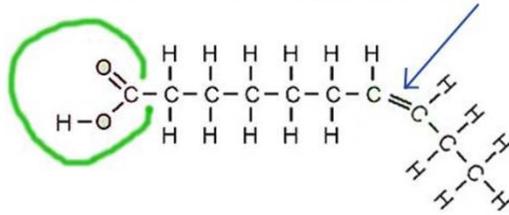
(a)

### ACIDO GRASSO SATURO

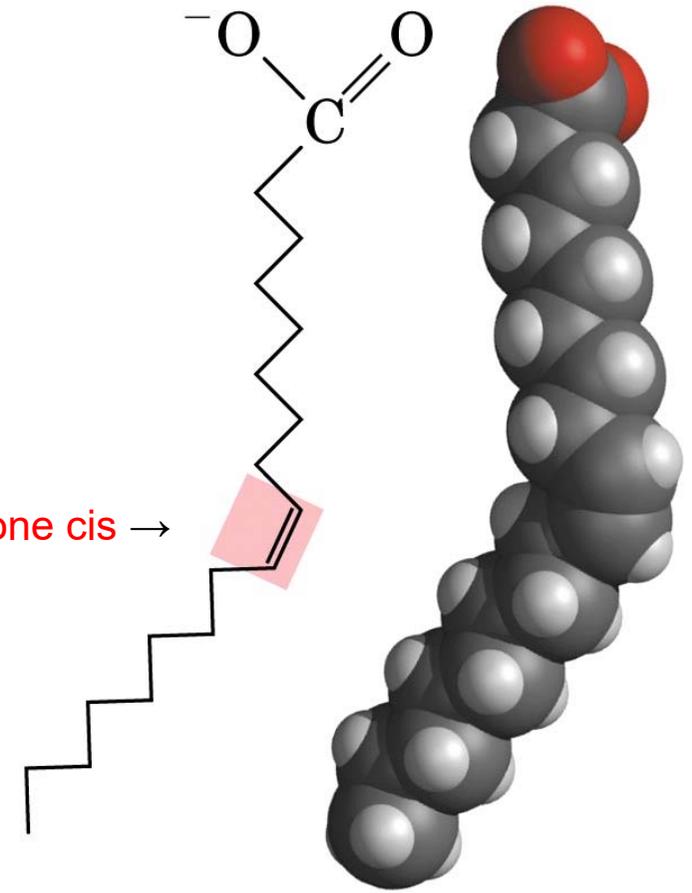
Gruppo carbossilico



### ACIDO GRASSO INSATURO



Insaturazione cis →



(b)

## GLI ACIDI GRASSI SONO CLASSIFICATI IN BASE ALLA STRUTTURA DELLA CATENA IDROCARBURICA

**SATURI** - senza doppi legami

*catena satura in H, completamente ridotta*

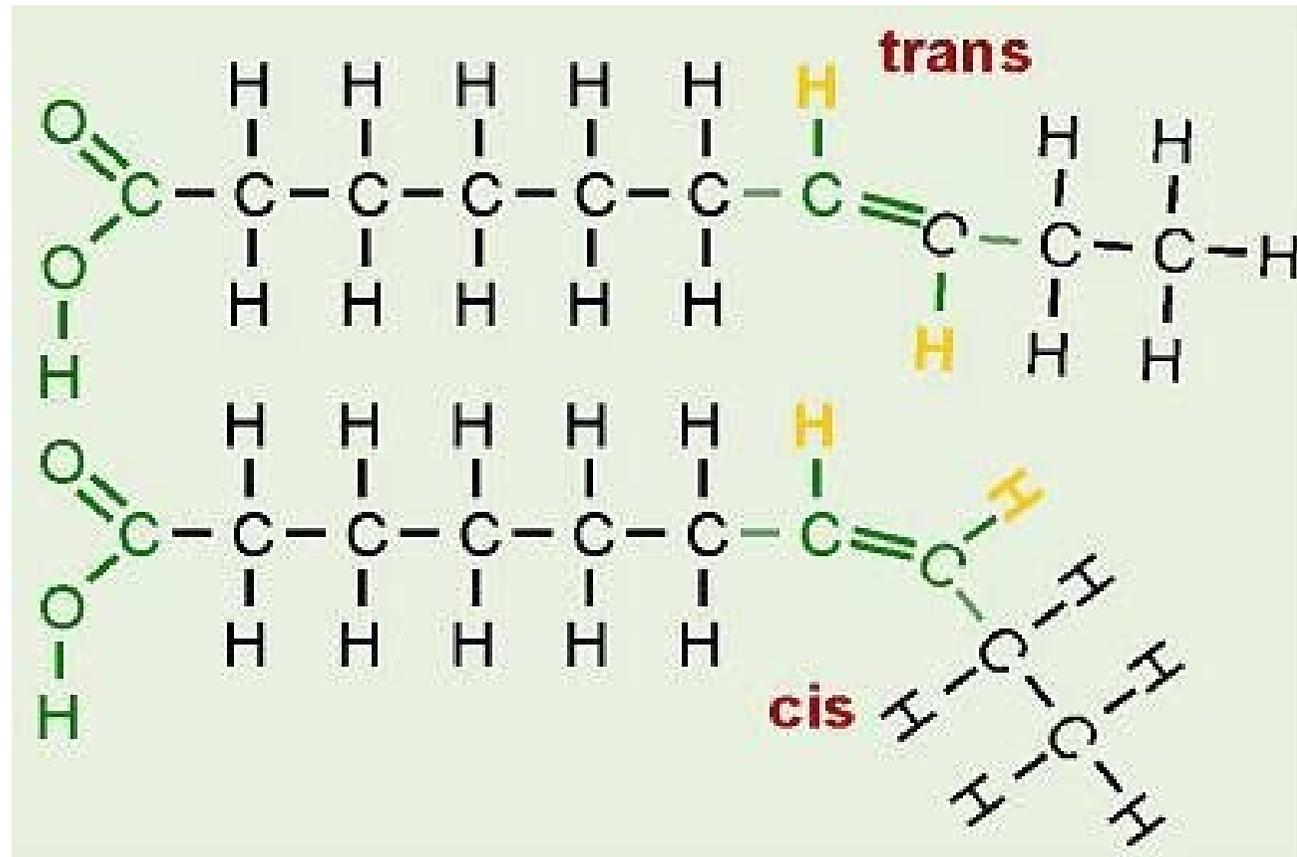
**MONOINSATURI** - un doppio legame

**POLINSATURI** - almeno due doppi legami

**I doppi legami sono in genere nella forma stereoisomera cis**

TIPI DI ACIDI INSATURI (in base alla struttura del doppio legame)	
	Cis (forma piegata)
	Trans (forma dritta)

## Differenza tra acidi grassi CIS e TRANS



## NOMENCLATURA

1. Lunghezza catena
2. Presenza doppi legami
3. Posizione doppi legami

Es. ac. oleico 18C:1 $\Delta^9$   
ac linoleico 18C:2 $\Delta^9$

Numerazione dal C metile (CH<sub>3</sub>) terminale

Serie omega 3 o serie dell'acido linolenico e derivati

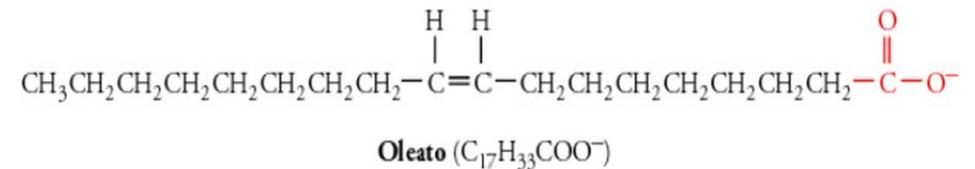
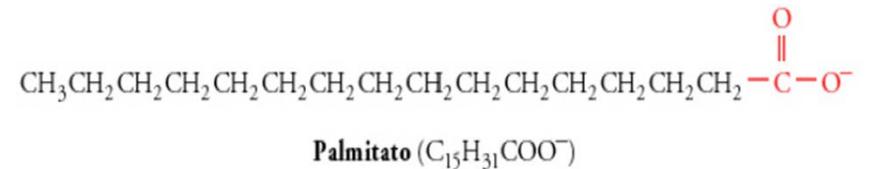
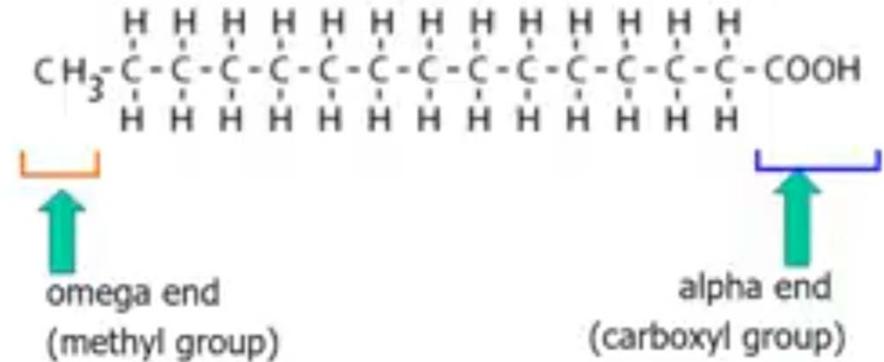
Acidi grassi essenziali (AGE o EFA)

Acidi grassi con doppio legame 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

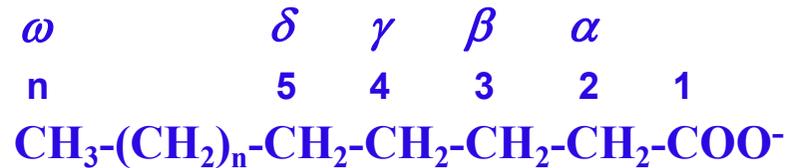
### • Methyl group – Carbons – Carboxyl Group



# Numerazione degli atomi di C

**-con i numeri:** inizio dal C  
carbossilico (metile terminale n)

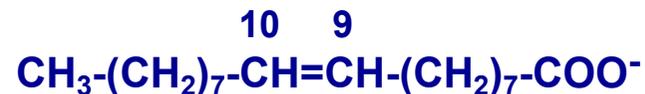
**-con le lettere dell'alfabeto greco:**  
Inizio dall'atomo di C vicino al  
gruppo carbossilico (metile  
terminale *Omega*)



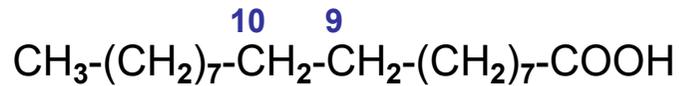
**acido grasso:** identificato da due numeri che indicano il numero di atomi di carbonio ed il numero dei doppi legami, separati dal simbolo :

posizione doppio legame: indicata con  
il simbolo  $\Delta$  (delta maiuscolo) seguito  
dai numeri soprascritti

c corrisponde a cis; t = trans

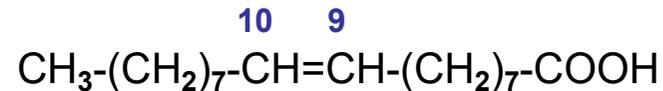


**C18:1c $\Delta$ <sup>9</sup>**



acido stearico (18:0) **Burro, lardo,**

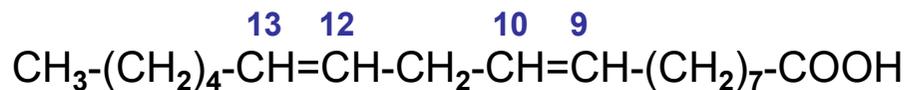
**olio di palma,** nel fegato viene convertito in ac. oleico



acido oleico (18:1cis $\Delta^9$ ) (serie n-9)

**olio d'oliva**

**acido grasso essenziale:** alimenti di origine vegetale, soia, girasole

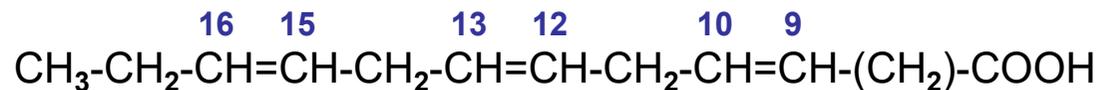


**acido linoleico**

18:2cis $\Delta^{9,12}$

**n-6 ( $\omega$  6)**

**acido grasso essenziale:** alimenti di origine vegetale, germe di grano, noci



**acido  $\alpha$ -linolenico**

(18:3cis $\Delta^{9,12,15}$ )

**n-3 ( $\omega$  3)**

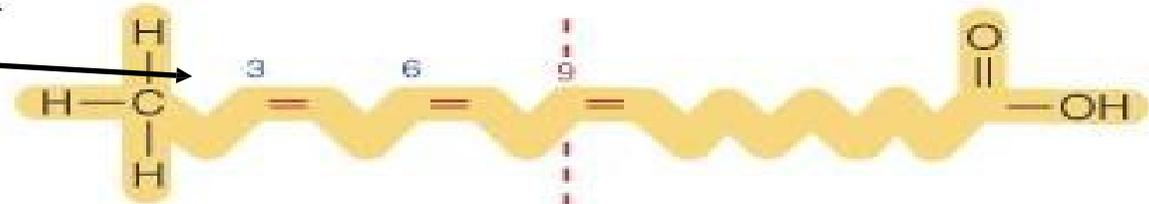
Numerazione classica: posizione del doppio legame a partire dal carbossile

più comune: posizione del primo doppio legame a partire dal metile terminale (**n-** oppure  **$\omega$** )

Your body cannot form  
C=C double bonds  
**before** the 9th carbon

Your body can form  
C=C double bonds  
**after** the 9th carbon

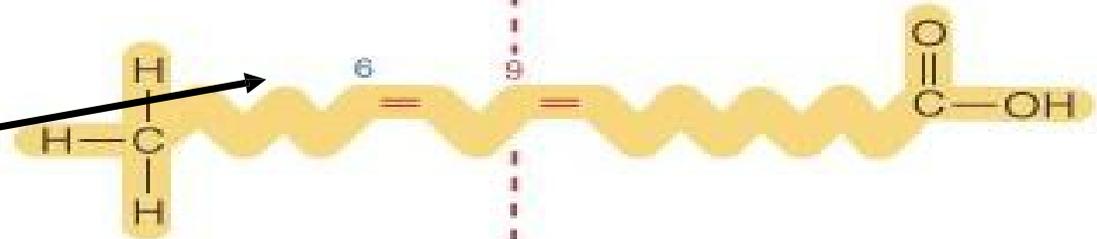
**Omega-3**



Linolenic acid

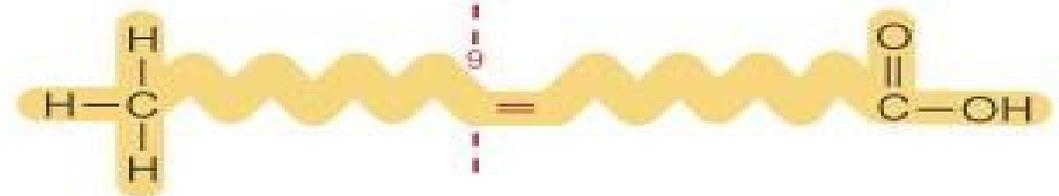
Fatty acids with double  
bonds before  
the 9th carbon are  
**ESSENTIAL**

**Omega-6**



Linoleic acid

Fatty acids with no  
double bonds before  
the 9th carbon are  
**NONESSENTIAL**



Oleic acid

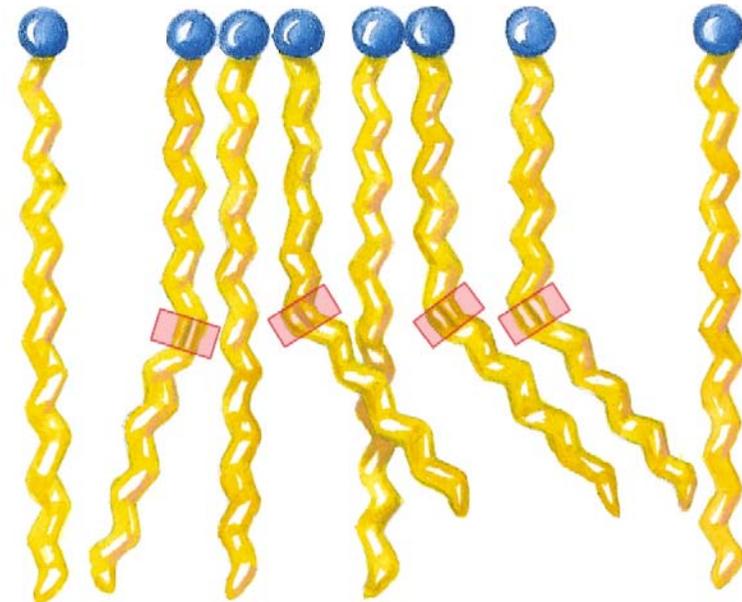
Acidi grassi saturi possono impacchettarsi strettamente  
→ p.f. più alti, consistenza  
cerosa



Saturated  
fatty acids

(c)

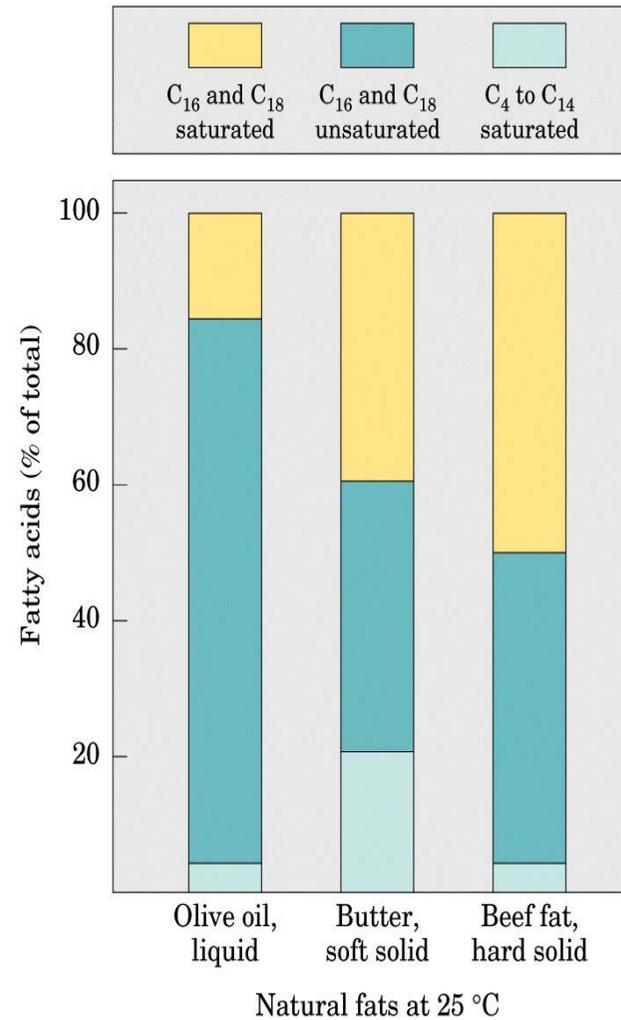
Acidi grassi insaturi non  
possono impacchettarsi come  
i saturi → p.f. Più bassi



Mixture of saturated and  
unsaturated fatty acids

(d)

La composizione in acidi grassi  
dei lipidi presenti in:  
**olio di oliva,**  
**burro, grasso**  
**di bue**



## ACIDI GRASSI SATURI più comuni

### **Corta catena (C4:0-C6:0)**

acido butirrico  
acido esanoico

Grassi del latte  
vaccino e derivati



### **Media catena (C8:0-C14:0)**

acido laurico (C12:0)  
acido miristico (C14:0)

Oli tropicali (cocco, palma)  
(*termine industriale: oli vegetali*)

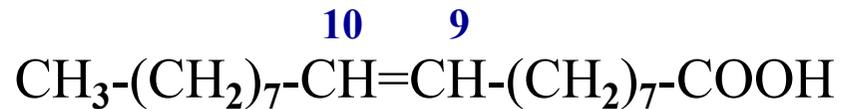


### **Lunga catena $\geq$ C16**

**acido palmitico (C16:0)**  
**acido stearico (C18:0)**

nei grassi animali e  
vegetali  
burro di cacao

## ACIDI GRASSI MONOINSATURI



**acido oleico**

acido cis-9-ottadecenoico (18:1c $\Delta^9$ )

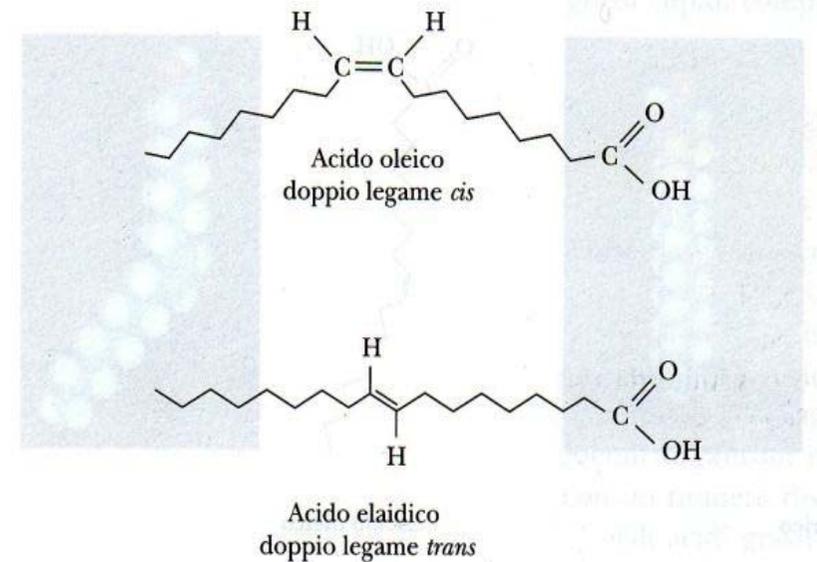
**il più abbondante acido grasso presente sia nei grassi animali che vegetali.**



**Tipico dell'olio di oliva di cui costituisce l'80% degli acidi grassi**

### ISOMERIA CIS

**Il legame cis, a differenza del legame trans, genera un angolo rigido nella catena idrocarburica**



## Principali acidi grassi monoinsaturi e loro distribuzione in natura

Numero Atomi di C	Denominaz. Comune	Denominaz. IUPAC	Notazione abbreviata	Fonti in natura
10	Caproleico	cis-9-decanoico	C10:1	Latte
14	Miristoleico	cis-9-tetradecenoico	C14:1	Latte
16	Palmitoleico	cis-9-esadecenoico	C16:1	Tutti i grassi animali e vegetali
18	Oleico	cis-9-octadecenoico	C18:1 $\Delta$ 9	Tutti gli oli ed i grassi, olio di oliva (59-83%), oli di semi (40-70%)
18	Vaccenico	trans-11-octadecenoico	C18:1 $\Delta$ 11	Latte
18	Vaccenico	cis-11-octadecenoico	C18:1 $\Delta$ 11	Olio di Pesce
20	Gadoleico	cis-9-eicosenoico	C20:1 $\Delta$ 9	Olio di Pesce
22	Cetoleico	cis-11-docosenoico	C22:1 $\Delta$ 11	Olio di Pesce
22	Erucico	cis-13-docosenoico	C22:1 $\Delta$ 13	Olio di Cruciferae

## ACIDI GRASSI POLINSATURI

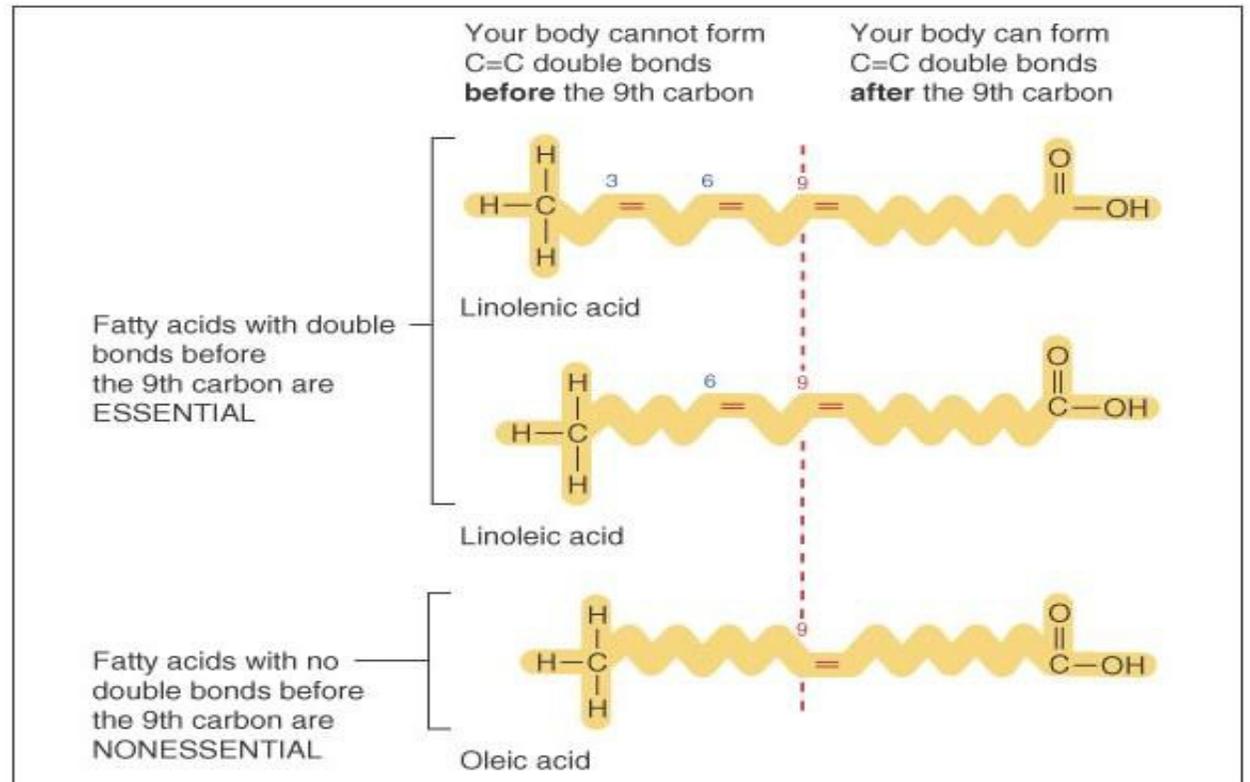
Acido linoleico ed acido  $\alpha$ -linolenico sono acidi grassi essenziali

Sono definiti essenziali (AGE) perché da questi l'uomo sintetizza tutti gli altri polinsaturi disponendo di enzimi come l'elongasi e la desaturasi che permettono l'allungamento della catena carboniosa e la loro deidrogenazione.

*Sono i precursori degli acidi polinsaturi a lunga catena rispettivamente*

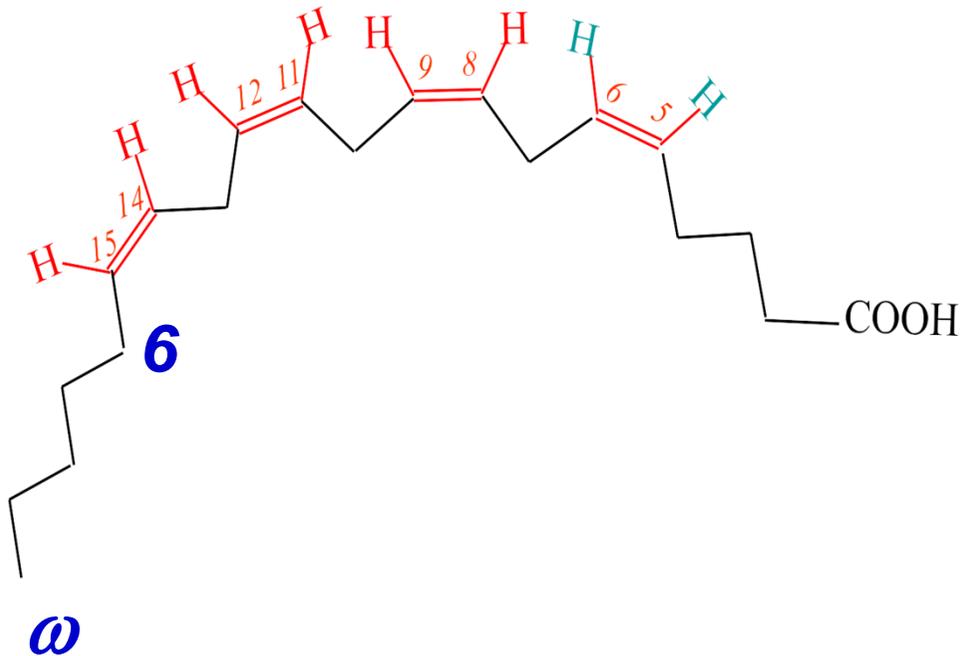
della serie n-6 ( $\omega$ 6) (linoleico)

della serie n-3 ( $\omega$ 3) (linolenico)



# acido arachidonico (20:4, $\omega$ -6)

acido *tutto cis*- $\Delta$  5,9,12,15-eicosatetraenoico



- **Acido arachidonico**  
l'acido arachidonico è ampiamente diffuso in natura e può essere assunto attraverso gli alimenti - in particolare quelli animali (uova, pesce e carne) - o sintetizzato dall'organismo a partire dall'acido linoleico.
- l'acido arachidonico è considerato un grasso semiessenziale,
- L'acido arachidonico è presente in buone quantità anche nel latte materno (più del doppio rispetto a quello vaccino).

## Principali acidi grassi poliinsaturi e loro distribuzione in natura

Numero di Atomi di C	Denominaz. Comune	Denominazione IUPAC	Notazione e abbreviata	Fonti in natura
18	Linoleico	Cis,cis-9,12-Octadecadienoico	C18:2	Oli vegetali, (oli di semi di girasole, mais ecc)
18	Linolenico	Cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoico	C18:3	Oli vegetali, (oli di semi di soia, colza ecc)
18	$\gamma$ -Linolenico	Cis,cis,cis,6-9,12,-octadecaesaenoico	C18:3	Oli di pesce, olio di semi di Borrago officinalis
18		octadecatetraenoico	C18:4	Oli di pesce
20		Cis,cis-13,16-eicosadienoico	C20:2	Oli di pesce, olio di semi di colza
20	Diomo- $\gamma$ -Linolenico	Cis,cis-cis- " $\omega$ 6" 8,11-14-eicosatrienoico	C20:3	vegetali
20	Arachidonico	Cis,cis,cis,cis-5,8,11,14-eicosatetraenoico " $\omega$ 6"	C20:4	Oli di pesce
20	Eicosapentaenoic acid	Cis cis,cis,cis-5,8,11,14-17 eicosapentaenoico " $\omega$ 3"	C20:3	Oli di pesce

• SATURI



POCO REATTIVI

INSATURI



MOLTO REATTIVI

OLIO



OLIO D'OLIVA

OLIO DI SEMI



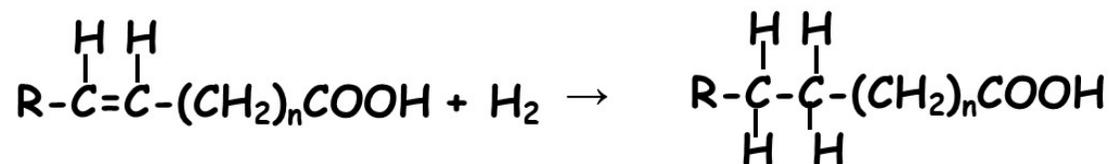
RICCO DI MONOINSATURI

RICCHI DI POLIINSATURI omega 6

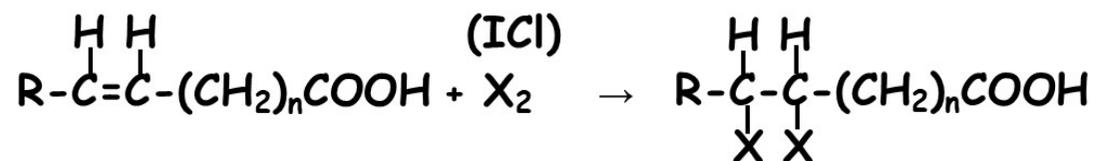
# LE REAZIONI CHIMICHE

Gli acidi grassi insaturi danno luogo a tipiche reazioni di addizione:

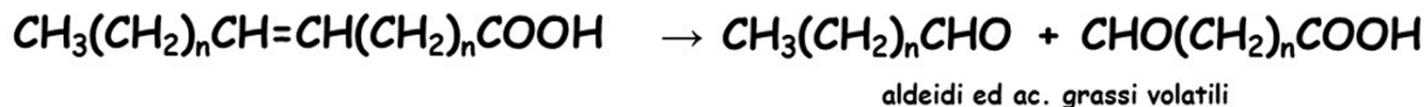
**Idrogenazione**



**alogenazione**

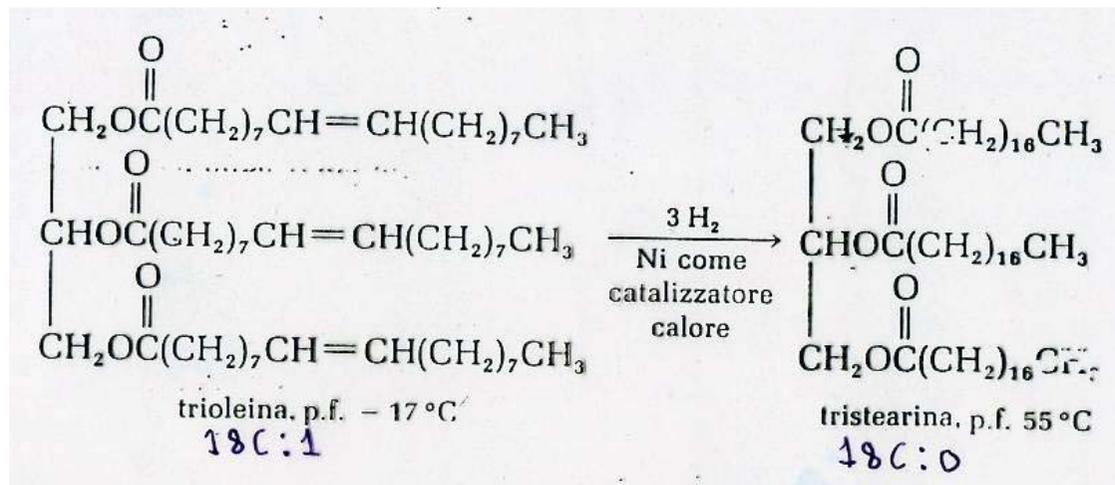


**ossidazione**



# IL PROCESSO DI INDURIMENTO

Gli **oli vegetali**, altamente insaturi, vengono trasformati in **grassi vegetali solidi**, per idrogenazione catalitica di alcuni o di tutti i doppi legami,



(es. la **margarina** è ottenuta per idrogenazione dell'olio di cotone, di soia, di arachidi).

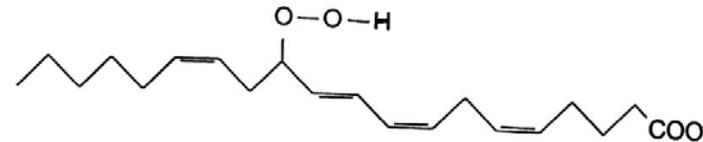
## ❖ idrogenazione

A livello commerciale viene usata per produrre grassi di maggiore consistenza da grassi vegetali insaturi



## ❖ (auto)ossidazione

*favorita da luce ed aria inibita da antiossidanti (vit E)*



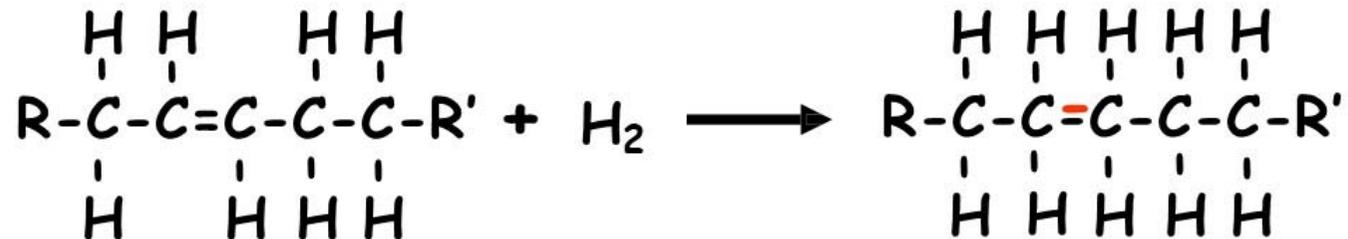
*perossido: formato per l'attacco dell'ossigeno alla posizione allilica, più prona a generare radicali*

*conseguente formazione di aldeidi ed acidi grassi volatili (rancidità)*

**Nell'organismo: ossidazione di membrane cellulari e lipoproteine**

# 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



IDROGENAZIONE degli acidi  
grassi polinsaturi ha come  
conseguenze

totale

parziale

**Acidi grassi saturi**

**Acidi grassi insaturi TRANS**

In tal modo **si innalza il punto di fusione** e il grasso idrogenato appare di "maggiore consistenza".  
Nella preparazione della margarina o di oli (girasole, mais, soia) viene effettuata una parziale idrogenazione ottenendo un grasso trans- insaturo.

## OLIO VEGETALE e IDROGENAZIONE

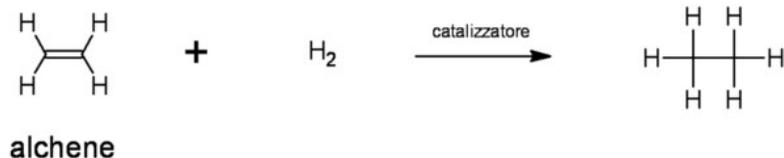
Gli acidi grassi polinsaturi, contenuti negli oli di origine vegetale, sono particolarmente instabili, e quindi vanno incontro rapidamente ad ossidazione e irrancidimento.



**IDROGENAZIONE**

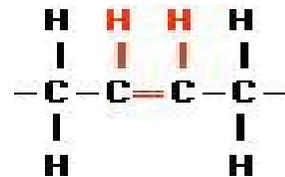


**L'acido grasso diventa "meno insaturo", e quindi meno soggetto a irrancidimento, cosa molto gradita alle industrie alimentari che possono allungare di molto la vita dei prodotti.**

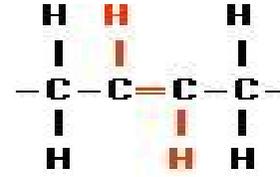


# Idrogenazione

Durante questo processo avvengono trasformazioni stereochimiche e spostamenti di doppi legami che in natura non esistono o sono molto raramente presenti. **Il risultato è industrialmente soddisfacente, poiché si produce un grasso vegetale a buon mercato. L'organismo umano non dispone delle strutture enzimatiche necessarie a regolare la trasformazione metabolica di queste molecole.**



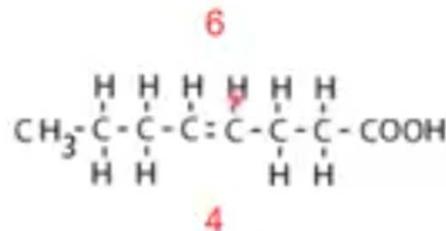
forma *cis*



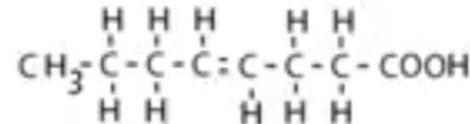
forma *trans*

Il doppio legame in conformazione trans conserva una struttura lineare, molto più facilmente “impacchettabile”, quindi solida a temperature più elevate e in grado di irrigidire le membrane in cui essa è incorporata.

Before Hydrogenation



After Hydrogenation:



# Reattività dei lipidi con insaturazioni

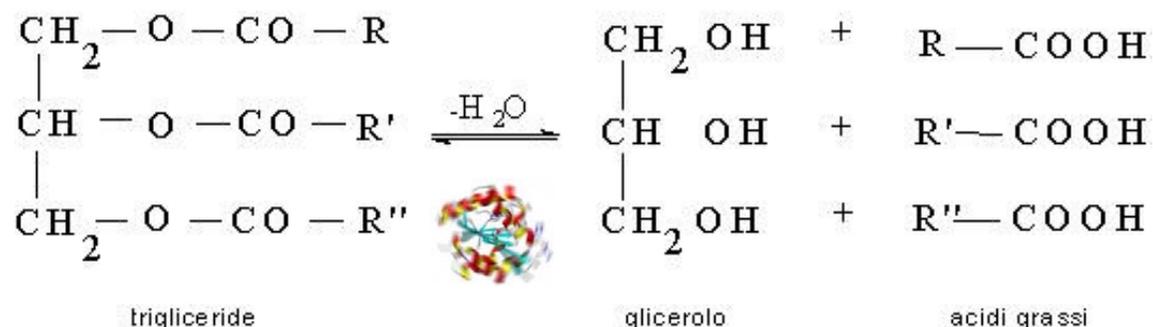
- A causa della predominanza **di acidi grassi insaturi**, i lipidi di origine vegetale risultano più reattivi rispetto a quelli di origine animale caratterizzati da un più elevato contenuto di acidi grassi saturi.
- Queste sostanze non vanno incontro a modificazioni di rilievo finché rimangono racchiuse, all'interno della cellula, nel loro tessuto originale. In questa sede si conservano integri fino a quando non vengono innescati i processi biologici legati alla germinazione oppure quando gli alimenti sono sottoposti a processi di lavorazione che arrecano danno alle particelle contenenti il grasso .
- I lipidi non più protetti dalle membrane integre possono infatti entrare **in rapporto diretto con l'ossigeno atmosferico**, venire dispersi su un'ampia superficie e **trovarsi a contatto con tracce di metalli presenti nei tessuti vegetali**, che agiscono come catalizzatori del processo di ossidazione. Possono inoltre essere **esposti alla luce** e ad altri agenti ossidanti esogeni, la cui azione **si somma a quella degli enzimi lipolitici endogeni**, presenti nei tessuti dei semi e a quelli **esogeni prodotti dai microrganismi ad essi associati**.

# REAZIONI DEI LIPIDI

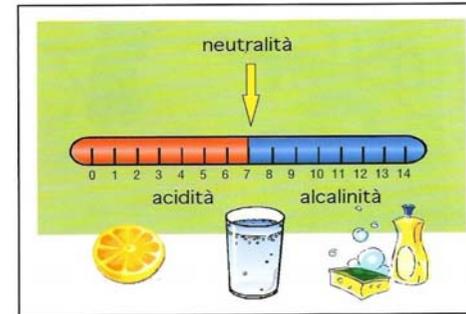
- Le reazioni dei lipidi durante l'**immagazzinamento** e la **trasformazione** possono essere suddivise in *reazioni enzimatiche* e *reazioni non enzimatiche*.
- **Le reazioni enzimatiche operate da enzimi esogeni ed endogeni** sono coinvolte nei processi di idrolisi, ossidazione ed isomerizzazione dei trigliceridi e degli acidi grassi.
- **Le reazioni non enzimatiche** sono limitate alla via ossidativa (autossidazione) ed alla isomerizzazione.

# IDROLISI ENZIMATICA DEI LIPIDI

- Gli enzimi responsabili del fenomeno idrolitico a carico dei lipidi sono la *lipasi* ed in minor misura la *fosfolipasi*, la *glicolipasi* e l'*esterasi*.
- *Azione degli enzimi lipolitici*
- In condizioni di **umidità**, **temperatura** e **pH** favorevoli, gli enzimi lipolitici si attivano ed idrolizzano, attraverso una reazione di trans-esterificazione, i trigliceridi in acidi grassi liberi, saturi ed insaturi;



Si può verificare durante il normale ciclo di lavorazione delle olive e dei semi. Durante questi processi è necessario controllare accuratamente **umidità**, **temperatura** e **pH**.

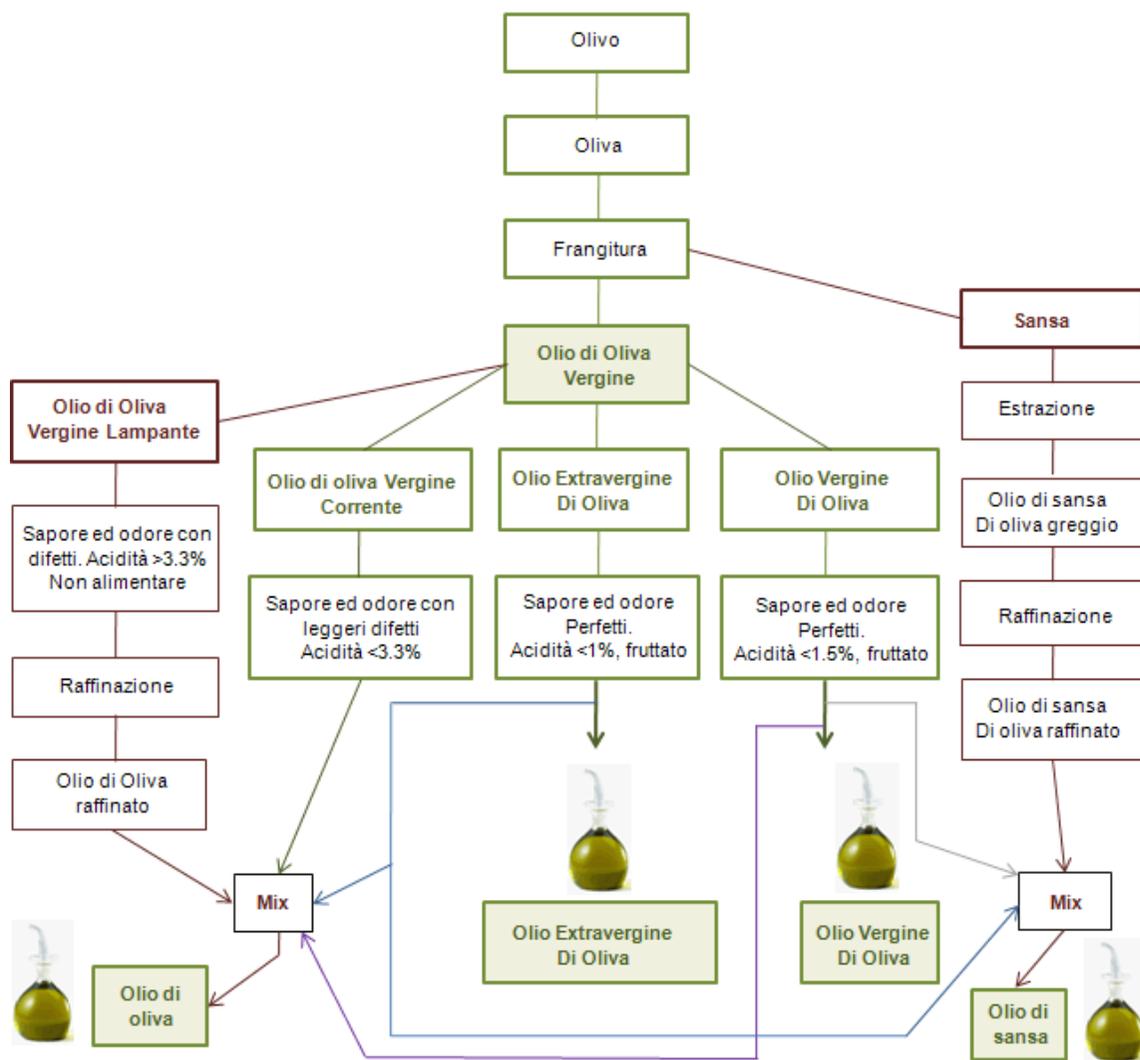


- **Le reazioni catalizzate da questi enzimi comportano, come già accennato, la liberazione di acidi grassi liberi e sono pertanto responsabili dell'incremento dell'acidità che viene frequentemente registrato,**

**durante lo stoccaggio,  
negli oli estratti dai semi  
dell'oleaginose**

**a seguito della movimentazione  
meccanica dei semi e dell'azione  
lesiva provocata dagli insetti.**

## ACIDITA' dell'olio



## Classificazione degli oli di oliva

Olio extravergine di oliva acidità non superiore allo 0,8%

Olio di oliva vergine acidità non superiore allo al 2%

olio di oliva vergine lampante acidità superiore al 2%

Olio di oliva ottenuto dalla miscela di olio di oliva raffinato e olio di oliva vergine, diverso dal lampante, con acidità non superiore al 2%

Olio di sansa di oliva ottenuto dalla miscela di olio di sansa di oliva raffinato e olio di oliva vergine, diverso dal lampante, con acidità non superiore al 1%

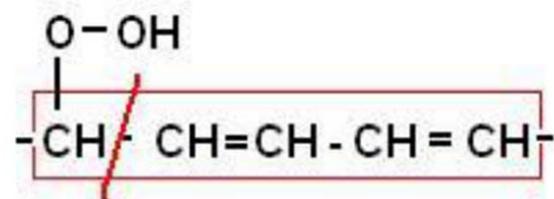
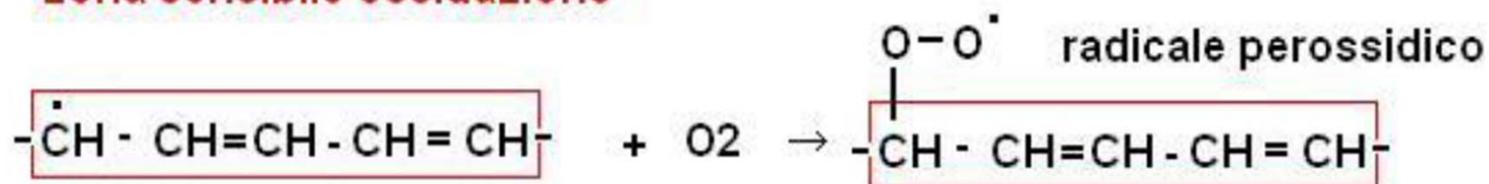
# Reazioni non enzimatiche

## Autossidazione lipidica (irrancidimento)

- La catena di reazioni tra ossigeno e lipidi chiamata cumulativamente col nome di **ossidazione lipidica** riveste un ruolo chiave nell'alimentazione.
- **Essa rappresenta infatti la causa principale del deterioramento di aroma, gusto, aspetto e addirittura consistenza degli oli, nonché del decadimento di qualità e sicurezza nutrizionali.**
- Le reazioni ossidative vengono descritte solitamente focalizzando l'attenzione sui cibi ricchi di lipidi. Queste tuttavia rivestono un ruolo importante anche in alimenti in cui queste molecole sono presenti in basse percentuali, quali i vegetali. Il motivo risiede nel fatto che alcuni prodotti dell'ossidazione incidono sulle caratteristiche dei cibi (aroma, in particolare) anche in ridottissime concentrazioni.



zona sensibile ossidazione



diverse possibilità



I substrati maggiormente interessati dall'irrancidimento ossidativo sono quelli contenenti un'alta percentuale di acidi grassi insaturi; questo fenomeno riguarda non solo i prodotti agroalimentari ma anche i cosmetici e i sistemi biologici. Oltre ad alterare il sapore e la qualità nutrizionale delle derrate alimentari l'ossidazione dei lipidi può portare alla formazione di composti tossici per la salute del consumatore e causare alcune patologie quali l'arteriosclerosi e altre malattie a sfondo degenerativo come l'Alzheimer, il cancro, le infiammazioni, l'invecchiamento (M. Laguerre et al., 2007).

Gli aspetti macroscopici dell'autossidazione si manifestano con fenomeni di aumento della viscosità dell'olio, sino a formare per alcuni oli detti "siccativi" (lino, tung, oiticica) film permanenti; ciò avviene con sviluppo di calore che può giungere fino all'autocombustione. Successivamente, a più lunga scadenza, si sviluppano i tipici odori di rancido (P. Capella et al., 1997).

**Table 3.3.** Aroma threshold values (odor and/or taste) of free fatty acids in different food items

Fatty acid	Aroma threshold (mg/kg) in					
	Cream		Sweet cream butter <sup>a</sup>	Coconut fat		
	Odor	Taste		Odor	Taste <sup>b</sup>	
4:0	50	60	40	35	160	
6:0	85	105	15	25	50	
8:0	200	120	455	> 1000	25	
10:0	> 400	90	250	> 1000	15	
12:0	> 400	130	200	> 1000	35	
14:0	> 400	> 400	5000	> 1000	75	
16:0	n.d.	n.d.	10,000	n.d.	n.d.	
18:0	n.d.	n.d.	15,000	n.d.	n.d.	

<sup>a</sup> Odor/taste not separated.

<sup>b</sup> Quality of taste: 4:0 rancid, 6:0 rancid, like goat, 8:0 musty, rancid, soapy, 10:0, 12:0 and 14:0 soapy n.d.: not determined.

**Table 3.4.** Threshold values<sup>a</sup> of fatty acids depending on the pH-value of an aqueous solution

Fatty acids	Threshold (mg/kg) at pH		
	3.2	4.5	6.0
4:0	0.4	1.9	6.1
6:0	6.7	8.6	27.1
8:0	2.2	8.7	11.3
10:0	1.4	2.2	14.8

<sup>a</sup> Odor and taste.

**Table 3.5.** Odor and taste of fatty acid mixtures in cream

No.	Fatty acid mixtures of					Odor	Taste
	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0		
	Concentration in % of aroma threshold <sup>a</sup>						
1	28	17	29	31	30	n.O.	n.T.
2	28	17	40	42	37	n.O.	rancid, soapy
3	28	17	52	53	45	musty, rancid	rancid, soapy
4	48	29	29	31	30	musty, rancid	n.T.
5	48	29	40	42	37	musty, rancid	rancid, soapy

<sup>a</sup> The concentration of each fatty acid is based on the threshold values indicated in Table 3.3 for odor for 4:0 and 6:0 and for taste for 8:0–12:0.

n.O. = no difference in odor from that of cream.

n.T. = no difference in taste from that of cream.

**Table 3.9.** Taste of unsaturated fatty acids emulsified in water

Compound	Threshold (mmol/l)	Quality
Oleic acid	9–12	bitter, burning, pungent
Elaidic acid	22	slightly burning
Linoleic acid	4–6	bitter, burning, pungent
Linolelaidic acid	11–15	bitter, burning, scratchy
$\gamma$ -Linolenic acid	3–6	bitter, burning, pungent
$\alpha$ -Linolenic acid	0.6–1.2	bitter, burning, pungent, like fresh walnut
Arachidonic acid	6–8	bitter, repugnant off-taste

**Table 3.31.** Volatile compounds formed by autoxidation of unsaturated fatty acids ( $\mu\text{g/g}$ )<sup>a</sup>

Oleic acid		Linoleic acid		Linolenic acid	
Heptanal	50	Pentane <sup>b</sup>	+ <sup>c</sup>	Propanal <sup>b</sup>	
Octanal	320	Pentanal	55	1-Penten-3-one	30
Nonanal	370	Hexanal	5,100	(E)-2-Butenal	10
Decanal	80	Heptanal	50	(E)-2-Pentenal	35
(E)-2-Decenal	70	(E)-2-Heptenal	450	(Z)-2-Pentenal	45
(E)-2-Undecenal	85	Octanal	45	(E)-2-Hexenal	10
		1-Octen-3-one	2	(E)-3-Hexenal	15
		1-Octen-3-hydroperoxide	+ <sup>c</sup>	(Z)-3-Hexenal	90
		(Z)-2-Octenal	990	(E)-2-Heptenal	5
		(E)-2-Octenal	420	(E,Z)-2,4-Heptadienal	320
		(Z)-3-Nonenal	30	(E,E)-2,4-Heptadienal	70
		(E)-3-Nonenal	30	(Z,Z)-2,5-Octadienal	20
		(Z)-2-Nonenal	+ <sup>c</sup>	3,5-Octadien-2-one	30
		(E)-2-Nonenal	30	(Z)-1,5-Octadien-3-one	+ <sup>c</sup>
		(Z)-2-Decenal	20	(Z)-1,5-Octadien-3- hydroperoxide	+ <sup>c</sup>
		(E,E)-2,4-Nonadienal	30	(E,Z)-2,6-Nonadienal	10
		(E,Z)-2,4-Decadienal	250	2,4,7-Decatrienal	85
		(E,E)-2,4-Decadienal	150		
		trans-4,5-Epoxy-(E)- 2-decenal	+ <sup>c</sup>		

<sup>a</sup> Each fatty acid in amount of 1 g was autoxidized at 20 °C by an uptake of 0.5 mole oxygen/mole fatty acid.

<sup>b</sup> Major compound of autoxidation.

<sup>c</sup> Detected, but not quantified.

**Table 3.28.** Monohydroperoxides formed by autoxidation ( $^3\text{O}_2$ ) and photooxidation ( $^1\text{O}_2$ ) of unsaturated fatty acids

Fatty acid	Monohydroperoxide		Proportion (%)	
	Position of HOO-group	double bond	$^3\text{O}_2$	$^1\text{O}_2$
Oleic acid	8	9	27	
	9	10	23	48
	10	8	23	52
	11	9	27	
Linoleic acid	8	9,12	1.5	
	9	10,12	46.5	32
	10	8,12	0.5	17
	12	9,13	0.5	17
	13	9,11	49.5	34
Linolenic acid	14	9,12	1.5	
	9	10,12,15	31	23
	10	8,12,15		13
	12	9,13,15	11	12
	13	9,11,15	12	14
	15	9,12,16		13
	16	9,12,14	46	25

**Table 3.30.** Rate constants of reactions of reactive oxygen species with food constituents

Constituent	$^1\text{O}_2$	$\text{HO}^\bullet$	$\text{O}_2^\ominus$	$\text{HOO}^\bullet$
Lipid	k ( $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ )			
Oleic acid	$5.3 \times 10^4$			
Linoleic acid	$7.3 \times 10^4$			No reaction
Linolenic acid	$1.0 \times 10^5$			$1.2 \times 10^3$
Arachidonic acid				$1.7 \times 10^3$
Cholestererol	$2.5 \times 10^8$			$3.1 \times 10^3$
Amino acids				
Histidine	$4.6 \times 10^7$	$4.8 \times 10^9$	<1.0	<95
Tryptophane	$1.3 \times 10^7$	$1.3 \times 10^{10}$	<24	
Cysteine	$5.0 \times 10^7$	$1.9 \times 10^{10}$	<15	<600
Cystine		$2.1 \times 10^9$	< $4.0 \times 10^{-1}$	
Methionine	$1.3 \times 10^7$	$7.4 \times 10^9$	< $3.3 \times 10^{-1}$	<49
Sugar				
Glucose	$1.4 \times 10^4$	$1.5 \times 10^9$		
Fructose		$1.6 \times 10^9$		
Sucrose	$2.5 \times 10^4$	$2.3 \times 10^9$		
Maltose		$2.3 \times 10^9$		
Vitamins				
$\beta$ -Carotene	$5.0 \times 10^9$			
Riboflavin	$6.0 \times 10^7$	$1.2 \times 10^{10}$		
Ascorbic acid	$1.1 \times 10^7$	$8.2 \times 10^9$		$1.6 \times 10^4$
Vitamin D	$2.3 \times 10^7$			
$\alpha$ -Tocopherol	$13.2 \times 10^7$		No reaction	$2.0 \times 10^5$

**Table 3.36.** Taste of oxidized fatty acids

Compound	Threshold value for bitter taste (mmol/l)
13-Hydroperoxy-cis-9,trans-11-octadecadienoic acid	not bitter <sup>a</sup>
9-Hydroperoxy-trans-10,cis-12-octadecadienoic acid	not bitter <sup>a</sup>
13-Hydroxy-cis-9, trans-11-octadecadienoic acid	7.6–8.5 <sup>a</sup>
9-Hydroxy-trans-10,cis-12-octadecadienoic acid	6.5–8.0 <sup>a</sup>
9,12,13-Trihydroxy-trans-10-octadecenoic acid	} 0.6–0.9 <sup>b</sup>
9, 10, 13-Trihydroxy-trans-11-octadecenoic acid	

<sup>a</sup> A burning taste sensation.

<sup>b</sup> A blend of the two trihydroxy fatty acids was assessed.

**Table 3.44.** A review of reactions occurring in heat treated fats and oils

Fat/oil heating	Reaction	Products
1. Deep frying without food	Autoxidation Isomerization Polymerization	Volatile acids aldehydes esters alcohols Epoxides Branched chain fatty acids Dimeric fatty acids Mono- and bicyclic compounds Aromatic compounds Compounds with trans double bonds Hydrogen, CO <sub>2</sub>
2. Deep frying with food added	As under 1. and in addition hydrolysis	As under 1. and in addition free fatty acids, mono- and diacylglycerols and glycerol