

BLOQUE I. ¿CUÁL ES LA COMPOSICIÓN DE LOS SERES VIVOS?

TEMA 4. LÍPIDOS

- 4.1. Concepto y clasificación.
- 4.2. Ácidos grasos: estructura y propiedades.
- 4.3. Triacilglicéridos y fosfolípidos: propiedades y funciones.
- 4.4. Carotenoides y esteroides: propiedades y funciones.

4.1. CONCEPTO Y CLASIFICACIÓN DE LOS LÍPIDOS.

Los lípidos son compuestos de C, H y O que en ocasiones pueden llevar P, N o S. Forman un grupo muy heterogéneo de biomoléculas en cuanto a su composición molecular, pero se incluyen en esta "familia" porque poseen características físicas comunes: son insolubles en agua (disolvente polar) y solubles en disolventes orgánicos (apolares) como el alcohol, la acetona, el éter, la gasolina, etc.

Sus funciones son variadas y abarcan desde la reserva energética (reserva a largo plazo) a estructurales (membranas celulares) pasando por aislantes térmicos y mecánicos, hormonas, vitaminas, emulsionantes o emulgentes de otros lípidos...

Históricamente se clasifican en :

- **lípidos saponificables**, que son aquellos de los que puede obtenerse jabón y ...
- **lípidos insaponificables** cuando no sirven para obtener este producto.

Todos los lípidos saponificables son **ésteres de ácidos grasos y un alcohol o aminoalcohol**. A su vez, encontramos lípidos saponificables **simples**, que sólo contienen C, H y O, que incluyen a los **acilglicéridos** y a los **céridos**, y lípidos saponificables **complejos** que además de los elementos antes señalados contienen S, N, P o un glúcido. Entre estos últimos encontramos **fosfoglicéridos** y **esfingolípidos**.

Los lípidos insaponificables no poseen ácidos grasos en su composición y por eso no pueden originar jabones. Entre ellos se incluyen los **esteroides**, los **isoprenoides** y las **prostaglandinas**.

4.2. ÁCIDOS GRASOS: ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.

Un **ácido graso** es una molécula carbonada (lo usual es de 14 a 22 átomos de carbono y casi siempre se trata de un número par de ellos) que posee en un extremo un grupo ácido carboxílico y en la que pueden existir uno o más dobles enlaces entre dos átomos de carbono. [Se suelen representar las cadenas en zig-zag, por la orientación de los hidrógenos y los carbonos a lo largo de la molécula. La rigidez de los dobles enlaces produce "queiebros" en dicha molécula.

Atendiendo a esta última circunstancia se clasifican en **ácidos grasos saturados** cuando no tienen dobles enlaces y **ácidos grasos insaturados** cuando cuentan con uno o más de ellos (mono o poliinsaturados respectivamente).

Los ácidos grasos insaturados pueden pasar a saturados por **hidrogenación** (los dobles enlaces del carbono son relativamente inestables).

Aunque son moléculas insolubles en agua, tienen un **comportamiento anfipático**, es decir, que presentan un extremo ligeramente hidrófilo (que se mezcla con el agua) y que corresponde al del grupo ácido; y un extremo hidrófobo, el opuesto al del ácido carboxílico y totalmente insoluble. Esta particularidad hace que en el seno del agua se organicen las distintas moléculas formando micelas (pequeñas gotitas) o bien bicapas (se explicará más adelante). Esta característica, la **anfipatía**, está poco acentuada en los ácidos grasos y nada en los triglicéridos y en las ceras, pero es muy notable en los fosfolípidos.

A temperatura ambiente los ácidos grasos saturados son sólidos mientras que los insaturados van siendo más fluidos conforme aumenta el número de dobles enlaces. También ocurre que cuanto más larga es una cadena carbonada menos fluida es la misma.

La razón para este diferente comportamiento está en que cuando no hay dobles enlaces, las moléculas de ácido graso se unen unas a otras mediante enlaces de Van der Waals consiguiendo una textura sólida, mientras que si hay dobles enlaces, los “queiebros” que provocan el cambio de forma de las moléculas dificultan las uniones. Cuanto más larga es la cadena de un ácido graso saturado, más enlaces y por lo tanto mayor consistencia.

Los ácidos grasos más corrientes son: entre los saturados, el **ácido butírico** (4:0), el **á. láurico** (12:0), el **á. mirístico** (14:0) el **á. palmítico** (16:0) y el **á. esteárico** (18:0). Entre los insaturados, el **á. oleico** (18:1), monoinsaturado de 18 C (es el más abundante en las membranas celulares de los animales);

á. linoleico (C18:2 ω -6), diinsaturado de 18 C;

á. linolénico (C18:3 ω -3) con tres dobles enlaces y 18 C

á. araquidónico (C20:4 ω -6), con cuatro dobles enlaces y 20 C.

Estos tres últimos son ácidos grasos imprescindibles para nuestro organismo aunque en cantidades mínimas y por no poderlos sintetizar a partir de otros precursores, son **nutrientes esenciales** que debemos ingerir en la dieta. Por estos motivos se les ha dado el nombre de **vitamina F**.

Los famosísimos ácidos grasos **omega-3**:

La grasa del pescado y del marisco contiene ácidos grasos del tipo **omega-3**, ausentes de la mayor parte de los aceites y grasas consumidos habitualmente. Este tipo de ácidos grasos, entre los que destacan el **á. linolénico** (C18:3 ω -3), el **á. eicosapentaenoico** o **EPA** (C20:5 ω -3) y el **á. docosahexaenoico** o **DHA** (C22:6 ω -3), se caracterizan por presentar un doble enlace a tan sólo tres átomos de carbono del extremo alifático de la molécula (el opuesto al carbono carboxílico). Debido, precisamente, a la particular posición del doble enlace más alejado del grupo carboxilo, este tipo de ácidos grasos se engloban dentro del grupo de los omega-3 (ω -3) o n-3.

Las semillas de vegetales, como las de girasol, de maíz, etc., poseen, en una elevada proporción, ácidos grasos poliinsaturados pertenecientes a la familia omega-6 (especialmente, ácido linoleico), los cuales tampoco pueden ser sintetizados por nuestro organismo, razón por la cual se califican, junto con los del tipo omega-3, como esenciales o imprescindibles. Dado que las distintas familias o tipos de ácidos grasos esenciales no son interconvertibles es necesario asegurar una ingesta adecuada tanto de un tipo como del otro.

El pescado y el marisco poseen un contenido relativamente importante en ácidos grasos omega-3, no porque sean capaces de sintetizarlos, sino porque se alimentan, en última instancia, de plancton que los contiene en una notable proporción. Los organismos que constituyen el denominado *fitoplancton* sintetizan, por medio de reacciones acopladas a procesos de tipo fotoquímico, ácidos grasos de tipo omega-3. El fitoplancton es utilizado, como fuente de nutrientes, por microorganismos de tipo animal, que constituyen el *zooplancton*, el cual sirve de alimento, junto con el primero, a los peces más pequeños y éstos, a su vez, a los de mayor tamaño. Así, a través de una larga cadena alimentaria, podemos disponer de un tipo de ácidos grasos esenciales dotados de importantes funciones que, fuera de las algas y los animales acuáticos (los omega-3), solamente se encuentran en una proporción significativa en unos pocos tipos de semillas.

El á. linolénico aparece también en los vegetales, si bien en una baja proporción.

A los á. grasos omega-3 y al monoinsaturado á. oleico se les atribuyen grandes virtudes, entre las que destacan la disminución que parecen ejercer sobre el col-LDL o colesterol "malo" a la vez que hacen aumentar los niveles de col-HDL o colesterol "bueno". Todo ello podría colaborar en la prevención de enfermedades cardiovasculares. Por todo lo anterior y mientras no se demuestre lo contrario, resulta claramente beneficioso el hábito de consumir pescado (que además aporta el yodo necesario para prevenir el bocio) y la dieta mediterránea con el uso de aceite de oliva como grasa predominante. En resumidas cuentas, con una dieta equilibrada en la que los vegetales y el pescado sean abundantes nos aseguramos una ingesta más que suficiente de los ácidos grasos esenciales, sobrando esos preparados alimenticios que la publicidad agobiante trata de imponernos como maravillosos e imprescindibles.

Los lípidos que contienen ácidos grasos presentan además algún tipo de alcohol, unidos entre sí formando un enlace éster. El alcohol más frecuente es la **glicerina**; se trata de polialcohol, con tres carbonos y tres grupos hidroxilos. Su nombre sistemático es **propanotriol**.

4.3. TRIACILGLICÉRIDOS Y FOSFOLÍPIDOS: PROPIEDADES Y FUNCIONES.

Los **ACILGLICÉRIDOS** pueden estar formados por una, dos o incluso tres moléculas de ácido graso esterificadas a uno a dos o a los tres carbonos de la glicerina. Dentro de esa gran familia los más frecuentes son los **triacilgllicéridos, triglicéridos o grasas neutras**. Puede ocurrir que las tres cadenas sean iguales (triglicéridos simples) o que difieran (triglicéridos mixtos).

La reacción de esterificación tiene lugar entre dos grupos hidroxilos (uno perteneciente al del grupo carboxilo del ácido carboxílico y el otro al del alcohol), con desprendimiento de una molécula de agua y formación de un enlace entre la glicerina y el ácido graso a través de un oxígeno. En un triglicérido, los tres grupos -OH de la glicerina se esterifican con tres moléculas de ácido graso. Los enlaces formados son de tipo **éster** (Esquemias).

Los triglicéridos con ácidos grasos insaturados tienden a ser líquidos a temperatura ambiente y los denominamos aceites. Los ejemplos más conocidos proceden de los vegetales como los aceites de oliva, soja, girasol, maíz o colza, pero también son de este tipo los que componen la grasa del pescado azul. Por otra parte, los triglicéridos con ácidos grasos saturados tienden a ser sólidos a temperatura ambiente y se denominan grasas, sebos, mantecas o tocino. Normalmente son de origen animal, aunque hay algunos casos de vegetales como la grasa de coco, la de palma y la de palmistre muy utilizadas en alimentación por su bajo precio (o la manteca de cacahuete: casi un vicio para muchos estadounidenses).

Las grasas saturadas pueden transformarse en colesterol mediante reacciones metabólicas con el consiguiente riesgo de hipercolesteremia. Sin embargo no ocurre lo mismo con las grasas insaturadas, que son más recomendables desde el punto de vista de la salud.

[Las personas que no lo han estudiado, tienen la idea de que las grasas de origen animal son malas y las de origen vegetal son buenas, pero esto no es del todo cierto y nos lleva a engaño: la grasa vegetal más utilizada en alimentos preparados (margarinas, galletas, pan de molde, gusanitos, fritos de maíz, bollos y, en general, “snacks” y productos envasados de bollería), siempre que no especifique es la **grasa de coco o de palma**, tan perjudiciales como pueda ser la de cerdo. Siempre que se diga “aceite de grasa vegetal”, ya sabemos a qué se están refiriendo.

A veces, los aceites “buenos” se hidrogenan parcialmente (se saturan) para hacerlos más sólidos con el fin de manejarlos mejor. Con esto pierden las cualidades benéficas de ser insaturados pero, además, estos aceites hidrogenados tienen la desventaja añadida de que en el proceso químico se producen ácidos grasos insaturados pero con otra configuración espacial –**grasas trans**- que desde el punto de vista de la salud parecen ser todavía más perjudiciales que los saturados.

Por otra parte, el pescado, concretamente el llamado pescado azul, posee una grasa que aunque es de origen animal se considera de una gran calidad ya que es insaturada y además una parte de ella posee ácidos grasos omega-3 esenciales. “Pescados azules” son el atún, la caballa, el pez espada, la sardina y el boquerón].

Funciones de los acilglicéridos (triglicéridos): reserva de energía a largo plazo: 1 gramo de grasa neutra encierra en sus enlaces unas 9 kcal. mientras que un gramo de glúcido sólo 4 kcal. Como podemos entender, un animal o una semilla, contienen con un mismo peso el doble de energía si esta se halla bajo la forma de triglicérido o, visto de otra manera, se puede almacenar la misma cantidad de energía en mucho menos espacio y con la mitad del peso.

Además, esta energía almacenada constituye un excelente aislante térmico, dando prueba de ello cualquiera de los mamíferos que habitan las zonas muy frías del planeta (orcas, focas u osos polares). También los depósitos de grasa pueden servir de protección mecánica frente a pequeños golpes. (Por muy saludable que sea el aceite de oliva y los omega-3, no olvides que son lípidos y por lo tanto, moléculas muy energéticas; más saludables que las grasas saturadas pero tan ricas en calorías como estas).

LOS CÉRIDOS O CERAS.

Aunque no aparecen en el índice del temario, pertenecen al grupo de lípidos saponificables simples. Químicamente son ésteres de ácido graso de cadena larga y alcohol monovalente también de cadena larga.

Dado que los dos extremos son apolares, la molécula resulta muy hidrófoba, de ahí que las ceras tengan una función claramente impermeabilizante.

Las hay de origen animal, como la cera de las abejas, el cerumen de los oídos de los mamíferos, la lanolina de la piel de las ovejas o el material segregado en ciertas glándulas por las aves acuáticas para impermeabilizar el plumaje. Las ceras vegetales recubren frutos, tallos y hojas y tienen la doble función de evitar la deshidratación por una parte y la acumulación de agua en el exterior con la consiguiente instalación de hongos y bacterias descomponedores. El espermacete del cachalote (y del resto de los cetáceos) también tiene naturaleza cerosa aunque es muy fluido y su función tiene que ver con la captación de ondas sonoras (ecolocación).

LOS FOSFOLÍPIDOS.

Se diferencian dos grandes grupos: los fosfoglicéridos y los esfingolípidos:

Fosfoglicéridos o glicerofosfátidos.

Como fórmula general, todos los fosfoglicéridos presentan glicerina;

-dos cadenas de ácido graso esterificadas a sendos grupos hidroxilos de la glicerina;

-una molécula de ácido ortofosfórico esterificada al -OH restante de la glicerina

-una molécula orgánica esterificada (p.j. Colina) a un grupo hidroxilo del á. fosfórico.

Los diferentes compuestos se diferencian en el tipo de molécula orgánica unida al ácido. Dicha molécula puede ser muy variada, desde algún alcohol, a un aminoácido o una base nitrogenada. Una de las cadenas de ácido graso es saturada y la otra insaturada.

A modo de ejemplo y por su significado biológico estudiaremos la **lecitina**. Este fosfolípido presenta como molécula orgánica esterificada al á. fosfórico la **colina**, que es un aminoalcohol [2-trimetil hidroxiamino etanol]. En esta molécula, tanto la colina como el ácido, como la glicerina muestran una cierta polaridad mientras que las cadenas de ácido graso son muy apolares. Estas características confieren a la lecitina una **marcada anfipatía**. Esta propiedad la hace muy adecuada como **emulsionante de lípidos**, o lo que es lo mismo, crea emulsiones estables de lípidos y otras sustancias inmiscibles en agua. [En productos alimentarios se emplea muy frecuentemente la lecitina de soja].

La función biológica más importante de los fosfoglicéridos es la estructural, ya que forman parte de las membranas celulares (tanto de la plasmática como de la de los orgánulos).

Esfingolípidos. Los esfingolípidos forman parte de las membranas biológicas; también son sustancias anfipáticas. La estructura básica de un esfingolípidos consta del aminoalcohol **esfingosina** esterificado por un ácido graso. A este compuesto se le denomina **ceramido**. Según la molécula que a su vez esterifique a la esfingosina obtendremos distintos esfingolípidos.

Por ejemplo: ceramida + ácido fosfórico + colina = esfingomielina

La esfingomielina forma parte de las vainas de mielina (células de Schwann) que recubren los axones de las neuronas.

Otro ejemplo: ceramida + hexosa = cerebrósido

Los cerebrósidos son moléculas abundantes en las membranas plasmáticas de las neuronas.

Ceramida + oligosacárido = gangliósido

Los gangliósidos también son componentes lipídicos de las neuronas.

Estos dos últimos tipos de moléculas también pueden clasificarse dentro de los glúcidos, siendo **heterósidos**.]

REACCIÓN DE SAPONIFICACIÓN

Los lípidos estudiados anteriormente se incluyen entre los saponificables porque de ellos puede hacerse jabón.

Los jabones se obtienen por reacción del éster con una base fuerte. Veamos la reacción de saponificación (de hacer jabón) a partir de un triglicérido y sosa cáustica.

El resultado de la reacción del éster con una base fuerte es el jabón y un alcohol, que en el caso de un triglicérido será la glicerina. Químicamente un jabón es una **sal de ácido graso**.

El mecanismo de actuación de un jabón es doble: se comporta como un tensioactivo (disminuyendo la tensión superficial del agua) y al ser anfipático actúa como un emulgente o emulsionante.

El jabón en agua se disocia y la parte aniónica (el ácido graso sin hidrógeno en el grupo hidroxilo) presenta un extremo hidrófilo, el del grupo ácido carboxilo; y un extremo hidrófobo, el del extremo opuesto al ácido.

[Un ácido graso es ácido (ya fue dicho) porque en disolución acuosa desprende protones (H⁺). Pero como son ácidos débiles solo una pequeña proporción de las moléculas se encuentran disociadas y por eso la cualidad de anfipatía es baja. En cambio, un jabón en disolución se disocia al 100%. Por eso la anfipatía es mucho mayor y se comporta como un emulgente].

4.4. CAROTENOIDES Y ESTEROIDES: PROPIEDADES Y FUNCIONES.

En este apartado incluimos los lípidos insaponificables, esto es, lípidos con los que no puede hacerse jabón dado que no contienen ácidos grasos.

4.4.1. ESTEROIDES. Son lípidos derivados del **ESTERANO** (ciclopentano perhidrofenantreno).

Todos ellos comparten la estructura molecular cíclica del esterano diferenciándose en ciertos grupos funcionales (grupos alcohol, oxígeno) y en la localización de los mismos. De entre todos, destaca la familia de los **esteroles**, de gran interés biológico. Algunos de estos, junto con sus funciones, se citan a continuación:

Colesterol: forma parte de las membranas biológicas y es precursor de otros esteroides. Hay varios tipos. El exceso continuado de uno de ellos en sangre (LDL)* se asocia con accidentes cardiovasculares – aterosclerosis-, mientras que altos niveles de otro (HDL)* parece que disminuye la probabilidad de sufrirlos. [LDL es el “colesterol malo” y el HDL es el “colesterol bueno”].

*col-LDL, responde a lipoproteína de baja densidad. El colesterol circula por la sangre unido a una proteína que lo hace soluble. Este compuesto tiende a adherirse a las paredes de los vasos sanguíneos formando placas de ateroma [produce aterosclerosis, diferente de arterioesclerosis].

*col-HDL es el colesterol “bueno” y las iniciales significan lipoproteína de alta densidad. Este compuesto no se deposita en los vasos e incluso arrastra al LDL impidiendo que vuelva a pegarse a las paredes de las arterias. Por lo tanto, parece que previene las enfermedades cardiovasculares.

Testosterona, estrógenos y progesterona: son hormonas sexuales. La primera de ellas es responsable de la aparición y mantenimiento de los caracteres sexuales secundarios en los machos de muchas especies animales y también inducen a la formación de los espermatozoides. Estrógenos y progesterona fomentan la aparición y mantenimiento de los caracteres sexuales secundarios en las hembras y determinadas concentraciones de los dos tipos de hormonas desencadenan la ovulación.

Cortisol y aldosterona: son hormonas de la corteza suprarrenal; la primera hormona está relacionada con el metabolismo de glúcidos, prótidos y lípidos y la segunda, al intervenir en el control de la reabsorción de sales en los riñones, está relacionada con los fenómenos osmóticos y en consecuencia en la regulación hídrica del organismo. [→ corticoides; anabolizantes].

Ecdisona: es la hormona que controla la muda (cambio de caparazón) de los artrópodos (insectos, arácnidos, crustáceos...).

Ácidos biliares: son componentes de la bilis que, como sabemos, tienen como función emulsionar las grasas en el intestino facilitando la acción de las lipasas.

Vitamina D: interviene en la regulación del metabolismo del calcio. Normalmente se ingiere en forma de provitamina D, inactiva y es necesaria la acción de la luz ultravioleta para que, por rotura de ciertos enlaces, pase a la forma activa.

4.4.2. TERPENOS O ISOPRENOIDES.

Son moléculas formadas por derivados del isopreno (2-metil 1,3 butadieno). Se clasifican en función del número de restos de isopreno. Tienen siempre un origen vegetal y algunos son precursores de la vitamina A y del colesterol. Algunos terpenos son:

“EXTRAS” : [NO HACE FALTA ESTUDIARLOS, LEÉDLO COMO CURIOSIDAD SI HAY TIEMPO]

Monoterpenos: están formados por **dos** moléculas de isopreno. Son los aceites esenciales de las plantas. Se pueden encontrar en hojas, tallos, flores, frutos y semillas. Ej. alcanfor, geraniol, mentol, anetol, etc. Son sustancias muy aromáticas, muchas de las cuales se emplean en perfumería.

Diterpenos: formados por la unión de cuatro isoprenos. Se puede destacar al fitol que es un componente de la molécula de la clorofila y además un precursor de la vitamina A.

Tetraterpenos: cada molécula está compuesta por ocho restos de isopreno. Constituyen los pigmentos de los vegetales; existen multitud de ellos, pudiendo destacar los **carotenos**, de color naranja, muy abundantes en la naranja o la zanahoria. Es un precursor de la vitamina A: el β -caroteno es provitamina A o retinol. Interviene en el proceso de la visión y también parece estar relacionado con la regeneración de los epitelios. También pueden mencionarse las **xantofilas**, de color amarillo, los **licopenos** de color rojo o los **antocianos** de color azul.

Algunos de estos pigmentos tienen la función de dar color a flores, frutos o semillas (para hacerlos atractivos) pero también pueden colaborar con la clorofila de las hojas en la fotosíntesis captando la luz. [Los antocianos y otros terpenos están de moda: tienen propiedades antioxidantes y por eso se supone que previenen el cáncer].

Caucho: el caucho es un polímero del isopreno. Cada molécula contiene aproximadamente 1.000 de esos monómeros. Es un producto de ciertas plantas que no hay que confundir con la savia y cuya función suele ser doble: cerrar una herida que haya podido hacerse al vegetal evitando infecciones por hongos y además constituye un repelente para los animales herbívoros cuando muerden la planta (el caucho suele ir acompañado de alcaloides, que son sustancias tóxicas para los animales). El caucho tratado con azufre constituye la goma, que es un producto básico en nuestra sociedad (neumáticos, suelas, preservativos...)