

LIPIDI E ANTIOSSIDANTI: SINERGIA PER IL BENESSERE

FREGA N.⁽¹⁾, COCCHI M.⁽²⁾, CARAMIA G.⁽³⁾

⁽¹⁾ *Dipartimento di Biotecnologie Agrarie ed Ambientali Facoltà di Agraria, Università di Ancona.*

⁽²⁾ *Scottish Agricultural College.*

⁽³⁾ *Divisione di Pediatria e Neonatologia Azienda Ospedaliera "G. Salesi" - Ancona-*

Introduzione.

La gamma di materie prime diretta all'industria, per l'ottenimento degli oli e grassi alimentari e dei loro prodotti di trasformazione, è molto ampia. Fanno parte di questa, sia i substrati di origine animale che vegetale, tralasciando per adesso il sego, il burro e lo strutto, substrati tipici del regno animale la cui disponibilità è legata alla produzione zootecnica.

Gli oli e grassi di origine vegetale possono essere suddivisi in tre grandi categorie:

- 1) quelli estratti da semi oleaginosi come: arachide, soia, girasole, cartamo, cacao, palmisti ecc.;
- 2) quelli estratti da frutti oleosi come: oliva, cocco e palma;
- 3) e quelli che si ottengono dall'estrazione dei sottoprodotti dell'industria enologica, conserviera, amidacea e tessile come: vinaccioli, pomodoro, mais e cotone.

La produzione e quindi il consumo di olio estratto da semi e da frutti oleosi e dei loro prodotti di trasformazione (margarine e shortenings) ha subito un incremento notevole dagli anni '60 in poi, specialmente da parte di quelle popolazioni che per abitudini alimentari, per motivi climatici o socioculturali utilizzavano in modo predominante grassi di origine animale. Infatti negli ultimi anni la tipologia dei grassi assunti con la dieta si è notevolmente modificata. Nella formulazione della dieta si è assistito alla sostituzione dei grassi animali con quelli vegetali e in particolare con quelli in cui gli acidi grassi saturi sono rappresentati per circa il 10% e quelli polinsaturi per il 5-6%. Composizione ritenuta, secondo le più recenti acquisizioni della scienza nutrizionistica, bilanciata per una corretta alimentazione. Una composizione di questo tipo, o comunque molto simile a questa, si riscontra proprio nell'olio di oliva.

Questo spiega perchè ultimamente, mediante tecniche di miglioramento genetico, si sono selezionate nuove varietà, in particolare di girasole e cartamo in modo da ottenere oli ad alto contenuto in acido oleico simili all'olio di oliva. Anche se ciò, come si è detto, risulta molto positivo, tuttavia fornisce un substrato facilmente utilizzabile per essere fraudolentemente miscelato con l'olio di oliva.

Specie Reattive dell'Ossigeno

L'ossigeno è una molecola indispensabile per la vita di molti esseri viventi compreso l'uomo, gran parte dell'ossigeno viene utilizzato a livello mitocondriale dove si produce oltre l'80% di ATP di cui abbiamo bisogno. L'organismo umano ha sviluppato sistemi di difesa antiossidanti per concentrazioni di ossigeno non superiori al 21%. Ciò è confermato dallo sviluppo della retinopatia che si è osservava con grande frequenza fino al 1994 con l'uso di incubatrici per i prematuri con concentrazioni di ossigeno superiore al 21%. L'incidenza di questa patologia si è ridotta attraverso un più accurato controllo delle concentrazioni di O_2 nell'organismo e con la somministrazione, ai prematuri, di α -Tocoferolo. In questo delicato processo, alla luce delle moderne acquisizioni era ed è coinvolto il DHA, Acido grasso a lunga catena e ad elevato grado di insaturazione, del quale viene oggi riconosciuta l'indispensabilità per il corretto funzionamento dei meccanismi fotorecettoriali. I processi che si sviluppano in condizioni di alta concentrazione di O_2 determinano una complessa serie di reazioni indesiderabili con produzione di specie reattive dell'ossigeno (Radicali liberi e Non-radicali). Figura 1. Nella figura 2 sono rappresentati i principali antiossidanti (endogeni e esogeni) in grado di disattivare le specie reattive dell'ossigeno.

Figura 1. Illustrazione dei meccanismi di generazione delle specie reattive dell'ossigeno rispetto alla quantità di O_2 prodotta da una dieta di 2400 Kcal.

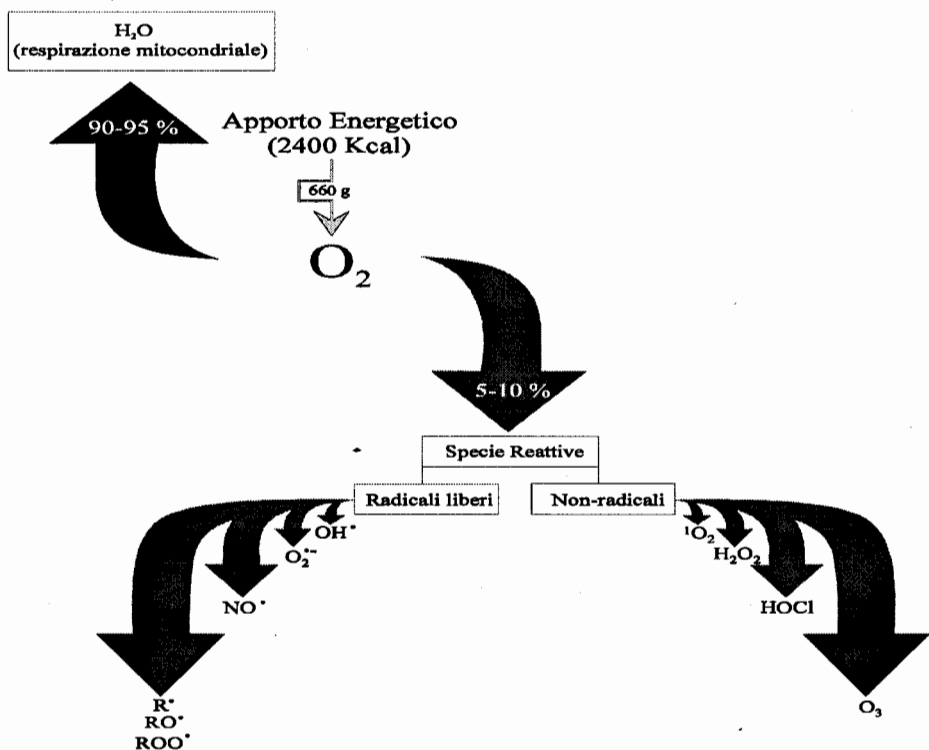
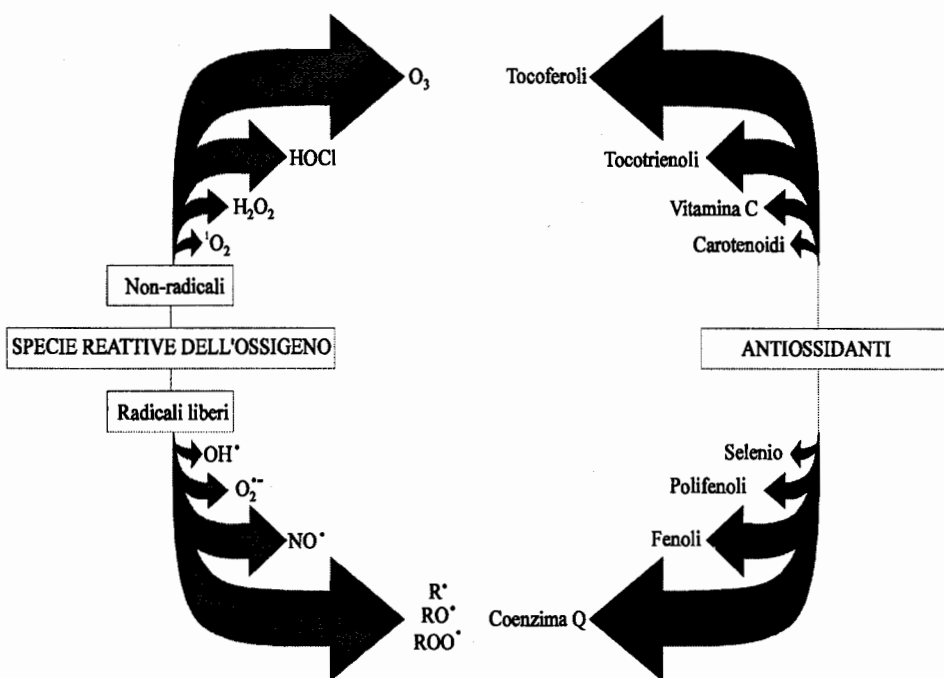


Figura 2. Principali antiossidanti (endogeni ed esogeni).



Ossidazione dei grassi

Le principali alterazioni a cui vanno incontro gli oli, i grassi e gli alimenti ricchi di lipidi, escludendo naturalmente in questi ultimi le alterazioni di tipo microbiologico e quelle dovute all'interazione tra più costituenti endogeni (reazione di Maillard), sono l'idrolisi dei triacilgliceroli (trigliceridi) e l'ossidazione.

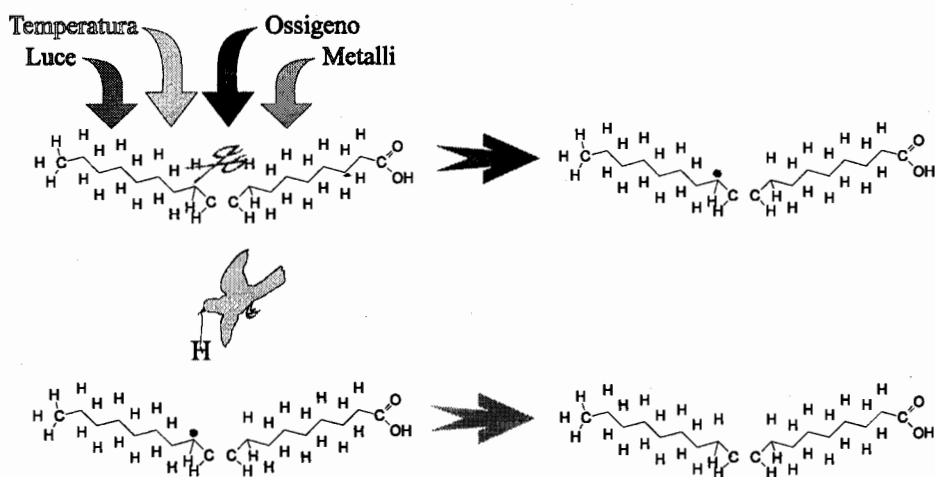
La reazione di idrolisi produce acidi grassi liberi per rottura chimica o enzimatica dei legami esterei dei triacilgliceroli. La concentrazione degli acidi grassi liberi presenti in un olio o in un grasso, che ne determinano l'acidità, rappresenta uno dei più importanti parametri di qualità per la commercializzazione degli oli di semi, ed è alla base della valutazione merceologica degli oli provenienti dalla lavorazione delle olive¹.

La reazione di ossidazione invece dà origine ad una serie di prodotti di neoformazione che, oltre a modificare le caratteristiche olfattive e quindi organolettiche del substrato, pongono seri interrogativi di carattere sanitario²⁻⁶. Questo tipo di alterazione è dovuta all'interazione tra l'ossigeno atmosferico e i doppi legami delle catene idrocarburiche degli acidi grassi insaturi, e qualunque sia l'aspetto meccanicistico dell'innesco (autossidativo, fotossidativo o termossidativo), la reazione prevede un meccanismo autocatalitico e procede, attraverso la formazione di radicali liberi, in un tipico processo a catena. Il meccanismo della reazione,

in funzione della natura chimica e della concentrazione dei composti che si formano, viene suddiviso in tre fasi distinte⁷⁻¹⁰: *iniziazione* detto anche periodo di induzione (cioè di innesco e di formazione dei primi radicali e dei corrispondenti idroperossidi), *propagazione* (con formazione e demolizione degli idroperossidi) e *terminazione* (spegnimento o incontro tra i radicali liberi).

Anche se non tutti gli aspetti meccanicistici della reazione di ossidazione sono stati chiariti nei dettagli, specialmente per quanto riguarda l'innesco, i primi prodotti che si formano, detti anche prodotti primari dell'ossidazione, sono gli idroperossidi (ROOH). Gli idroperossidi a causa della presenza di alcuni metalli allo stato ionico, si demoliscono già nel periodo di induzione dando origine a radicali *alcossilici* (RO•); in seguito la demolizione è in funzione della loro concentrazione e dà origine a radicali *alchilici* (R•), *alcossilici* e *idroperossidici* (RO•, ROO•). Successivamente, dai radicali mono- e bi-ossigenati (RO•, ROO•) si formano prodotti maleodoranti e polimeri, di diversa natura chimica (detti prodotti secondari dell'ossidazione), che conferiscono al grasso la cosiddetta rancidità.

Figura 3.- Parametri chimici e chimico-fisici che agiscono sul periodo di induzione.



La durata del periodo di induzione dipende da numerosi parametri (figura 3) e in particolare dal grado di insaturazione del substrato, cioè dalla composizione quali-quantitativa in acidi grassi. Durante questo periodo, comunque, non si avvertono ancora cambiamenti organolettici (ed in particolari olfattivi) del grasso: quindi più lunga sarà la fase di induzione e più stabile risulterà il substrato; questo naturalmente si traduce in una più lunga vita di scaffale o "shelf life" del prodotto.

Gli oli ad elevato contenuto di acidi grassi polinsaturi (PUFA, PolyUnsaturated Fatty Acids), a parità di altri parametri, si ossidano più velocemente rispetto a quelli in cui gli acidi grassi polinsaturi sono meno rappresentati.

Antiossidanti

Gli antiossidanti sono quei composti naturali o di sintesi che presenti o aggiunti a un substrato lipidico o ad un alimento ricco di lipidi, anche se in piccola quantità, interagiscono con i radicali liberi. Proprio in funzione del meccanismo con cui agiscono, questi vengono suddivisi in antiossidanti di *primo*, di *secondo* e di *terzo tipo*.

Gli antiossidanti di *primo tipo* sono fundamentalmente composti di natura fenolica che bloccano i radicali liberi mediante la cessione di un atomo di idrogeno, interrompendo così la reazione a catena. L'effetto si traduce in un rallentamento della velocità della reazione, con un incremento del periodo di induzione e quindi della conservabilità del prodotto.

Gli antiossidanti di *secondo tipo* impediscono la formazione di radicali liberi. In pratica si tratta di composti chelanti in grado di complessare i metalli presenti nel substrato, evitando l'interazione catalitica dei metalli con gli idroperossidi.

Vengono considerati antiossidanti di *terzo tipo* tutti gli accorgimenti ambientali, tecnologici e commerciali i cui effetti vanno nel senso di rallentare l'innesco e quindi la formazione dei radicali liberi, prolungando il periodo di induzione.

Tra gli antiossidanti di primo tipo naturalmente presenti negli oli e grassi di origine vegetale vanno ricordati i tocoferoli e i tocotrienoli. I tocoferoli sono composti liposolubili diversamente rappresentati nei vari substrati lipidici vegetali. Se ne conoscono quattro tipi diversi, α , β , γ , δ . ed i corrispondenti tocotrienoli, α -T₃, β -T₃, γ -T₃, δ -T₃. (triinsaturi rispetto ai tocoferoli nella catena idrocarbureica laterale). Oltre alla funzione biologica in vivo (Vitamina E, attività che aumenta dal δ - all' α -tocoferolo), in virtù della loro struttura molecolare i Tocoferoli e i Tocotrienoli svolgono un'azione antiossidante che cresce dall' α - al δ - (Figura 4).

Figura 4.

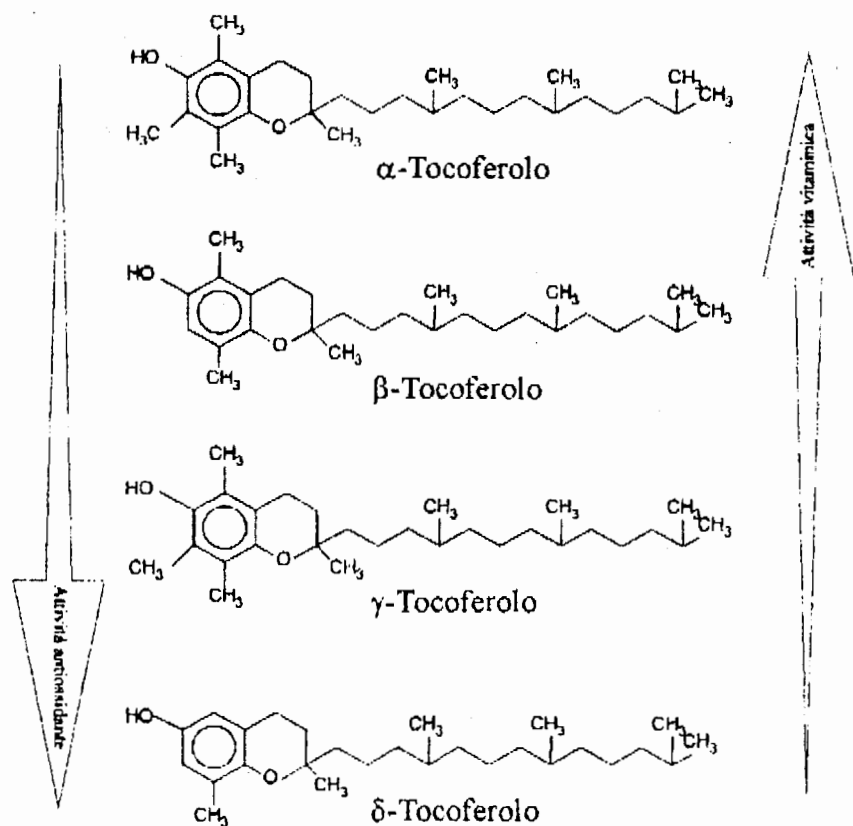
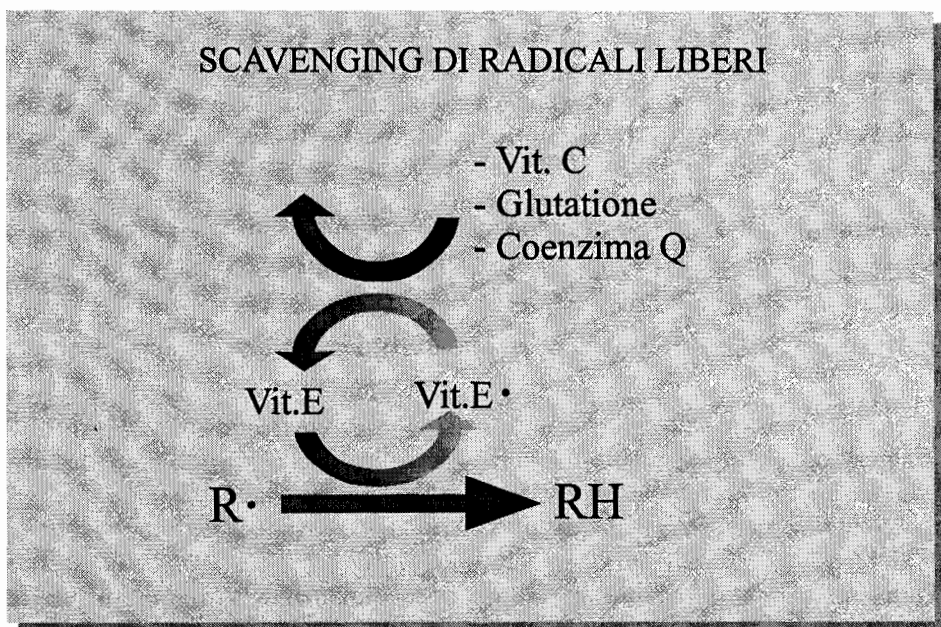


Figura 4. Attività vitaminica e antiossidante dei tocoferoli

I Tocoferoli e i Tocotrienoli in presenza di Vitamina C, di Glutazione o di coenzima Q vengono rigenerati riacquistando la funzione di antiossidante. La vitamina C, il Glutazione e il Coenzima Q si comportano come dei veri e propri scaricatori di Radicali liberi (Scavenging di Radicali Liberi) Figura 5.

Figura 5.- Meccanismo di rigenerazione di vitamina E.



La quantità di antiossidanti naturali che si riscontra negli oli e nei grassi vegetali edibili più diffusi è in funzione non solo del tipo e qualità della matrice botanica da cui l'olio è stato estratto, ma anche della natura ed intensità dei trattamenti chimici e chimico-fisici a cui gli oli e i grassi vengono sottoposti (raffinazione). Durante il processo di raffinazione, previsto per tutti gli oli e grassi con esclusione degli oli vergini di oliva, il contenuto di composti a carattere antiossidante viene ridotto, nei casi migliori, del 40-50%, tanto che molto spesso occorre aggiungere antiossidanti di sintesi.

Forse non è secondario ricordare che durante il processo di raffinazione si formano, anche se in piccola quantità in funzione dell'intensità del trattamento, acidi grassi in configurazione *trans*. Questi acidi in effetti sono tipici dei grassi idrogenati in quanto si formano principalmente durante il processo di idrogenazione. Gli acidi grassi *trans* in qualche modo entrano nella dieta quotidiana, sia come lipidi visibili, in quanto costituiscono la materia prima per la fabbricazione delle margarine, sia come lipidi invisibili, in quanto fanno parte degli ingredienti di alcuni prodotti da forno. Da recenti ricerche sembra che gli acidi grassi in configurazione *trans* costituiscono fattore di rischio nella aterosclerosi e da studi epidemiologici sembra esservi un'associazione positiva tra assunzione di acidi grassi *trans* e cancro¹¹⁻¹³. Inoltre gli acidi grassi *trans* inibiscono la Δ -6-desaturasi nelle trasformazioni biologiche degli acidi grassi essenziali (EFA, Essential Fatty Acids) negli omologhi superiori, i quali, come è noto, sono precursori degli eicosanoidi (prostaglandine, prostaciline, trombosani e leucotrieni)¹⁴.

BIBLIOGRAFIA

1. Gazzetta Ufficiale della Comunità europea. Regolamento CEE n. 2568/91 del 5 settembre 1991.
2. Ames BN. Dietary carcinogens and anticarcinogens: oxygen radicals and degenerative diseases. *Science* 1983; 221: 1256-1259.
3. O'Brien PJ, Little C. Intracellular mechanism for the decomposition of a lipid peroxide. II. decomposition of a lipid peroxide by subcellular fractions. *Can J biochem* 1969; 47: 493-497.
4. Turchetto E, Lercker G, Zullo C. Comportamento biologico dei prodotti della ossidazione del colesterolo. *Riv Ital Sostanze Grasse* 1994; 71: 17-20.
5. Estebauer H., in *Free radicals, lipid peroxidation and cancer*, edited by D.C.H. McBrien and TF Slater, Academic Press, New York 1982; 101-128.
6. Hsieh RJ, Kinsella JE. Oxidation of polyunsaturated fatty acids: mechanism, products and inhibition with emphasis on fish, in *Advances in food and nutrition research*, edited by Kinsella JE, Academic Press, New York 1989; 33: 234-341.
7. Frankel EN. Chemistry of autoxidation: mechanism. Products and flavor significance, in *flavor chemistry of fats and oils*, edited by min DB, smouse TH, Champaign IL 1985: 1-37.
8. Capella P, Lercker G. La chimica dei lipidi cinetica dell'autossidazione. *Riv Ital sostanze grasse* 1992; 69: 409-413.
9. Frankel EN, Neff WE, et al. Formation of hydroperoxy bis-epidioxides in sensitized photooxidized methyl linoleate. *J Chem Soc Chem Commun* 1982; 599-600.
10. Labuza TP. Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Crit Rev Food Technol* 1971; 2: 335-339.
11. Brisson GJ. *Lipids in Human Nutrition*. Burgess, Inc. Englewood NJ. 1982.
12. Kinsella JE, Bruckner C, Mai J, Shimp J. Metabolism of trans fatty acid with emphasis on the effect of trans, trans-octadecadienoate on lipid composition, essential fatty acid, and prostaglandins: An overview. *Am j Clin Nutr* 1981; 34: 2307-2318.
13. Applewhite TH. Nutritional effects of hydrogenated soya oil. *J Am Oil Chem Soc* 1981; 58: 260-269.
14. Horrobin DF. Acidi grassi essenziali: un'analisi. *Nutrizione Umana* 1989; 4: 1-5.