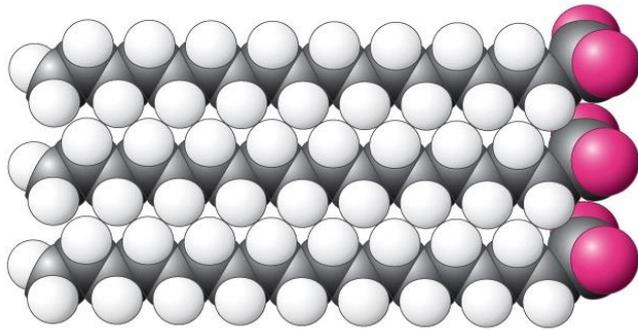
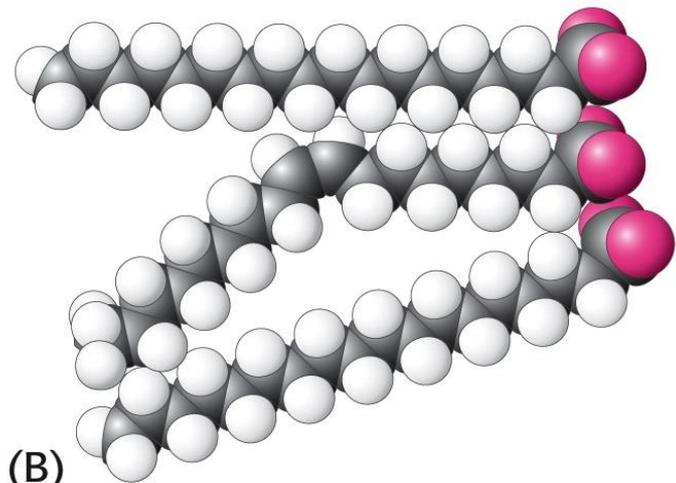


Reazioni che si verificano a carico dei composti lipidici

- I lipidi alimentari sono costituiti principalmente di triacilgliceroli
- Gli acid grassi insaturi possiedono sempre doppi legami in configurazione *cis*.



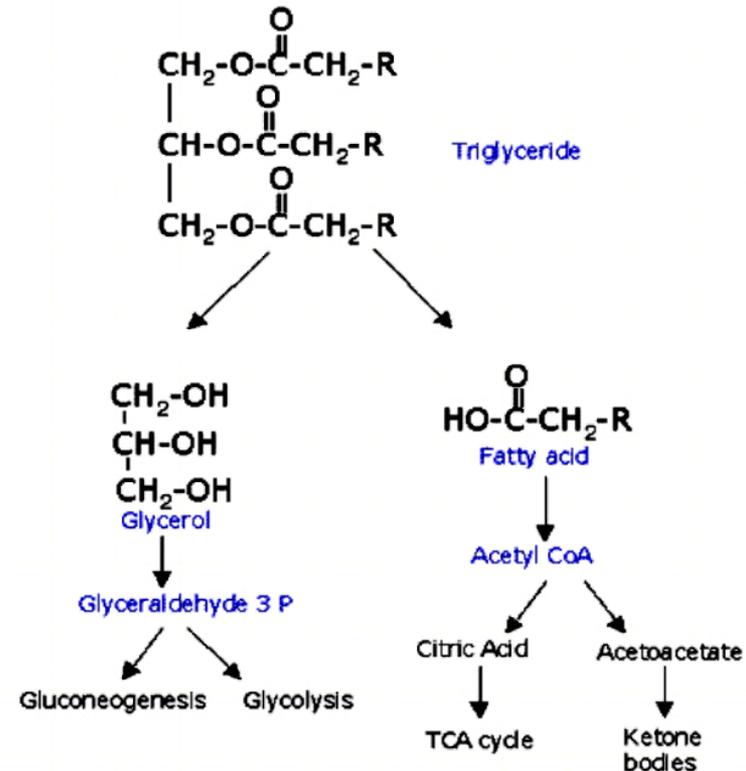
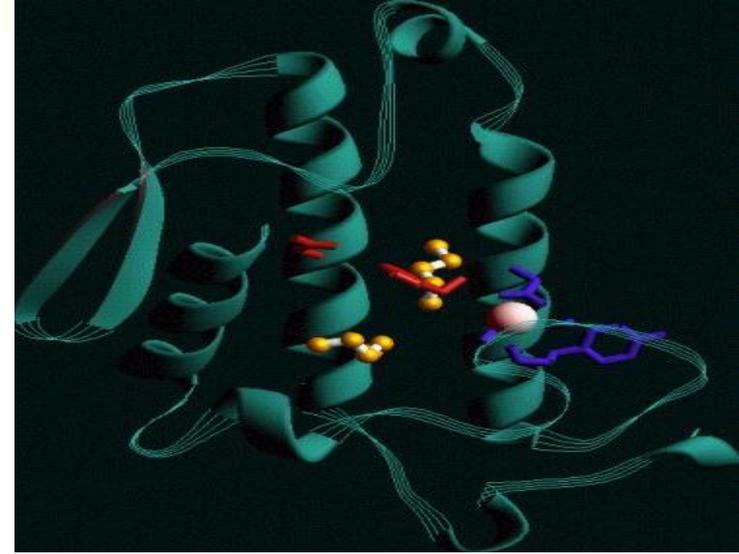
(A)



(B)

Le lipasi

- Le lipasi catalizzano l'idrolisi dei triacilgliceroli
- Sono molto abbondanti in natura
- La loro attività avviene all'interfaccia olio-acqua
- Le lipasi di origine microbica sono utilizzate industrialmente nei detersivi e nel settore agroalimentare.



L'irrancidimento lipolitico

- Importante nei prodotti lattiero-caseari (in particolare per il burro)
- Le lipasi secrete dalla microflora presente nell'ambiente catalizzano l'idrolisi dei triacilgliceroli, liberando acidi grassi a catena corta volatili (acido butirrico, acido capronico)
- Le preparazioni per la maturazione accelerata del formaggio, che contengono lipasi e proteasi, sono largamente utilizzate per la produzione di formaggi industriali confezionati (sottilette)

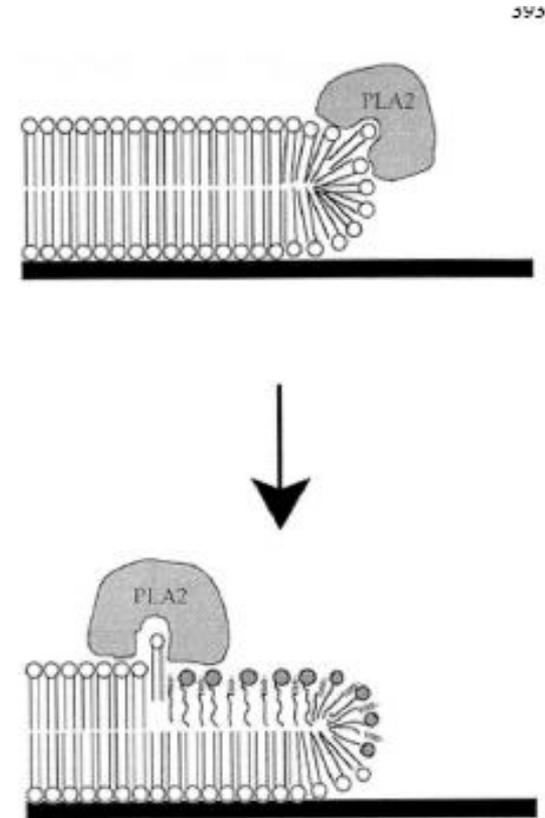


Figure 8. Model for the organization and the hydrolysis by PLA_2 of the phospholipids at the edge of the bilayer defects proposed from Grandbois et al. [86].

L'irrancidimento ossidativo

- La reazione più comune a carico degli acidi grassi insaturi è l'ossidazione
- Avviene con produzione di composti sgradevoli dal punto di vista organolettico e, a volte, nocivi
- Si distinguono due vie di ossidazione non enzimatica degli acidi grassi:

1) L'auto-ossidazione

- L'acido grasso reagisce con una molecola reattiva per dare un radicale in seguito a trasferimento di un atomo di idrogeno o di un elettrone

2) La foto-ossidazione

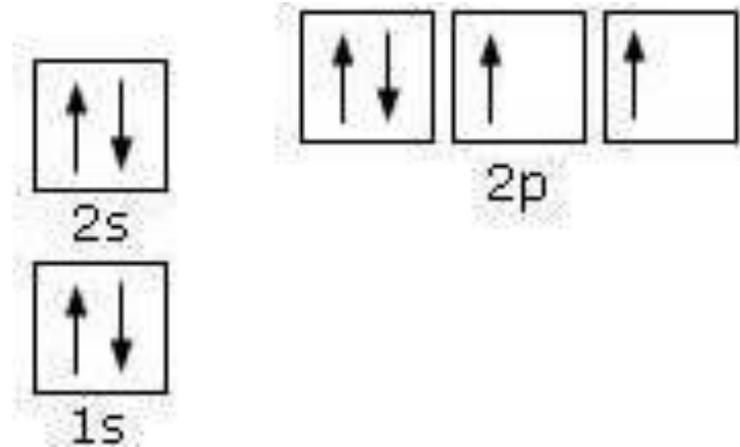
- Una molecola elettronicamente eccitata reagisce con l'ossigeno formando ossigeno singoletto che poi reagisce con l'acido grasso insaturo

1) L'auto-ossidazione

- Reazione che avviene tra l'ossigeno tripletto e un acido grasso insaturo
- La velocità della reazione dipende da:
 - Temperatura
 - Presenza di metalli di transizione
 - Pressione parziale di O_2
 - Presenza di antiossidanti

L'ossigeno

- L'ossigeno si trova in natura sotto forma di molecole biatomiche che presentano due elettroni spaiati, con spin uguali in due orbitali diversi
- Tale configurazione elettronica è detta di tripletto dato che la molteplicità di spin è pari a $2m_s + 1$
- La presenza di elettroni spaiati rende l'ossigeno particolarmente reattivo verso le specie radicaliche, con cui ha la tendenza a formare legami covalenti.



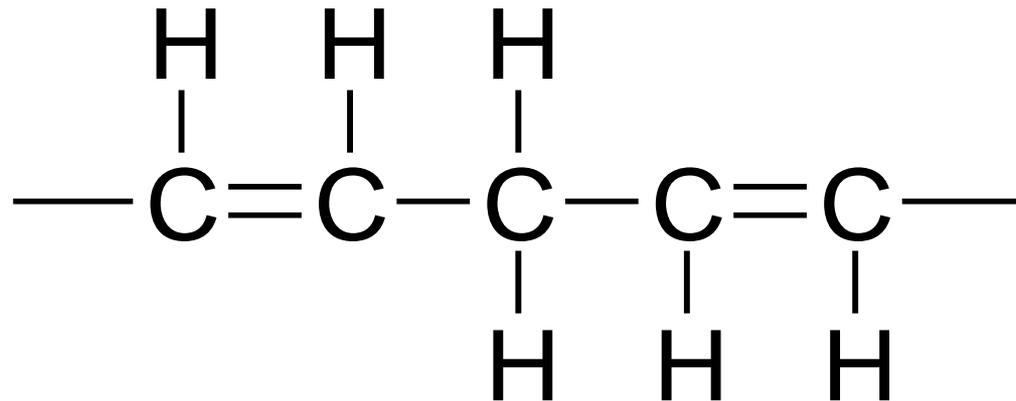
Ossigeno tripletto

1) L'auto-ossidazione

- È una reazione a catena che si svolge in 3 fasi:
 - Iniziazione:
 - ◆ generazione di un radicale
 - Propagazione:
 - ◆ reazione a catena che coinvolge radicali
 - Terminazione:
 - ◆ formazione di prodotti non radicalici

Reazioni a carico degli acidi grassi insaturi

- Le reazioni radicaliche si propagano nel doppio strato lipidico (reazioni a catena) in presenza di acidi grassi insaturi



Formazione di un radicale alchilico

- Gli atomi di idrogeno posti nelle vicinanze di doppi legami sono rimossi più facilmente

	Energia per rimuovere un H (kcal/mole)
H - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	100
H - CH = CH ₂	103
H - CH ₂ - CH = CH ₂	85
CH ₂ = CH - CH - CH = CH ₂ H	65

Meccanismo

1. Iniziazione



2. Propagazione

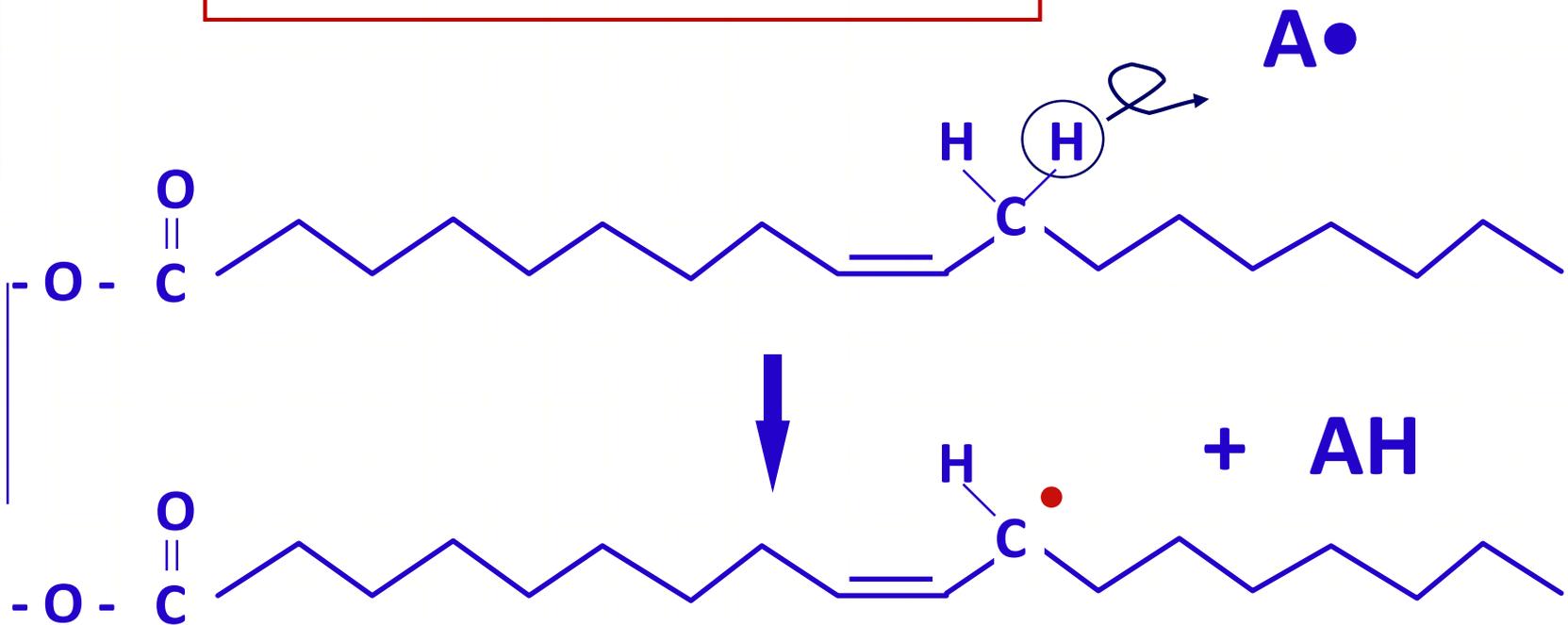


3. Terminazione



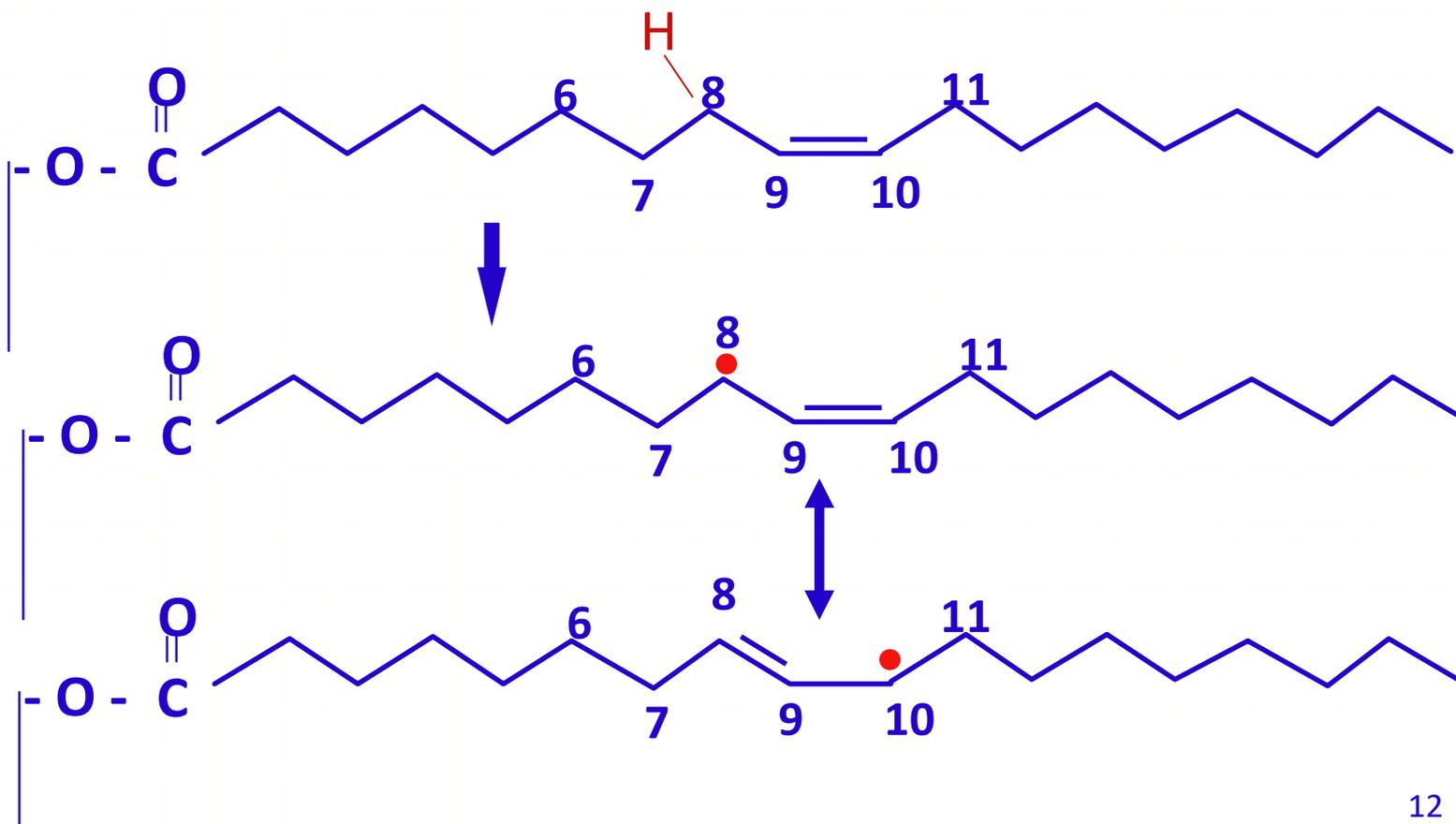
Meccanismo

- Fase di iniziazione, che rappresenta lo stadio lento della reazione complessiva



Propagazione: Risonanza

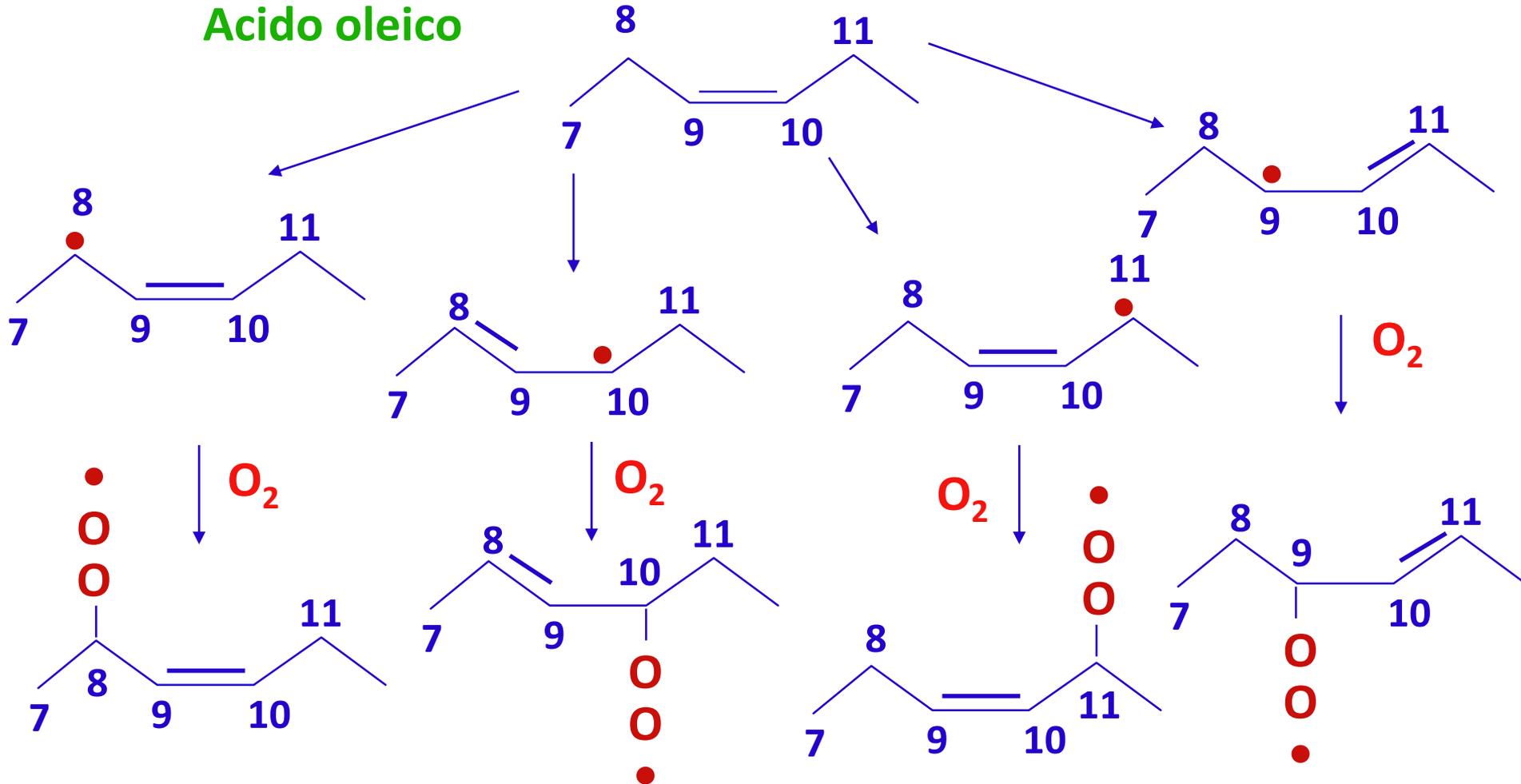
- Le specie radicaliche che si formano dagli acidi grassi insaturi sono stabilizzati per risonanza



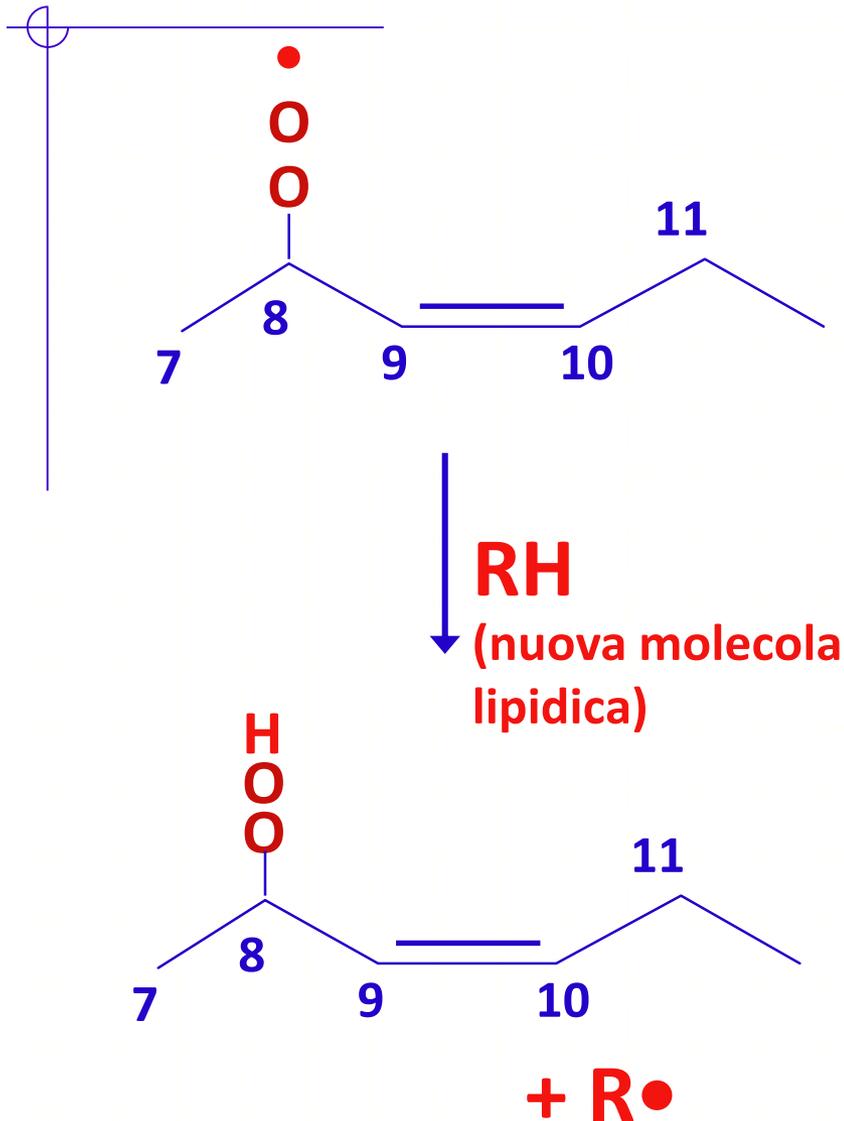
Reazione con l'ossigeno

- I radicali reagiscono molto velocemente con l'ossigeno formando dei radicali perossidici

Acido oleico



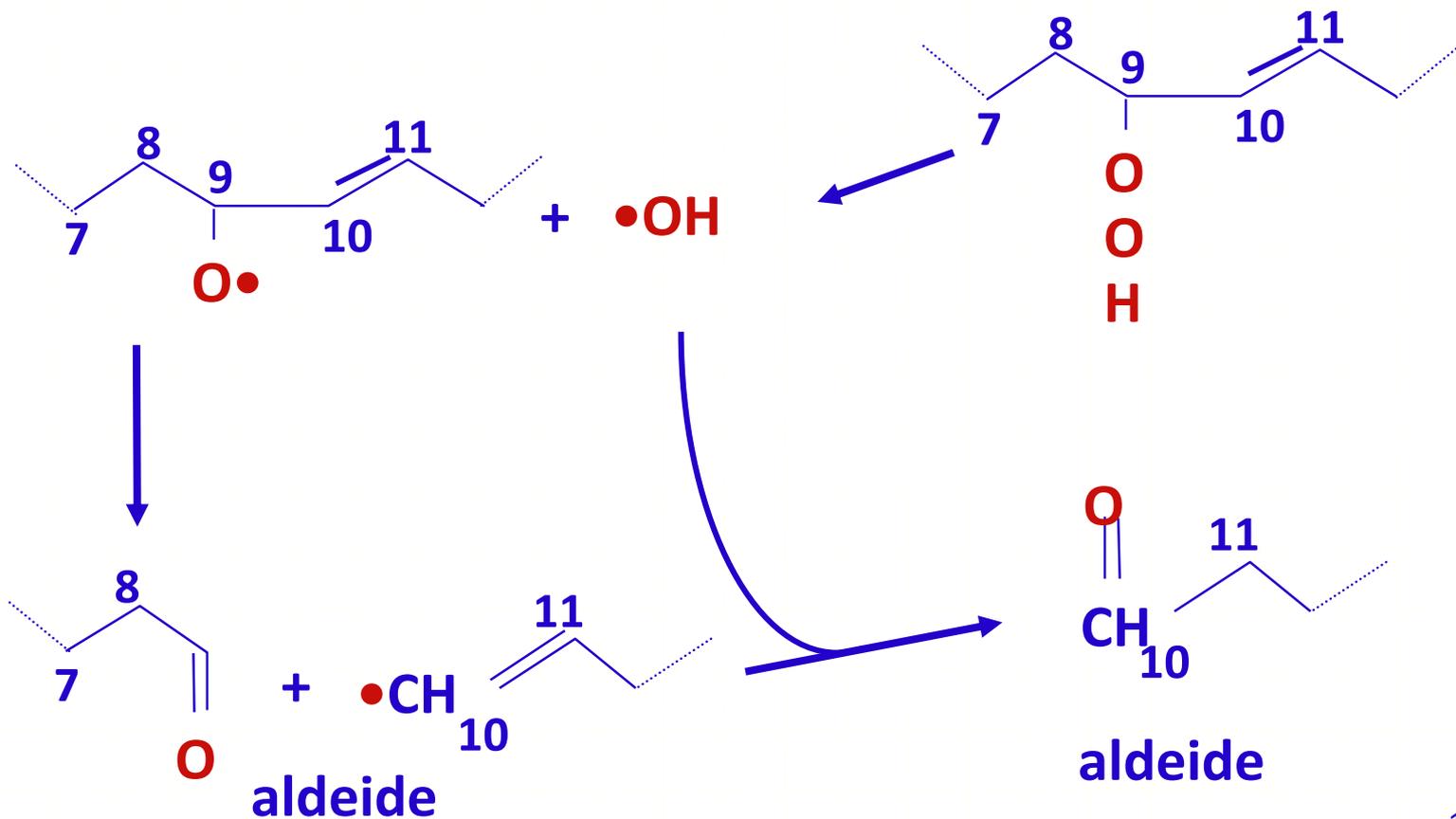
Reazioni di propagazione



- I radicali perossidici estraggono facilmente atomi di idrogeno da altre strutture insature formando idroperossidi e nuovi radicali

Decomposizione degli idroperossidi

- Gli idroperossidi sono poco stabili e la rottura del legame **O — O** facilmente avviene



Le reazioni di terminazione

Reazioni
radicaliche



Prodotti
stabili

- La terminazione avviene ad elevate concentrazioni di radicali o a basse tensioni di O_2
- Le costanti cinetiche di queste reazioni sono controllate dalla velocità di diffusione

Prodotti di ossidazione

- Durante le fasi di propagazione e di decomposizione degli idroperossidi vengono prodotte numerose sostanze
 - Idrocarburi
 - Alcoli
 - Aldeidi (esanale, malondialdeide)
 - Epossidi
- Tali composti sono molto volatili e responsabili del cattivo odore dei grassi rancidi

Velocità di ossidazione

- All'aumentare del numero di doppi legami diminuisce la stabilità della molecola:
 - Aumenta la stabilità delle specie radicaliche
 - Aumenta le velocità complessive della reazione di ossidazione

Acido grasso	struttura	Velocità di ossidazione rispetto all'acido stearico
Acido stearico	18:0	1
Acido oleico	18:1 Δ 9	100
Acido linoleico	18:2 Δ 9,12	1200
Acido linolenico	18:3 Δ 9,12,15	2500

Typical fatty acid profiles of various oils and fats (weight percent)

Fatty Acid	Soybean	Palm	Rape*	Sunflower	Cotton	Peanut	Maize	Olive	Palmkernel	Coconut	Butter**	Lard	Tallow
Butyric (4:0)* **	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	-	-
Caproic (6:0)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	6.4	-	-
Caprylic (8:0)	-	-	-	-	-	0.1	-	-	4	7.1	1.7	-	-
Capric (10:0)	-	-	0.6	0.2	-	-	3.9	7.3	4.3	-	-	-	-
Lauric (12:0)	0.1	-	-	-	0.5	0.7	-	-	50.4	54.1	4	-	-
Myristic (14:0)	0.3	2.5	0.1	-	0.9	0.4	-	-	17.3	17.4	12.8	1.7	3
Palmitic (16:0)	10.9	40.8	5.1	6.5	20	13.7	11.2	11	7.9	6.1	26.6	27.9	33
Stearic (18:0)	3.2	3.6	2.1	4.5	3	2.3	1.8	2.2	2.3	1.6	8.5	13.5	24
Oleic (18:1)	24	45.2	57.9	21	25.9	-	25.4	77	11.9	5.1	17	46.7	36
Linoleic (18:2)	54.5	7.9	24.7	68	48.8	47.8	60.3	8.9	2.1	1.3	1.5	10.2	2
Linolenic (18:3)	6.8	-	7.9	-	0.3	29.2	1.1	0.6	-	-	-	-	1
Arachidic (20:0)	0.1	-	0.2	-	-	1.3	0.	-	-	-	-	-	-
Gadoleic (20:1)	-	-	1.0	-	-	1.2	-	0.3	-	-	-	-	-
Behenic (22:0)	0.1	-	0.2	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Erucic (22:1)	-	-	0.2	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
Saturated	14.7	46.9	8.3	11	25	21.7	13.2	13.2	86	93.6	81.5	43.1	39
Unsaturated	85.3	53.1	91.7	89	75	78.3	86.8	86.8	14	6.4	18.5	56.9	61

* - Profile is typical of the edible oil obtained from one of the modern cultivars (Canola™).

** - Iso-fatty acids were added to the fatty acids with the same number of carbon atoms.

*** - (n:n:x) means a fatty acid with n carbon atoms and x double bonds.

Effetto dei metalli sulla decomposizione degli idroperossidi

- Gli idroperossidi lipidici sono instabili in presenza di catalizzatori metallici perchè gli ROOH partecipano alla reazione di Fenton, che conduce alla formazione di radicali alcossilici altamente reattivi
- Reazione di Fenton



- Esempi: $\text{Cu}^+ + \text{ROOH} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{RO}^\circ + \text{OH}^-$
 $\text{Fe}^{2+} + \text{ROOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{RO}^\circ + \text{OH}^-$

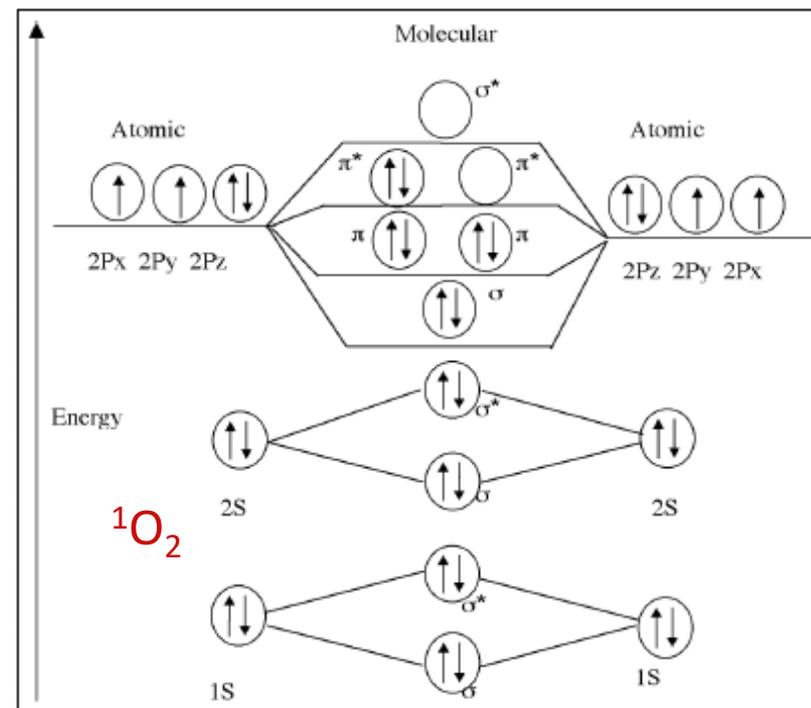
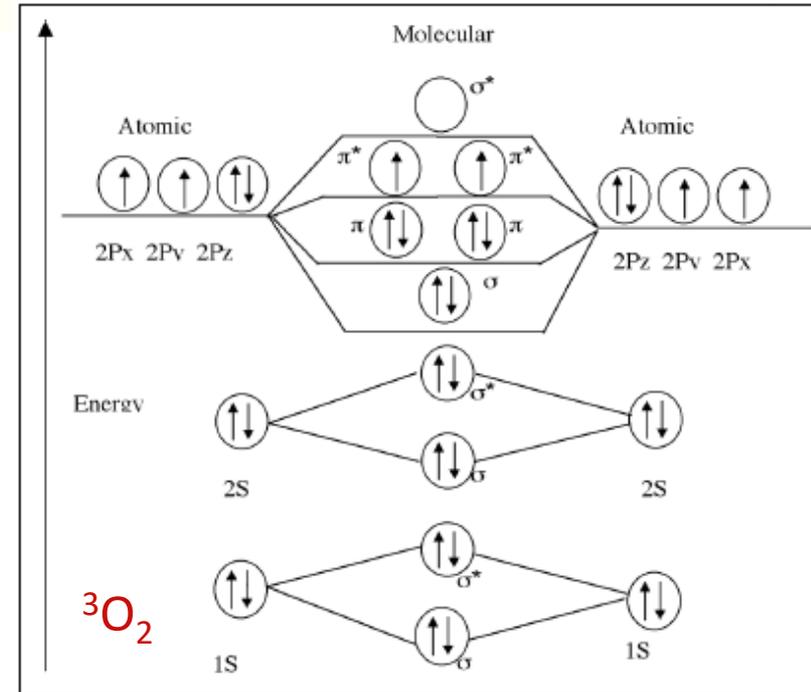
La foto-ossidazione

- È meno frequente della reazione di auto-ossidazione
- Prevede il coinvolgimento dell'ossigeno singoletto ($^1\text{O}_2$)
- Tale molecola può reagire facilmente con i composti organici insaturi per formare idroperossidi
- La formazione di $^1\text{O}_2$ avviene in presenza di foto-sensibilizzanti
 - Clorofille
 - Porfirine
 - Flavine
 - Ioni metallici
 - Coloranti di sintesi



L'ossigeno singoletto

- Per trasformare l'ossigeno tripletto in ossigeno singoletto sono necessari 94 kJ/mol
- Le caratteristiche fisiche differiscono poco da quelle dell'ossigeno tripletto, ma la reattività chimica è molto più elevata
- In acqua ha un tempo di vita di 3 μ s



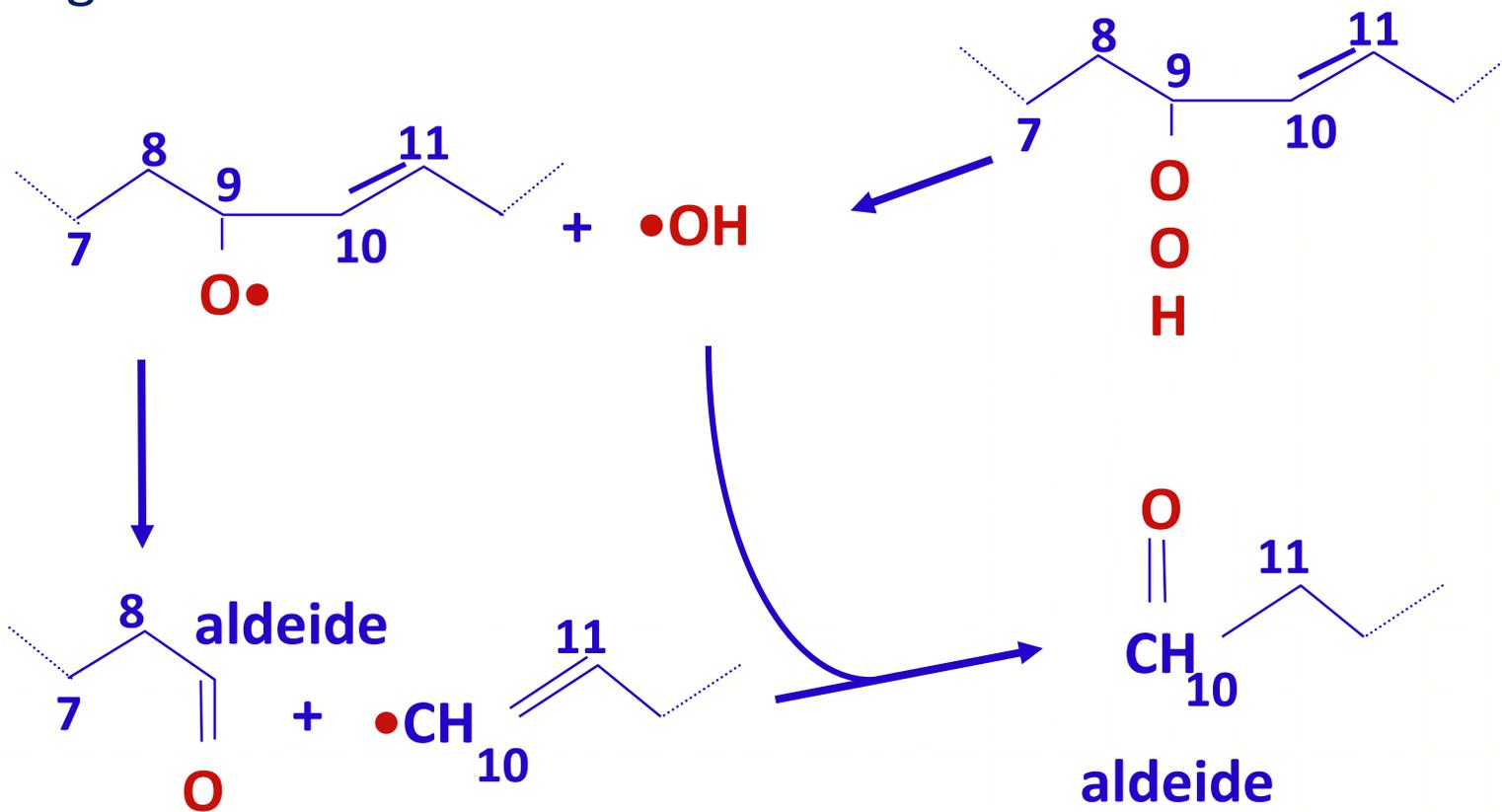
I fotosensibilizzanti

- Sono molecole che possono assorbire energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche (luce) e passare ad uno stato elettronicamente eccitato
- Le molecole nello stato elettronicamente eccitato possono cedere energia all'ossigeno tripletto

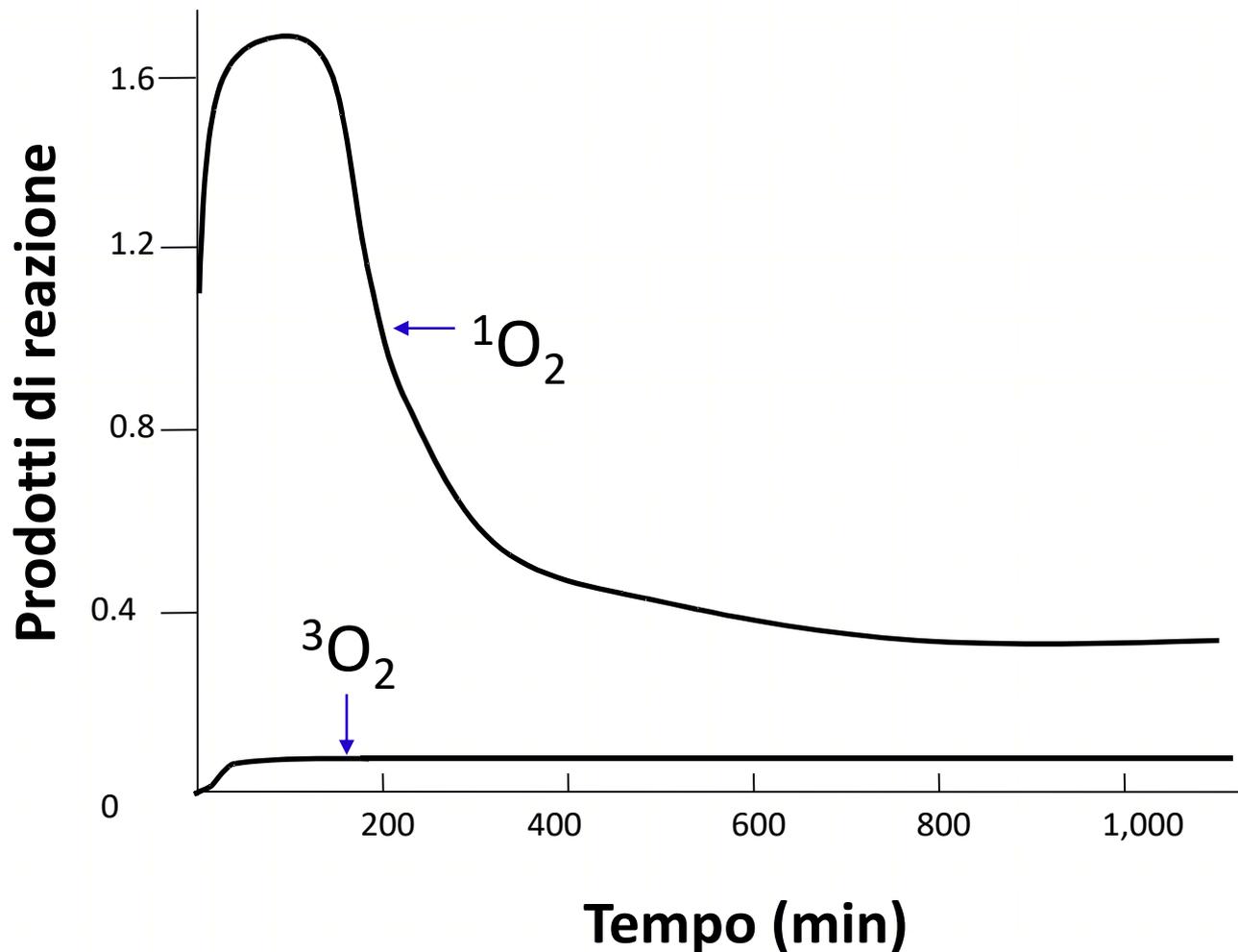


L'ossigeno singoletto

- Tale molecola reagisce rapidamente, ossidando, molecole contenenti doppi legami senza formazione di intermedi radicalici.
- Gli idroperossidi sono poco stabili e facilmente avviene la rottura del legame $O - O$

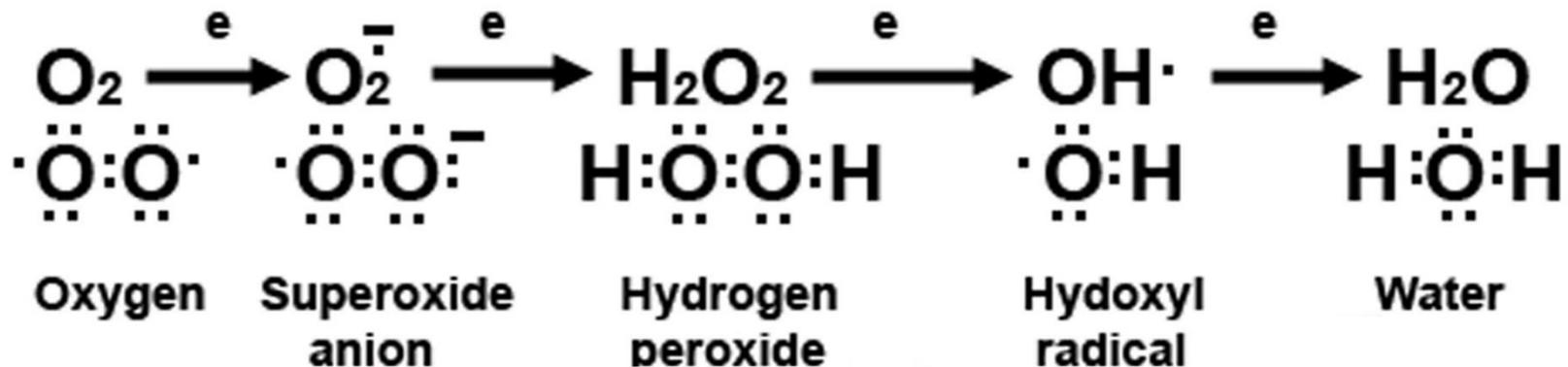


Reattività del $^3\text{O}_2$ e del $^1\text{O}_2$ con l'acido linoleico



Le specie reattive dell'ossigeno

Formation and Elimination of Reactive Oxygen Species (ROS)



I sistemi di protezione cellulari dalle specie reattive

- All'interno dell'organismo sono presenti alcuni enzimi deputati alla detossificazione dalle specie reattive
 - Superossido dismutasi
 - Catalasi
 - Perossidasi
 - Glutazione perossidasi
- Sono presenti anche piccole molecole dette antiossidanti
 - Vitamina C
 - Vitamina E
 - Glutazione