Λιπαρά οξέα- Ωμέγα λιπαρά

Λευτέρης Μαρίνος

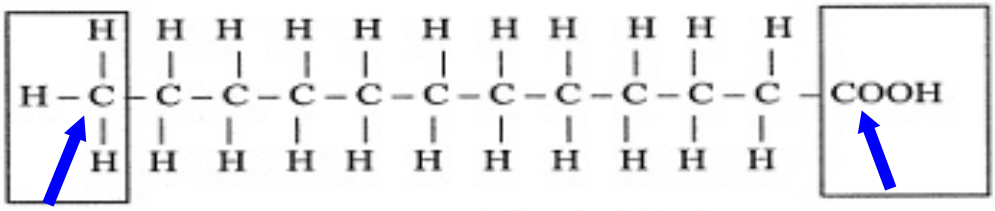
MSc Φαρμακοποιός

Επειδή ο κοινός διαλύτης υγρών στους ζώντες οργανισμούς είναι το νερό, θα περίμενε κανείς ότι όλα τα χημικά συστατικά των κυττάρων θα ήταν πολικές ουσίες που θα διαλύονται με ευκολία σε αυτό. Αν και αυτό ισχύει σαν γενικός κανόνας, υπάρχει μια κάπως ετερογενής τάξη βιολογικών μορίων, τα οποία είναι διαλυτά σε μη πολικούς διαλύτες όπως ο αιθέρας, το χλωροφόρμιο ή ελαφρώς πιο πολικούς όπως η ακετόνη και η μεθανόλη. Τα μόρια που ανήκουν σε αυτή την ομάδα ονομάζονται συλλογικά Λιπίδια και σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με τα λιπαρά οξέα. Στα λιπίδια περιλαμβάνονται τα λίπη, τα έλαια και οι κηροί. Η σπουδαιότητα των λιπιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό δεν έγκειται μόνο στη ενεργειακή σημασία τους, αλλά και στη χρησιμοποίησή τους σαν δομικά συστατικά στις κυτταρικές μεμβράνες (π.χ. φωσφολιπίδια, εξαιτίας του αμφιφυλικού χαρακτήρα τους), ή σαν βασικό συστατικό στο σχηματισμό ορμονών (η χοληστερόλη αποτελεί το βασικό πρόδρομο μόριο των ορμονών φύλλου). Προσφέρουν επίσης θερμική μόνωση στον υποδόριο ιστό και ορισμένα όργανα, ενώ τα μη πολικά λιπίδια λειτουργούν σαν ηλεκτρικοί μονωτές επιτρέποντας την γρήγορη μετάδοση των νευρικών ώσεων στους περιβεβλημένους με μυελίνη άξονες των νευρώνων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της σπουδαιότητας τους είναι ότι πάνω από το μισό του ξηρού βάρους του εγκεφάλου οφείλεται στα λίπη.

Όπως ειπώθηκε και προηγουμένως τα λιπίδια περιλαμβάνουν τα λίπη, τα οποία στην απλούστερη μορφή τους, στα απλά λίπη είναι εστέρες των λιπαρών οξέων με μια αλκοόλη, τη γλυκερόλη (όταν βρίσκονται σε υγρή φάση καλούνται έλαια.),ενώ στα σύνθετα υγρά, μια άλλη ομάδα λιπών, αποτελούνται από εστέρες με επιπλέον λειτουργικές ομάδες από αυτές των λιπαρών οξέων και των αλκοολών (π.χ. τα φωσφολιπίδια εκτός των λιπαρών οξέων και των αλκοολών περιέχουν και φωσφορικές ομάδες).

Πέραν της χοληστερόλης, τα περισσότερα λίπη στο ανθρώπινο σώμα συντίθενται από ενώσεις γνωστές σαν λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα είναι

καρβοξυλικά οξέα με συχνά μακριές αδιακλάδωτες αλιφατικές αλυσίδες, οι οποίες μπορούν να είναι κορεσμένες η ακόρεστες. Τα λιπαρά οξέα με μόνο απλούς δεσμούς ονομάζονται κορεσμένα επειδή είναι κορεσμένα με το μέγιστο αριθμό ατόμων υδρογόνου που μπορούν να ενωθούν με κάθε ένα από τα άτομα άνθρακα του μορίου. Με άλλα λόγια όλοι οι άνθρακες του μορίου είναι συνδεδεμένοι με δύο άτομα υδρογόνου εκτός από τον άνθρακα της καρβοξυλικής ομάδας που δεν ενώνεται με κανένα και τον άνθρακα στο άλλο τέλος της αλυσίδας (ωμέγα άνθρακας) που είναι ενωμένος με τρία άτομα υδρογόνου.

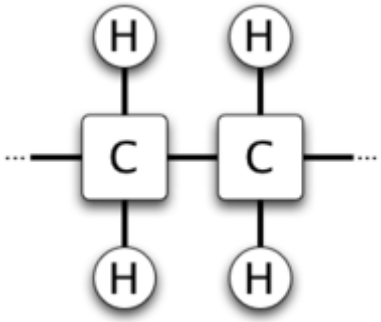
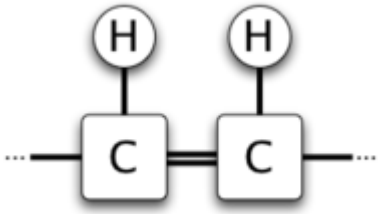
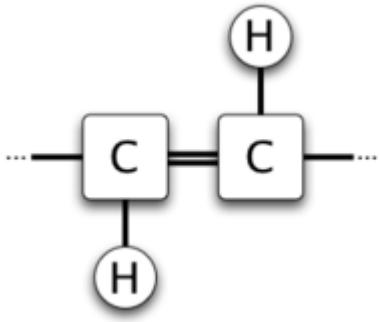


Τελικό μεθύλιο
Ωμέγα άνθρακας

LAURIC ACID
12 carbons

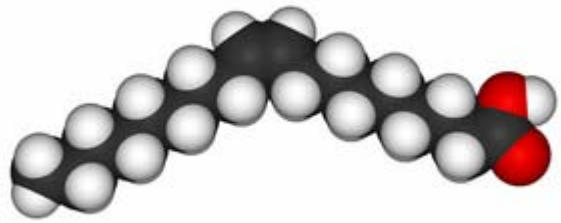
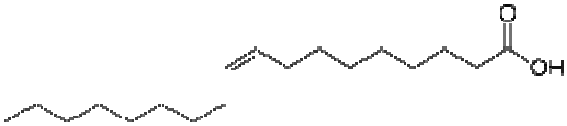
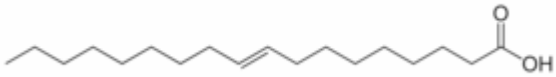
Καρβοξύλιο
Υδρόφιλη ομάδα
Δέλτα άνθρακας

Τα λιπαρά οξέα με ένα διπλό δεσμό καλούνται μονοακόρεστα ενώ αυτά που περιέχουν περισσότερους του ενός διπλούς δεσμούς ονομάζονται πολυακόρεστα. Η διαμόρφωση της γεωμετρίας των γειτονικών ατόμων υδρογόνου, στα άτομα άνθρακα που ενώνονται με διπλό δεσμό, μπορεί να είναι **Cis**, όταν είναι στην ίδια μεριά ή **trans** όταν είναι στην αντίθετη.

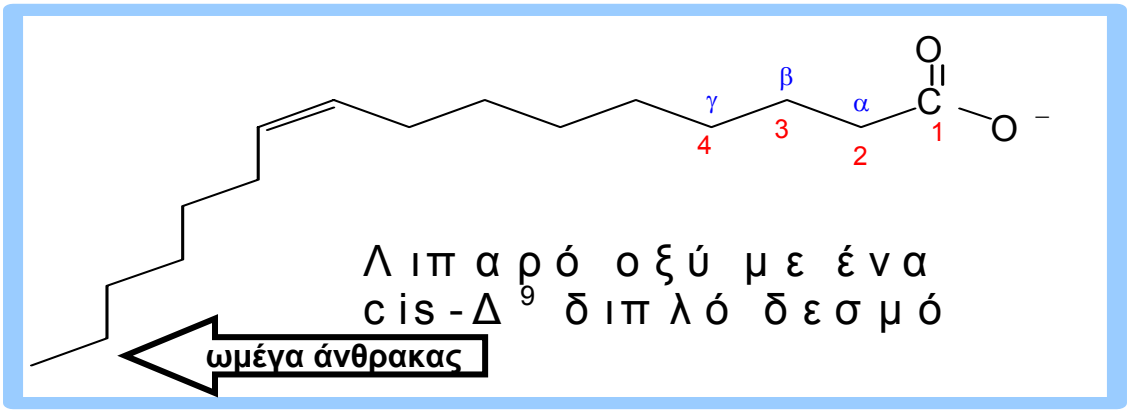
Κορεσμένα λιπαρά οξέα	***Cis*-ακόρεστο λιπαρό οξύ**	***Trans*-ακόρεστο λιπαρό οξύ**
		
Κορεσμένα άτομα άνθρακα (το κάθε ένα με δύο υδρογόνα) που ενώνονται με ένα απλό	Ακόρεστα άτομα άνθρακα (το κάθε ένα με ένα άτομο υδρογόνου) που ενώνονται με ένα διπλό δεσμό. *Cis* διάταξη.	Ακόρεστα άτομα άνθρακα (το κάθε ένα με ένα άτομο υδρογόνου) που ενώνονται με ένα διπλό δεσμό. *Trans* διάταξη.

Οι περισσότεροι διπλοί δεσμοί που φτιάχνονται στα βιολογικά συστήματα είναι cis. Είναι η **cis** διαμόρφωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων που εμποδίζει το πακετάρισμα των λιπαρών οξέων στις κυτταρικές μεμβράνες και έτσι **αυξάνει τη ρευστότητα** τους. Τα κορεσμένα λιπαρά (όπως το βούτυρο ή το λαρδί) καθώς και τα λιπαρά οξέα με trans διπλούς δεσμούς (όπως η μαργαρίνη) τείνουν να είναι στερεά σε θερμοκρασίες δωματίου. Αντίθετα τα φυσικά λιπαρά οξέα με cis διπλούς δεσμούς τείνουν να είναι υγρά. Τα trans ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι περισσότερο γραμμικά μόρια με υψηλότερα σημεία τήξης. Με την τεχνητή υδρογόνωση των φυτικών ελαίων που πραγματοποιείται συχνά στη βιομηχανία τροφίμων, δημιουργούνται λιπαρά οξέα με μικρότερο αριθμό διπλών δεσμών καθώς επίσης και trans λιπαρά οξέα.

Όταν τα trans λιπαρά οξέα ενσωματώνονται στις κυτταρικές μεμβράνες, τότε η ρευστότητά τους μειώνεται και τα κύτταρα δυσκολεύονται να λειτουργήσουν. Να σημειώσουμε όμως ότι δεν παράγονται όλα τα trans λιπαρά οξέα κατά την επεξεργασία των φυτικών ελαίων. Π.χ. το φυσικό βούτυρο αποτελείται από 5% trans λιπαρά.

Ολεϊκό οξύ	**Ελαϊδικό οξύ**
Το Ολεϊκό οξύ είναι ένα cis ακόρεστο λιπαρό οξύ που αποτελεί το 55-80% του ελαιολάδου.	Το Ελαϊδικό οξύ είναι ένα trans ακόρεστο λιπαρό οξύ που βρίσκεται συχνά στα υδρογονωμένα φυτικά έλαια**.**
	
	

Όπως ειπώθηκε και παραπάνω ένα λιπαρό οξύ διαθέτει ένα καρβοξυλικό οξύ στο ένα του άκρο και μια μεθυλική ομάδα στο άλλο. Τα άτομα του άνθρακα σε μία ανθρακική αλυσίδα παίρνουν το όνομα γραμμάτων της Ελληνικής αλφαβήτου ανάλογα με την απόστασή τους από το καρβοξυλικό οξύ.

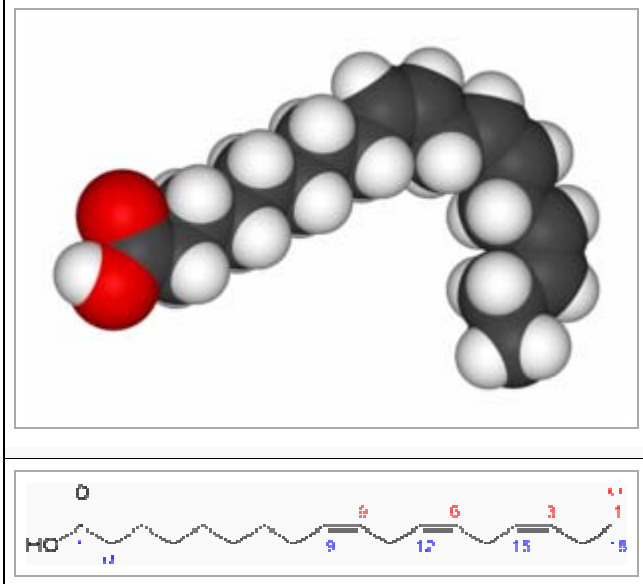


Ο κοντινότερος σε αυτό άνθρακας είναι ο άλφα, ο επόμενος ο βήτα κ.τ.λ.

Σε μια μακριά ανθρακική αλυσίδα ενός λιπαρού οξέως, ο άνθρακας του τελικού μεθυλίου καλείται ωμέγα. Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που μεσολαβούν από το ωμέγα άκρο του λιπαρού οξέως έως το διπλό δεσμό, διακρίνουμε 3 ομάδες λιπαρών οξέων τα ω3,ω6 και ω9 λιπαρά οξέα. Παράδειγμα:επειδή ο κοντινότερος διπλός δεσμός στο ωμέγα άκρο του **άλφα- λινολενικού οξέος** είναι 3 άτομα άνθρακα μακριά αυτό, αυτό καλείται **ω3 λιπαρό οξύ.** Εναλλακτικά το καρβοξυλικό άκρο του μορίου

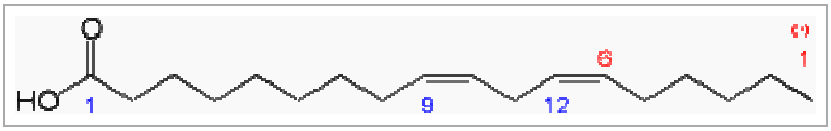
καλείται δέλτα (Δ) και ο διπλός δεσμός στο μόριο προσδιορίζεται σε σχέση με την απόσταση που έχει από αυτόν, όπως π.χ. στο μόριο που εικονίζεται στο παραπάνω σχήμα βρίσκεται στη θέση Δ^9 (ο αριθμός του άνθρακα που έχει το διπλό δεσμό εμφανίζεται σαν εκθέτης).Ο ανθρώπινος οργανισμός έχει την ικανότητα να παράγει

άλφα-λινολενικό οξύ



τα περισσότερα από τα λιπαρά που χρειάζεται όπως τη χοληστερόλη, κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα, υπάρχουν όμως δύο λιπαρά οξέα για τα οποία ο οργανισμός δεν μπορεί να προβεί στη *de novo* βιοσύνθεσή τους, αλλά μπορεί χρησιμοποιώντας αυτά σαν υπόστρωμα να βιοσυνθέσει πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μεγαλύτερων ανθρακικών αλυσίδων. Αυτά είναι το **λινολεϊκό οξύ και** το **άλφα-λινολενικό οξύ.** Το **λινολεϊκό οξύ** αποτελείται από 18 άτομα άνθρακα με δύο διπλούς δεσμούς και είναι ένα **ωμέγα 6** λιπαρό οξύ, ενώ το **άλφα-λινολενικό οξύ** αποτελείται επίσης από 18 άτομα άνθρακα αλλά με

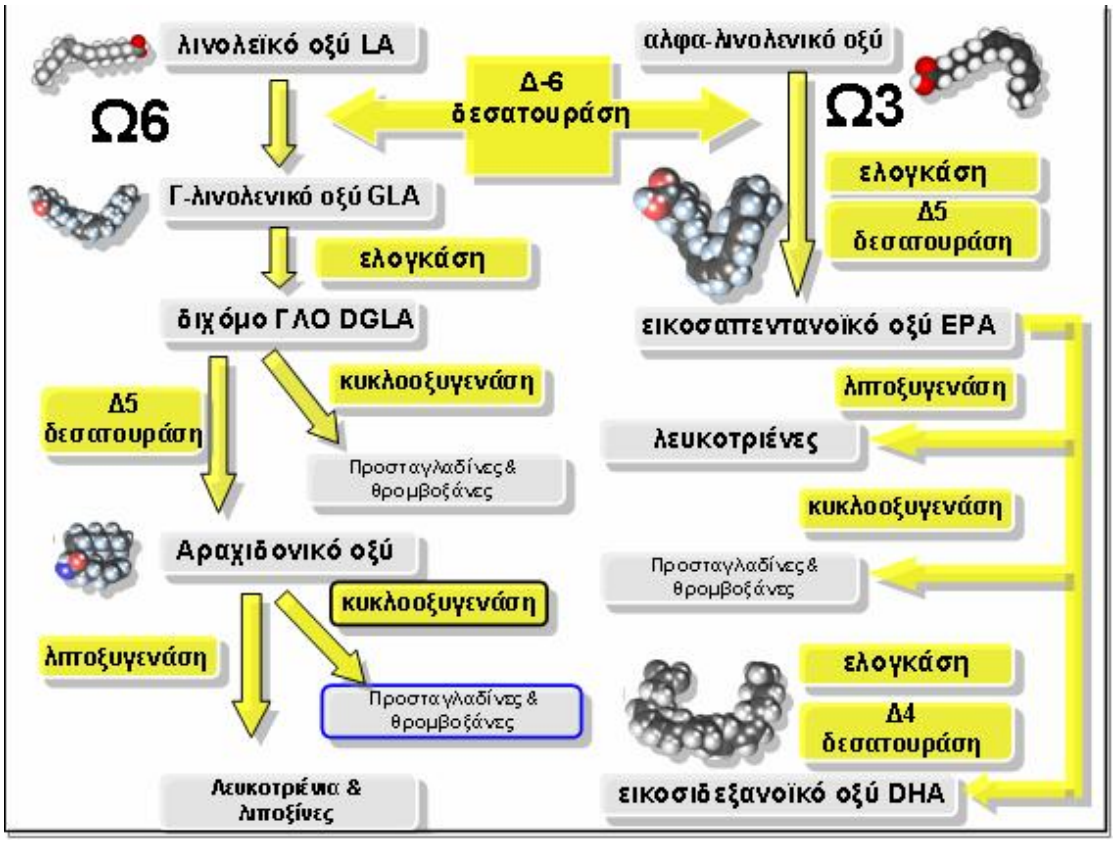
λινολεϊκό οξύ



τρεις διπλούς δεσμούς και είναι ένα **ωμέγα 3** λιπαρό οξύ. Η θέση του διπλού δεσμού σε ένα μόριο παίζει καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία του μέσα στον οργανισμό και είναι ακόμα πιο σημαντική για τους διπλούς δεσμούς κοντά στο μεθυλικό άκρο, δεδομένου ότι το ο ανθρώπινος οργανισμός δεν μπορεί να προσθέσει διπλούς δεσμούς κοντά σε αυτό. Στον ανθρώπινο οργανισμό δεν υπάρχει η δυνατότητα να βιοσυνθεθούν ωμέγα 3

και ωμέγα 6 λιπαρά οξέα λόγο της μη ύπαρξης ενζύμων με τη δυνατότητα πρόσθεσης διπλού δεσμού μακρύτερα από τον 9^{o} άνθρακα, μετρώντας από το καρβοξυλικό άκρο. Για τον ίδιο λόγο δεν είναι δυνατές μετατροπές των ωμέγα 3 σε ωμέγα 6 και το αντίθετο. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τα ωμέγα 3 και 6 λιπαρά χαρακτηρίζονται ως **απαραίτητα**, δηλαδή ο οργανισμός δεν μπορεί να προβεί στη de novo σύνθεσή τους και είναι υποχρεωμένος να τα αποκτήσει από την τροφή. Όμως είναι δυνατόν να ιοσυνθεθούν ωμέγα 9 λιπαρά οξέα όπως είναι επίσης δυνατόν να προστεθούν και άλλοι διπλοί δεσμοί κοντά όμως στο καρβοξυλικό άκρο.

Μετά την εντερική απορρόφησή τους τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μεταφέρονται στο ήπαρ, όπου σε περίπτωση



ένδειας της τροφής σε αραχιδονικό οξύ (AA), το απαιτούμενο AA για τον οργανισμό προέρχεται από το LA. Η βιομετατροπή τόσο του LA σε AA όσο και των υπολοίπων πολυακόρεστων λιπαρών οξέων μεταξύ τους πραγματοποιείται με τη βοήθεια μιας σειράς ενζύμων που εδράζονται στα μικροσώματα του ενδοπλασματικού δικτύου ή στα μιτοχόνδρια. Έτσι το LA μετατρέπεται σε GLA και το τελευταίο σε DGLA και ακολούθως σε AA, ενώ τα άλφα λινολενικό οξύ ALA μετατρέπεται σε EPA και αυτό σε DHA. (Το GLA και το ALA είναι

ισομερή μόρια, με το πρώτο όμως να είναι ωμέγα 6 και το δεύτερο ωμέγα 3. Οι δε ονομασίες τους είναι κοινές και τα συνθετικά άλφα και γάμα δεν έχουν καμία χημική σημασία). Μετά τους ανωτέρω βιοσχηματισμούς στο ήπαρ, τα ΠΛΟ μεταφέρονται στους ιστούς, όπου χρησιμεύουν ως δομικό συστατικό των φωσφολιπιδίων των κυτταρικών μεμβρανών διεργασία η οποία είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της δομής , της ρευστότητας και της λειτουργικότητας των μεμβρανών και όπου το ΑΑ αποτελεί υπόστρωμα για τη σύνθεση των εικοσανοειδών (προσταγλαδίνες κ.τ.λ.). Για κάθε πολυακόρεστο λιπαρό οξύ η συγκέντρωση του στα φωσφολιπίδια εξαρτάται από την αναλογία του στο σύνολο των λιπαρών οξέων της διατροφής. Το είδος του πολυακόρεστου λιπαρού οξέως που βρίσκεται ενσωματωμένο στα φωσφολιπίδια της κυτταρικής μεμβράνης εξαρτάται από το λόγο LA:ALA της διατροφής. Έτσι όταν το LA και το ALA συνυπάρχουν στη δίαιτα με λόγο 6:1, ευνοείται η βιοσύνθεση του ΑΑ από το LA συγκριτικά με το σχηματισμό του DHA από το ALA. Το ένζυμο Δ^6 δεσατουράση είναι κοινό για το πρώτο στάδιο των βιομετασχηματισμών των ωμέγα 3 και 6 λιπαρών οξέων, οπότε το LA και το ALA ανταγωνίζονται για την λειτουργία του. Η δράση του ενζύμου αναστέλλεται από το διαβήτη και το αλκοόλ.

Οι κύριες πηγές των ωμέγα 3 λιπαρών οξέων είναι τα φυτικά έλαια που περιέχουν ALA και κυρίως τα ψάρια τα οποία είναι πλούσια σε EPA και DHA. Το ALA βρίσκεται συχνά στα πράσινα φύλλα και είναι εντοπισμένο στους χλωροπλάστες. Άλλες πηγές με μικρότερη όμως συγκέντρωση ωμέγα 3 λιπαρών οξέων είναι τα καρύδια, τα λαχανικά γενικώς, κάποια φρούτα, τα πουλερικά, το κρέας και ο κρόκος του αυγού. Από τα έλαια τα σογιέλαιο και το έλαιο του λιναρόσπορου περιέχουν ALA σε ικανή ποσότητα. Αντίθετα τα ιχθυέλαια είναι σχετικά φτωχά σε ALA αλλά πλούσια σε EPA και DHA. Στα ψάρια η συγκέντρωση τους διαφέρει από είδος σε είδος αλλά διαφέρει και ο εντοπισμός των ω3. Στα πελαγικά είδη ψαριών όπως η ρέγκα, το σκουμπρί, η σαρδέλα η αντσούγια κα τα ω3 βρίσκονται αποθηκευμένα κυρίως στο φιλέτο των ψαριών, ενώ στα ψάρια που ζουν κοντά στο βυθό των θαλασσών όπως ο βακαλάος, τα ω3 βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο ήπαρ των οργανισμών αυτών. Η μεγάλη διαφορά στη σύσταση των λιπαρών οξέων που συναντάμε

στα ψάρια σε σχέση με αυτά του χερσαίου περιβάλλοντος έγκειται στις θεμελιώδεις διαφορές της τροφικής αλυσίδας του θαλάσσιου περιβάλλοντος σε σχέση με τις καλλιέργειες φυτών και ζώων στις δυτικές κοινωνίες. Στις τελευταίες παράγονται ζωικά λίπη που προέρχονται κυρίως από τα μηρυκαστικά και τους χοίρους καθώς και σπορέλαια πολλών ειδών. Τα ζωικά λίπη είναι γενικά πλούσια σε κορεσμένα λιπαρά οξέα και αυτό οφείλεται στο ότι η μικρή αλλά σημαντική ποσότητα ω3 λιπαρών στα πράσινα μέρη των φυτών, μαζί και με άλλα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, καταναλώνεται από τα μηρυκαστικά και στη συνέχεια υφίσταται αμέσως εκτεταμένη βιουδρογόνωση στον πρώτο και μέγιστο στόμαχο των μηρυκαστικών(από τους μικροοργανισμούς που μετατρέπουν την κυτταρίνη σε οξικά παράγωγα) παράγοντας κορεσμένα λιπαρά οξέα. Σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι οι ιστοί των μηρυκαστικών να διαθέτουν κατά κύριο λόγο κορεσμένα λιπαρά οξέα. Επίσης τα φυτικά έλαια που παράγονται στο δυτικό κόσμο είναι κατά κανόνα πλουσιότερα σε ωμέγα 6 λιπαρά (ηλιέλαιο,καλαμποκέλαιο) καθώς και σε μονοακόρεστα λιπαρά από ότι σε ωμέγα 3.Αντίθετα στην τροφική αλυσίδα του θαλάσσιου περιβάλλοντος οι παραγωγοί στους ωκεανούς είναι οι μονοκύτταροι φυτοπλανκτονικοί οργανισμοί, κυρίως άλγη, που αποτελούν πηγή πλούσια σε ω 3 καθώς και σε άλλα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Αυτοί αποτελούν και την κύρια τροφή ζωοπλανκτονικών οργανισμών, οι οποίοι με τη σειρά τους αποτελούν τροφή των διηθητών τελεοστικών ψαριών (ψάρια με οστέινο σκελετό). Στην τροφική αυτή διαδρομή δεν υπάρχουν βιουδρογονώσεις και έτσι τα ιχθυέλαια είναι πλούσια σε ω3 λιπαρά. Επίσης όμως υπάρχουν κάποια ψάρια, λίγα στον αριθμό, τα οποία δεν είναι πλούσια σε ω3 λιπαρά όπως π.χ. ο ξιφίας ή η γλώσσα.

Αν και είναι φανερά τα οφέλη από την κατανάλωση των ωμέγα λιπαρών οξέων θα άξιζε να αναφερθεί και μια ιδιότητά τους που μπορεί να τα μετατρέψει σε επικίνδυνες για την υγεία ουσίες. Και αυτό επειδή οι διπλοί δεσμοί μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία ελευθέρων ριζών και αντιδρώντας με το οξυγόνο να σχηματίσουν ασταθή λιπιδικά υπεροξείδια. Αυτά διαθέτουν τον ίδιο ασταθή δεσμό οξυγόνου-οξυγόνου όπως και το υπεροξείδιο του υδρογόνου, και θα μπορούσαν να προκαλέσουν καρκίνο.

Τέτοιου είδους οξειδώσεις συμβαίνουν συχνά όταν το καυτό λάδι έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο του αέρα. Τα ταχυφαγία καθώς και τα εστιατόρια που προσφέρουν τηγανισμένα φαγητά στο ίδιο λάδι όλη την ημέρα, στην πραγματικότητα προσφέρουν ένα μεγάλο αριθμό λιπιδικών υπεροξειδίων.

Βιβλιογραφία

- Sargent, **J.** R. (1995). (n-3)Polyunsaturated fatty acids and farmed fish. In ***Fish Oil Technology, Nutrition and Marketing,*** pp. 67-94 [R. **J.** Hamilton and R. D. Rice, editors]. High Wycombe: P. **J.** Barnes and Associates.
- Sargent, **J.** R., Bell, **J.** ***G.,*** Bell, M. V., Henderson, R. **J.** & Tocher, D. R. (1995~)R. equirement criteria for essential fatty acids. Symposium of European Inland Fisheries Advisory Committee. ***Journal of Applied***
- Sargent, **J.** R., Bell, M. V., Bell, **J.** ***G.,*** Henderson, R. **J.** & Tocher, D. R. (19956). Origins and functions of (n-3) polyunsaturated fatty acids in marine organisms. In ***Phospholipids: Characterisation, Metabolism and Novel Biological Applications,*** pp. 248-259 ***[G.*** Cevc and F. Paltauf, editors]. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society Press.
- Sargent, **J.** R., Bell, M. V. & Henderson, R. J. (1996). Protists as sources of (n-3) polyunsaturated fatty acids for vertebrate development. In ***Protistological Actualities. Proceedings of the 2nd European Conference*** *on* ***Protistology and the 8th European Conference*** *on* ***Ciliate Biology,*** pp. **54-64** ***[G.*** Brugerolle and J. P. Mignot, editors]. Available from J. Senaud, Biologie des Protists, 63177 Aubiere Cedex, France.
- Sargent, **J.** R. & Henderson, R. J. (1995). Marine (n-3) polyunsaturated fatty acids. In ***Developments in Oils and Fats,*** pp. 32-65 [R. **J.** Hamilton, editor]. London: Blackie Academic and Professional.
- Simopolous, A. P. (1991). Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. ***AmericanJournal of Clinical Nutrition*** **54,** 438-463.
- van Beusekom, J. & Diel-Christiansen, ***S.*** (1993). ***A Synthesis of Phyto- and Zooplankton Dynamics in the North Sea Environment.*** Godalming: World Wildlife Fund.