

OLI E GRASSI

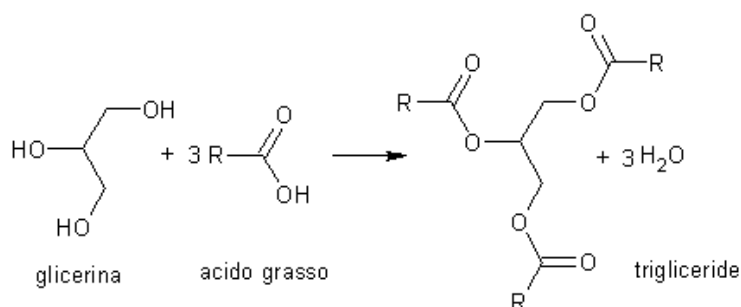
1. Composizione

Le **sostanze grasse** provengono sia dal regno vegetale sia da quello animale e sono composte principalmente (di solito non meno del 98%) da:

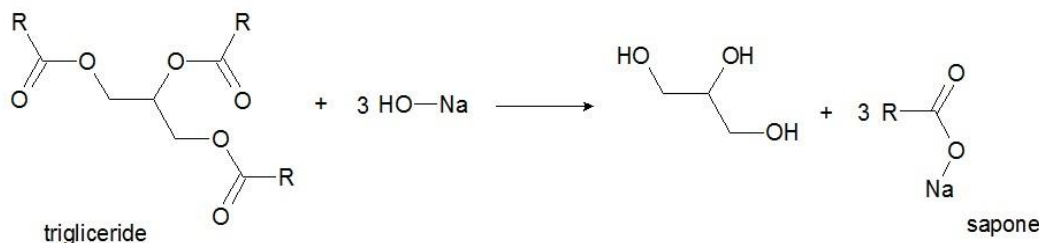
- trigliceridi (esteri della glicerina con acidi grassi, cioè a lunga catena);
- componenti secondari: steroli, lecitine, carotenoidi, xantofille, vitamine A, D, E, K, idrocarburi, terpenoidi, ecc. Queste sostanze hanno un notevole valore alimentare e spesso sono preziose per l'analisi, perché hanno la funzione di traccianti, ovvero costituiscono la "firma" chimica dell'origine della sostanza grassa;
- sali di acidi inorganici e, talora, anche acidi organici liberi.

1.1. Trigliceridi e acidi grassi

I **trigliceridi** sono gli esteri della glicerina con diversi acidi grassi (con catena lunga da C₁₀) e vengono prodotti dagli organismi viventi mediante la seguente reazione generica di esterificazione:



La reazione opposta in ambiente basico per NaOH (idrolisi basica o saponificazione) libera la glicerina e produce i sali degli acidi grassi, detti appunto **saponi**, aventi caratteristiche tensioattive, cioè sono in grado di abbassare la tensione superficiale dell'acqua e quindi di facilitare la rimozione dello sporco (detergenza):

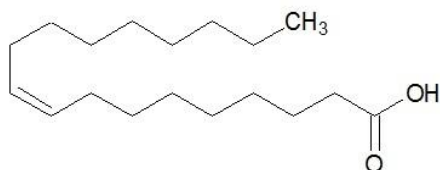


Per la sintesi dei trigliceridi vengono utilizzati dalle cellule viventi, nell'esterificazione con la glicerina, gli acidi monocarbossilici a catena lunga e quindi perciò detti acidi grassi (con catena da C₁₀, fino a circa C₃₀), con nettissima prevalenza degli acidi con un numero pari di atomi di carbonio.

Gli **acidi grassi** possono essere saturi (senza doppi legami) oppure insaturi (con uno o più doppi legami) e pertanto vengono caratterizzati con una sigla che indica la lunghezza della catena ed il numero e la posizione dei doppi legami. Seguono alcuni **esempi**:

- C18:0 indica un acido con 18 atomi di C senza doppi legami, ovvero l'acido stearico (secondo la IUPAC acido ottadecanoico): CH₃-(CH₂)₁₆-COOH
- C18:1 n-9 oppure C18:1 ω-9 oppure C18:1 Δ⁹ indicano la medesima molecola, un acido con 18 atomi di carbonio ed 1 doppio legame sul C⁹ a partire dal metile dell'estremità della catena, ovvero l'acido oleico (secondo la IUPAC acido 9-ottadecenoico): CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH
- C18:2 n-6 oppure C18:2 ω-6 oppure C18:2 Δ⁶ indicano un acido con 18 atomi di carbonio e due doppi legami, il primo sul C⁶ a partire dal metile, ovvero l'acido linoleico (secondo la IUPAC acido 9,12-ottadecadienoico; attenzione: la numerazione IUPAC parte dal C del gruppo carbossilico!): CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

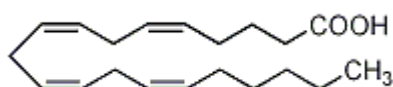
Gli acidi insaturi presentano **isomeria geometrica** relativamente al doppio legame; in natura gli acidi grassi sono quasi tutti cis-, mentre al contrario la forma più stabile dal punto di vista termodinamico sarebbe la trans-. Quindi più precisamente l'acido oleico si dovrebbe chiamare cis-9-ottadecenoico:



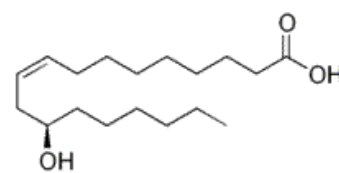
ac. oleico (cis-9-ottadecenoico) C18:1 ω-9

Esistono anche acidi grassi altamente insaturi con 3 o più doppi legami, come l'acido arachidonico (isomero cis-), presente nei semi di arachide e idrossiacidi come l'acido ricinoleico (anch'esso cis-), presente nei semi ricino. I doppi legami negli acidi polinsaturi non sono coniugati.

Tale presenza è caratteristica del seme oleoso che li contiene e può essere sfruttata a scopi analitici per caratterizzare la materia grassa in esame:



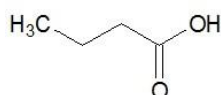
acido arachidonico
acido 5,8,11,14-eicosatetrenoico
C20:4 ω-6



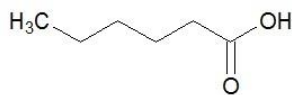
acido ricinoleico
acido 12-idrossi-9-ottadecenoico
C18:1 ω-9

Gli acidi grassi insaturi sono preziosi alleati della salute. Sia gli acidi grassi ω-3 sia gli ω-6 sono essenziali componenti delle membrane cellulari e sono importanti precursori di molte altre sostanze nell'organismo come quelle coinvolte nella regolazione della pressione sanguigna e nelle risposte infiammatorie. Gli acidi grassi ω-3 sono considerati sempre di più come fattori di protezione nelle malattie cardiache letali e sono noti i loro effetti antinfiammatori, che possono essere importanti in queste ed in altre malattie. C'è anche una crescente attenzione per il ruolo degli acidi grassi ω-3 nella prevenzione del diabete e di alcuni tipi di neoplasie. Da qui nasce l'importanza di inserire in una dieta bilanciata una adeguata quantità di grassi insaturi e polinsaturi.

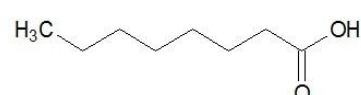
Alcuni ulteriori **esempi** di acidi grassi comuni negli alimenti:



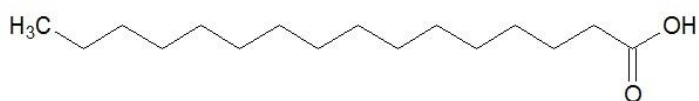
ac. butirrico (butanoico) C4:0



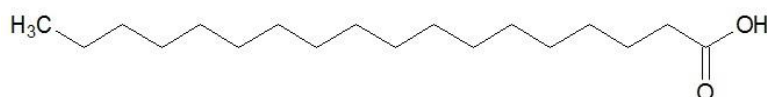
ac. capronico (esanoico) C6:0



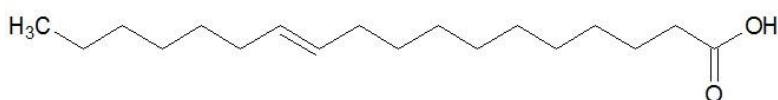
ac. caprilico (ottanoico) C8:0



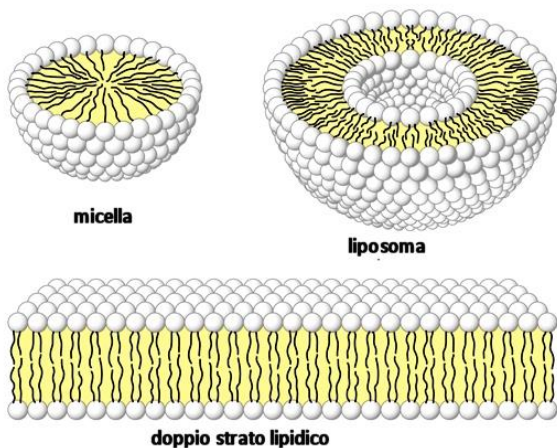
ac. palmitico (esadecanoico) C16:0



ac. stearico (ottadecanoico) C18:0



ac. trans-vaccenico (trans-11-ottadecenoico) C18:1 ω-7
(uno dei pochi acidi grassi naturali in forma trans-)



Gli acidi grassi possiedono una piccola parte idrofila (il gruppo carbossilico) e una grande parte idrofoba (le code idrocarburiche): tendono spontaneamente a formare vari tipi di **membrana** (micelle, liposomi, doppi strati lipidici) quando sono posti in ambiente acquoso. In questo modo le code idrocarburiche riescono a non farsi bagnare dall'acqua e si crea un ambiente isolato dal solvente esterno.

Questo comportamento è molto interessante perché simula la formazione della prime cellule all'epoca in cui è apparsa la vita sulla Terra: forse gli organismi primordiali si sono isolati dall'ambiente proprio grazie alle caratteristiche delle molecole degli acidi grassi che sicuramente esistevano nei mari e oceani dell'epoca.

Anche negli organismi moderni gli acidi grassi e i loro derivati sono alla base delle strutture delle membrane cellulari.

I trigliceridi possono avere un diverso stato fisico: se predominano gli acidi grassi saturi allora è solido e viene detto **grasso** (come il burro, ecc.); se predominano gli acidi grassi insaturi allora è liquido e viene detto **olio** (come per esempio l'olio d'oliva, di arachide, di girasole, ecc.). Dato che gli acidi grassi insaturi sono in prevalenza *cis*- la molecola è meno simmetrica e quindi meno capace di sovrapporsi alle altre molecole interagendo con legami deboli per solidificare: non stupisce quindi che l'insaturazione renda liquido il trigliceride.

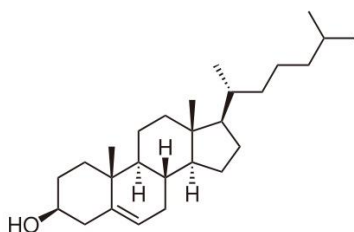
I trigliceridi si distinguono in:

- **semplici** se sono uguali tutti e 3 i radicali acidi, come ad esempio la trioleina, un trigliceride con 3 molecole di acido oleico esterificate dalla glicerina, prevalente nell'olio d'oliva;
- **misti** se sono diversi; in natura predominano nettamente quelli misti: di solito hanno radicali acidi insaturi in posizione β (cioè sul C n.2) e radicali saturi in posizione α (cioè sul C n.1 o n.3).

1.2. Componenti secondari

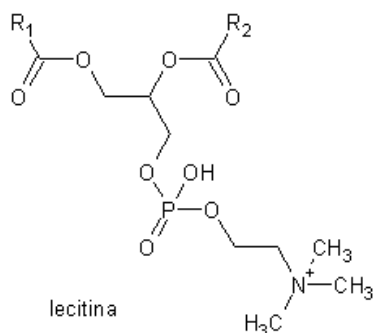
Costituiscono la frazione **insaponificabile**, cioè non trasformabile in saponi mediante idrolisi basica.

1.2.1. Steroli: sono alcoli ciclici monovalenti con 27, 28 o 29 atomi di carbonio; sono presenti esterificati con acidi grassi.



Hanno una struttura con una parte policiclica comune a tutti e varie catene laterali. A fianco è riportato il **colesterolo**, uno degli steroli più importanti. In seguito a idrolisi vengono liberati allo stato libero, insieme all'insaponificabile e possono essere sfruttati per la caratterizzazione del grasso, tramite il loro dosaggio.

1.2.2. Lecitine: presentano affinità con i trigliceridi: infatti sono sempre esteri della glicerina in cui però uno dei radicali acidi viene sostituito da acido fosforico salificato con colina, un aminoacido con un azoto quaternario:



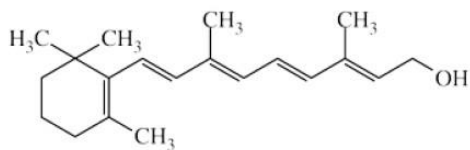
Chimicamente sono quindi dei **fosfogliceridi o fosfolipidi**.

Sono otticamente attive e per idrolisi a caldo liberano, dopo alcune reazioni, acido fosforico, dosando il quale è possibile risalire alla concentrazione di lecitina nel grasso.

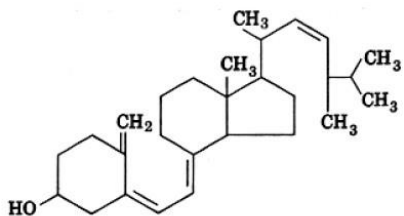
Le lecitine sono largamente usate come additivi emulsionanti negli alimenti, poiché hanno caratteristiche simili ai tensioattivi: possiedono infatti una grande parte lipofila (catene di acidi grassi) e una piccola parte idrofila (l'acido fosforico e l'azoto quaternario). Favoriscono inoltre la rimozione del colesterolo depositato nei vasi sanguigni.

1.2.3. Vitamine

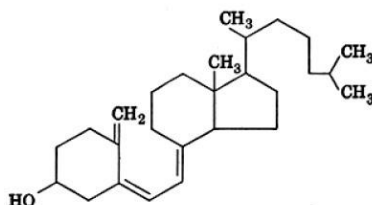
Nelle sostanze grasse sono presenti diverse vitamine liposolubili, tra cui: A, D, E.



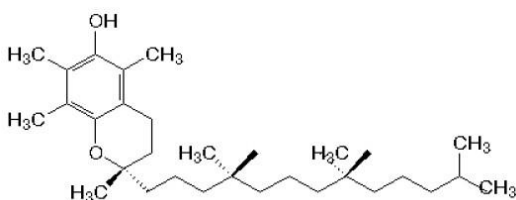
vitamina A (retinolo)



vitamina D₂ (calciferolo)



vitamina D₃ (colecalfiferolo)

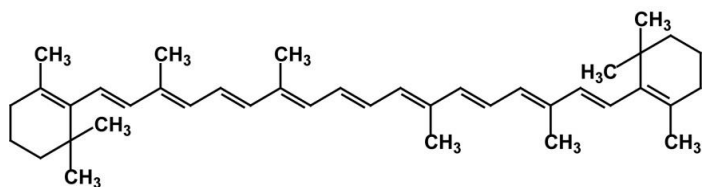


vitamina E (α-tocoferolo)

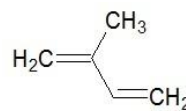
1.2.4. Coloranti

Negli oli e grassi sono presenti diverse sostanze coloranti di origine naturale. Le molecole coloranti solubili nella frazione grassa sono dette **lipocromi** e sono xantofille e carotenoidi, comuni in frutta e verdura, compresi i semi oleosi, ma presenti anche nei grassi animali. Sono anche presenti coloranti **idrofilo** come le clorofille, che impartiscono il caratteristico colore verde all'olio d'oliva.

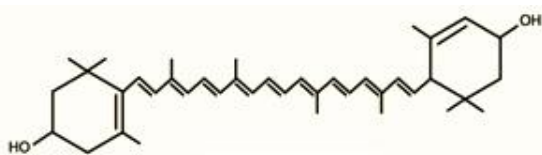
I **carotenoidi** e le **xantine** sono i pigmenti che colorano la maggior parte dei frutti e delle verdure. Sono dei terpeni, ovvero polimeri dell'isoprene (2-metil-1,3-butadiene) variamente polimerizzato. Hanno un esteso cromoforo, con svariati doppi legami coniugati, in grado di assorbire intensamente nella zona VIS dello spettro. Ad esempio il β-carotene, che è un tetraterpene (4 unità di isoprene polimerizzate insieme), possiede 11 doppi legami coniugati; una situazione simile si riscontra nelle xantine come la luteina e la zeaxantina.



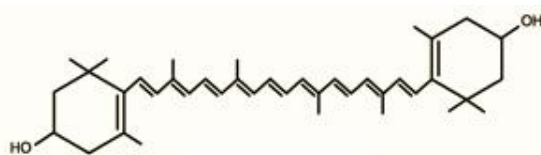
β-carotene



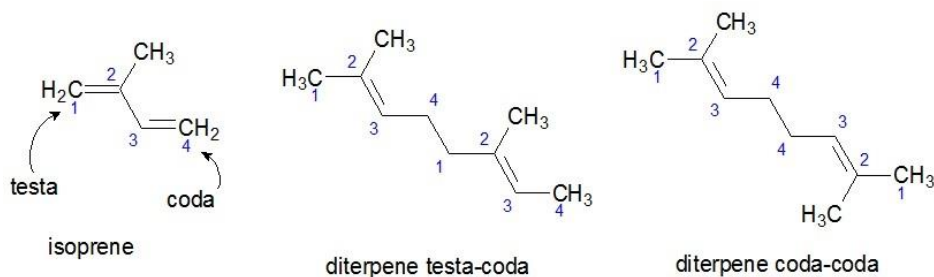
isoprene



luteina

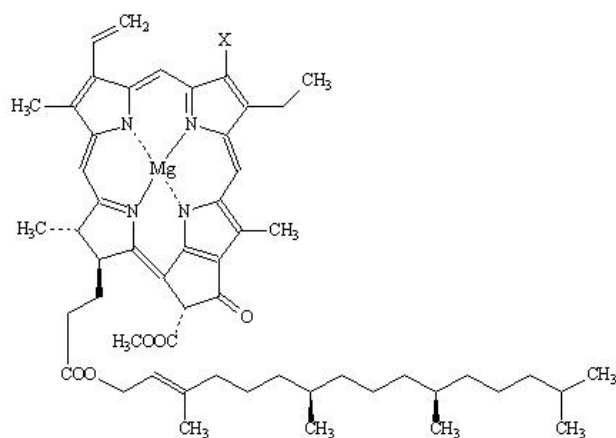


zeaxantina

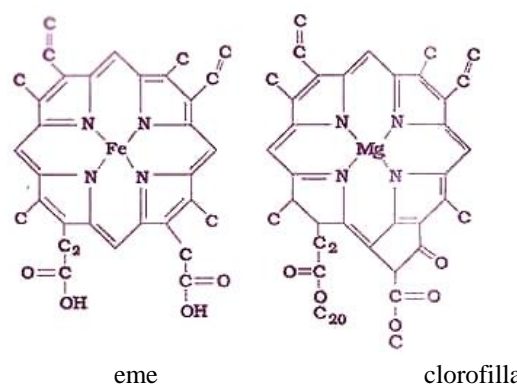


Alcuni di questi coloranti hanno anche un valore alimentare: ad esempio il β -carotene è il precursore del retinolo, da cui l'organismo produce il retinale, essenziale per la sintesi dei pigmenti fotosensibili della retina.

Le **clorofille** sono i pigmenti fotosintetici dei vegetali ed hanno una struttura in cui 4 anelli pirrolici variamente sostituiti complessano un atomo di Mg centrale. Esistono diverse clorofille (a, b, c1, c2, d): tutte hanno la capacità di assorbire i fotoni della luce VIS e catalizzare una complessa serie di redox che sono alla base della fotosintesi.

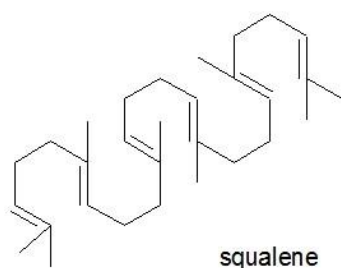


clorofilla a



Da notare la straordinaria somiglianza tra la struttura delle clorofille e la struttura del gruppo eme dell'emoglobina, la proteina di trasporto di O_2/CO_2 del sangue: al posto del Mg è presente il Fe.

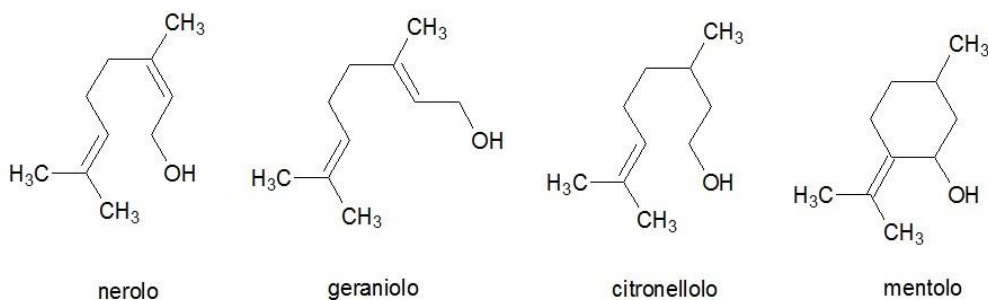
1.2.5. Idrocarburi e resinoidi: sono presenti vari **idrocarburi** di tipo terpenico, tra cui lo squalene, comune nell'olio di fegato di pesce, precursore di numerosi steroidi:



Lo squalene è un esaterpene: è evidente che la sua struttura deriva dalla polimerizzazione dell'isoprene, monomero di base da cui derivano tutti i terpeni. Nello squalene sono presenti 6 unità di isoprene, dato che la molecola contiene 6 doppi legami, ciascuno proveniente da una singola unità di isoprene polimerizzata.

I resinoidi sono **terpenoidi**, ovvero metaboliti secondari delle piante, con struttura simile ai terpeni e si trovano in svariati oli essenziali, che i vegetali producono per difendersi dai parassiti come funghi e insetti. Alcuni sono dei repellenti, altri imitano la struttura dei feromoni di animali nemici naturali dei parassiti, che in tal modo vengono richiamati sulla pianta e svolgono pertanto un'azione protettiva.

Molti di questi oli essenziali, di odore penetrante e caratteristico, trovano impiego in cosmesi, profumeria, farmacologia e in campo alimentare. Di seguito sono riportati, come esempio, alcuni terpenoidi, che derivano da due unità di isoprene polimerizzate insieme:



I resinoidi devono essere eliminati per poter commercializzare la sostanza grassa.

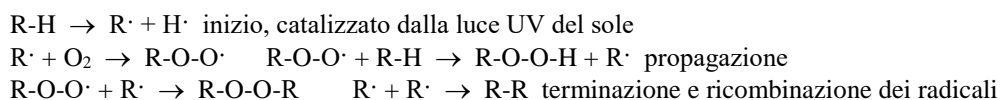
2. Irrancidimento e siccatività

Gli oli e i grassi sono molto solubili in solventi organici, poco solubili in alcol ed insolubili in acqua, dato che hanno una struttura prevalentemente apolare. Le sostanze grasse insature sono chimicamente più reattive di quelle sature, dato che possiedono uno o più doppi legami in grado di reagire: possono subire processi di **ossidazione all'aria** che si manifestano nei due fenomeni dell'irrancidimento e della siccatività.

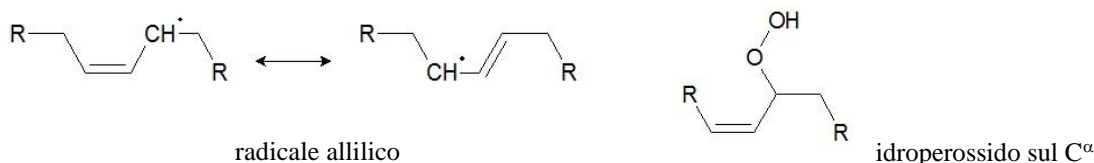
2.1. Irrancidimento

L'irrancidimento viene provocato dalla **auto-ossidazione dei doppi legami** dei trigliceridi insaturi ad opera dell'O₂ atmosferico; produce progressiva rottura delle catene laterali dei trigliceridi e la comparsa di gruppi aldeidici, chetonici ed acidi. Di conseguenza aumenta l'acidità della sostanza grassa e si formano molecole dotate di odori e sapori sgradevoli, che pregiudicano la buona conservazione del prodotto.

Le reazioni di ossidazione sono **radicaliche** ed evolvono con un meccanismo a catena che provoca la formazione di idroperossidi:



La produzione dei radicali iniziali è favorita dai doppi legami in quanto si ha la formazione di radicali allilici, sul C^α rispetto al doppio legame, stabilizzati per risonanza:



Su tale carbonio si forma il gruppo idroperossido -O-O-H che, essendo reattivo, si decompone ulteriormente con rottura della catena e formazione di composti acidi a più basso peso molecolare, con cattivi odori e sapori. Catene di acidi grassi con 2 o più doppi legami si ossidano ancora più facilmente e quindi irrancidiscono in tempi minori.

I trigliceridi saturi, senza doppi legami, sono molto meno reattivi e quindi resistono maggiormente all'ossidazione. Per evitare l'irrancidimento, che comunque si manifesta dopo un certo tempo spontaneamente, occorre conservare la sostanza grassa per un tempo limitato e non alla luce diretta del sole.

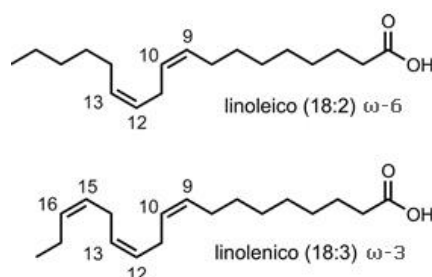
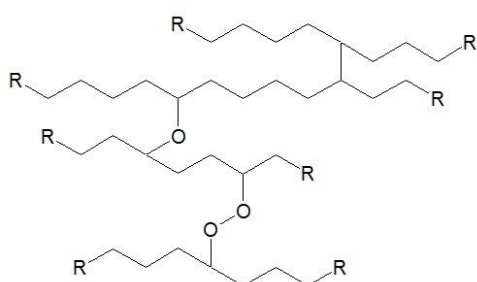
Negli oli come quello di oliva sono presenti antiossidanti naturali (tocoferoli e lecitine) che ne prolungano la vita, riducendo la formazione degli idroperossidi.

2.2. Siccatività

La siccatività è la capacità degli oli di formare a contatto con l'aria, nel tempo, delle pellicole solide. Si tratta sempre di una ossidazione, precisamente di una **polimerizzazione ossidativa** che forma un reticolo tridimensionale tra le diverse catene di trigliceride, provocando la solidificazione del materiale.

Le reazioni sono analoghe a quelle dell'irrancidimento: si tratta di processi radicalici a catena che avvengono in presenza dell'ossigeno dell'aria, con formazione di radicali idroperossido R-O-O[•] in grado di attaccare i doppi

legami di catene vicine (cross-linking) e di provocare reticolazione tramite la formazione di ponti perossidici -O-O-, eterei -O- e -C-C-:

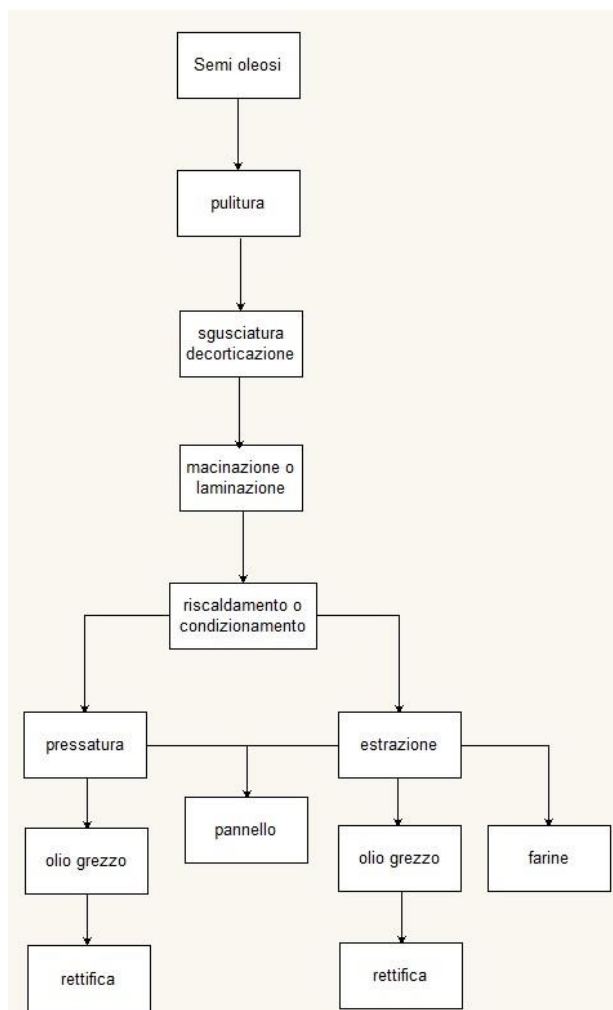


Questa capacità è sfruttata da secoli nella pittura a olio: i pigmenti coloranti vengono disperso in oli altamente insaturi, come l'olio di lino, che contiene gli acidi linoleico e linolenico, rispettivamente con 2 e 3 doppi legami. Dopo la stesura del colore sulla tela, in breve tempo l'olio reticola e forma una pellicola protettiva che fissa il colore e protegge per lungo tempo il pigmento da ulteriore ossidazione. Lo stesso fenomeno è sfruttato anche oggi, con opportune varianti, nella produzione delle vernici. Gli oli in grado di formare pellicole sono detti **siccativi**.

3. Produzione degli oli

3.1. Produzione oli di semi da semi oleosi

Esistono numerosi semi oleosi; con eccezione dell'olivo, trattato in seguito, si producono oli da svariate piante: mais, arachide, lino, girasole, colza, soia, vinacciolo, nocciola, noce, ecc. Il processo di estrazione dell'olio è comune a questi materiali ed è rappresentato nello schema seguente:



Si effettua la **pulitura** dei semi da residui di terriccio e foglie. Quindi si elimina mediante **sgusciatura** o **decorticazione** la parte esterna del seme o della drupa oleosa. I semi con un elevato contenuto di olio vengono sottoposti a **macinazione** in frammenti grossolani; i semi con basso contenuto di olio vengono ridotti a scaglie sottili mediante laminazione.

Un successivo **riscaldamento** o **condizionamento** a una opportuna temperatura rende più morbido il materiale, aumentando il recupero dell'olio.

Se il seme contiene una elevata quantità di olio si procede a **pressatura**, da cui si ottengono un olio grezzo che viene purificato mediante rettifica e un pannello di semi esausti che viene estratto con solvente per il recupero dell'olio residuo.

Se invece il seme contiene poco olio o non è facilmente pressabile si attua subito l'**estrazione** con solvente, in genere esano, a caldo.

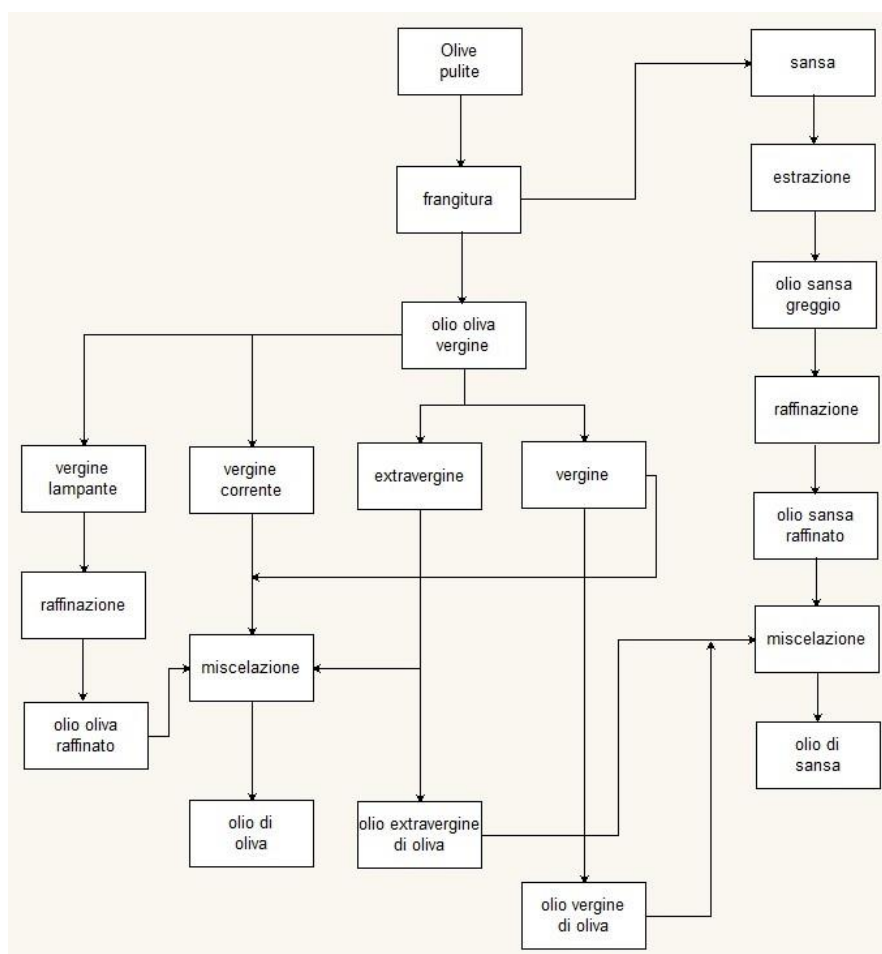
Una successiva distillazione permette di separare l'olio grezzo, in seguito purificato, dall'esano che viene riciclato al processo di estrazione.

Gli oli ottenuti mediante estrazione a caldo con solvente devono essere sempre purificati perché contengono coloranti vari e sostanze di odore sgradevole.

Come sottoprodotto del processo di estrazione si ottengono farine vegetali utilizzate per l'alimentazione animale.

3.2. Produzione olio di oliva

L'ottenimento dell'olio di oliva è un processo articolato in più fasi successive, simile al precedente schema. Si parte dall'oliva, una drupa prodotta dall'olivo, una pianta che può viver centinaia di anni e continuare a produrre olio di ottima qualità. Le **drupe** sono frutti carnosi della specie Prunus con un unico seme all'interno: oltre all'oliva sono drupe la pesca, l'albicocca, la ciliegia, la prugna, il mango, la noce di cocco.



Dopo l'iniziale frangitura con frantoi, si ottengono vari tipi di olio di oliva:

- **olio extravergine**, ottenuto dalla prima spremitura a freddo delle olive. Ha sapore e odore perfetti (aroma fruttato) e acidità inferiore al 1%. È il prodotto più pregiato, utilizzato in campo alimentare
- **olio vergine lampante** (una volta usato nelle lampade a olio): sapore e odore con difetti, acidità maggiore del 3,3%, non adatto all'uso alimentare. Viene raffinato e quindi utilizzato in operazioni di miscelazione per produrre l'olio di oliva
- **olio vergine corrente**: sapore e odore con piccoli difetti, acidità inferiore al 3,3%. Utilizzato in successive operazioni di miscelazione
- **olio vergine**: sapore e odore perfetti, acidità inferiore al 1,5%. Può essere commercializzato tale e quale oppure utilizzato in miscele successive
- **sansa**: è il pannello esausto di olive dopo la prima spremitura. Dopo ulteriori spremiture viene estratto con solvente, quindi raffinato e infine miscelato per produrre l'**olio di sansa**.

Le caratteristiche chimiche e fisiche delle varie tipologie di oli sono accuratamente descritte in numerose leggi e normative, che i produttori devono rispettare interamente a tutela dei consumatori.

L'olio di oliva ha elevate qualità nutrizionali a causa della sua composizione, molto ricca in antiossidanti; è ideale per i condimenti a freddo. Ha un elevato **punto di fumo** (circa 190°C), cioè resiste alle alte temperature senza decomporsi in acroleina $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, cancerogena, ma imparte alle frittiture un sapore molto deciso.

Per i cibi fritti un ottimo sostituto dell'olio d'oliva è l'olio di semi di arachide, che ha un punto di fumo simile (circa 180°C), una composizione equilibrata e ricca di acidi grassi polinsaturi e un sapore molto più delicato. Occorre comunque precisare che i dati relativi ai punti di fumo sono contrastanti a seconda della fonte dei dati.

4. Principali sostanze grasse

Olio di oliva

L'olivo (*Olea Europaea*) è coltivato da millenni nella zona del Mediterraneo. Produce delle drupe che contengono il 20-25% di olio, soprattutto nella polpa, meno nel nocciolo. Contiene soprattutto acido oleico, un acido grasso C₁₈ monoinsaturo, seguito dal linoleico. Sono abbondanti i tocoferoli, potenti antiossidanti naturali; è assente il colesterolo ma è presente il β-sitosterolo.

La legge fissa precisi requisiti nutrizionali per i vari oli di oliva, che spesso sono soggetti a vari tipi di frode e per questo sono oggetto di numerose analisi chimiche per il controllo qualità.

Olio di arachide

Si ottiene dai semi della leguminosa *Arachis Hipogea*. Ha una composizione simile all'olio di oliva, è stabile alle alte temperature. Viene usato come tale e nella preparazione di margarine, ma anche nella preparazione di saponi e lubrificanti.

Olio di mais

Viene prodotto dai semi del cereale *Zea Mais*. E' molto ricco di acidi grassi polinsaturi e di tocoferoli ed è quindi adatto alla preparazione di oli dietetici, che devono avere una elevata insaturazione, utilizzati nelle diete adatte alla riduzione del colesterolo.

Olio di girasole

Viene estratto dai semi del *Helianthus Annuus*. Sono semi molto ricchi di olio, circa 40-50% di frazione oleosa. Ha buone qualità nutrizionali in quanto ricco di olio linoleico e oleico. E' usato sia in campo alimentare che nella produzione di vari cosmetici.

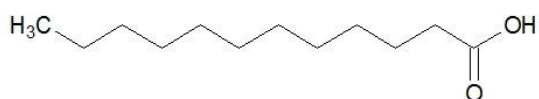
Olio di soia

Viene estratto da vari tipi di leguminose originarie dell'Asia Centrale. E' ricco di acidi grassi polinsaturi e lecitine, per cui ha un elevato valore nutrizionale, in particolare nelle diete povere di colesterolo. Viene utilizzato anche in campo cosmetico e per la produzione di detergenti. Negli ultimi anni è crescente il suo uso nella produzione di **biodiesel**: viene sottoposto a transesterificazione con CH₃OH o C₂H₅OH, con produzione dei relativi esteri metilici o etilici e conseguente netta riduzione della viscosità e possibilità di uso come carburante per questi motori.

La riduzione di CO₂ immessa nell'atmosfera, dato che si utilizzano combustibili vegetali rinnovabili e non fossili, pone comunque il problema della diminuzione dei campi coltivati per la soia utilizzata in campo alimentare, con possibile aggravamento della scarsità di cibo per le popolazioni più povere.

Olio di palma e palmisto

L'olio di palma viene ricavato dal frutto della palma da olio *Elaeis Guineensis* o Oleifera, l'olio di palmisto dai semi delle stesse piante. L'olio di palma è ricco di acido palmitico (C₁₆:0) mentre l'olio di palmisto è ricco di acido laurico (C₁₂:0); sono entrambi acidi saturi, il che causa la loro solidità a temperatura ambiente. Sono utilizzati in campo alimentare nella produzione di margarine, in campo cosmetico, della detergenza (il laurilsolfato sodico è il detergente anionico più diffuso) e nella produzione di biodiesel.

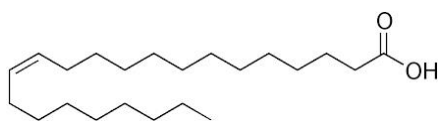


acido laurico (dodecanoico)
C₁₂:0

Recenti studi indicano che l'olio di palma può indurre un aumento del livello di colesterolo, anche se ulteriori approfondimenti segnalano che aumenterebbe il colesterolo "buono" HDL a spese di quello "cattivo" LDL

Olio di colza

Si ottiene dalla spremitura dei semi di colza *Brassica Napus* e viene soprattutto utilizzato nella produzione del biodiesel.



acido erucico

L'olio di colza non è adatto all'uso alimentare in quanto ricco di acido erucico (C₂₂:1 ω₉), tossico e poco tollerato dall'organismo umano. Da una particolare varietà di colza si ottiene l'olio di canola, con un minor contenuto di tale acido, più adatto all'alimentazione ed utilizzato nelle frittture industriali.

Strutto

Si ottiene dalla sugna, i tessuti grassi interni del suino, per fusione a caldo. Contiene sia acidi grassi saturi che insaturi ma non è facilmente digeribile. Viene utilizzato industrialmente nei prodotti da forno per conferire morbidezza e sofficità. Ha un elevato punto di fumo, intorno a 250°C e quindi è adatto per le frittiture, anche se contiene colesterolo, essendo di origine animale. Il lardo è invece il grasso del suino aderente alla cotenna del collo, dorso e fianchi dell'animale.

Burro

E' una miscela di grassi derivanti dalla frazione lipidica latte, precisamente un'emulsione W/O (Water/Oil) ovvero acqua in olio. Può essere di due tipi:

- burro di affioramento: lasciando il latte a riposo, si separa spontaneamente in superficie la frazione grassa;
- burro di centrifuga: la frazione grassa viene recuperata in tempi brevi mediante centrifugazione.

Contiene acidi grassi saturi a catena corta come l'acido butirrico (C4:0) ma anche piccole quantità di acido trans-vaccenico (C18:1 ω7), presente nel ruminante dei bovini. Per legge deve avere un contenuto minimo del 82% in materia grassa.

Ha un elevato valore nutritivo anche se contiene colesterolo e quindi va consumato con moderazione. Studi recenti sembrano comunque indicare un ruolo positivo degli acidi C₄ nel controllo del livello di colesterolo.

Margarina

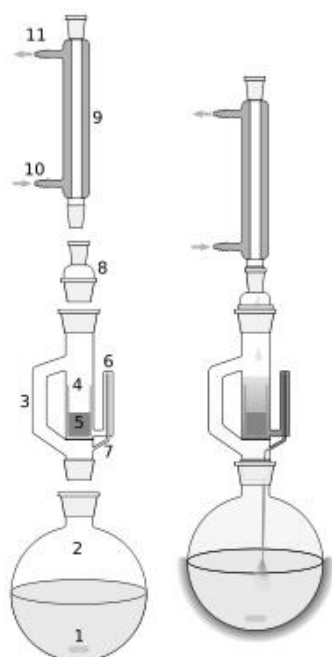
E' un surrogato artificiale del burro. E' infatti una emulsione W/O con un contenuto minimo del 80% in grassi e, per legge, un contenuto del 5% di olio di sesamo, che la rende riconoscibile all'analisi chimica e ne impedisce la vendita al posto del burro o la sua miscelazione. La margarina è una miscela di grassi idrogenati, ottenuti saturando con H₂ i doppi legami presenti in svariati oli naturali con acidi grassi insaturi: mais, girasole, ecc.; in questo modo diminuisce la tendenza a irrancidire e aumenta la conservabilità del prodotto. Nel processo di idrogenazione catalitica si usa come catalizzatore il formiato di nichel Ni(HCOO)₂, che si decompone a caldo e libera Ni metallico, il vero e proprio catalizzatore, che deve essere eliminato completamente dal prodotto finale.

Esiste anche una margarina ottenuta per distillazione di oli/grassi naturali, migliore dal punto di vista alimentare, visto che non contiene il Ni nemmeno in tracce, ma più costosa perché più difficile da preparare con un adatto punto di fusione. La margarina è largamente usata a livello industriale nella produzione di dolci e prodotti da forno.

5. Analisi chimica delle sostanze grasse

L'analisi chimica dei trigliceridi ha lo scopo di caratterizzarli chimicamente e quindi prevenire eventuali frodi alimentari. Vengono determinati vari **parametri chimici e fisici** che sono tipici del trigliceride in esame; i parametri fisici sono piuttosto generali mentre quelli chimici (gascromatografia, ecc.) consentono di determinare la tipologia degli acidi grassi esterificanti la glicerina e quindi di verificare la purezza e la provenienza della sostanza.

Prima dell'analisi vera e propria, spesso è necessario compiere alcune **operazioni preliminari**, tra cui:



- **estrazione con Soxhlet**: se il grasso non è direttamente disponibile ma è contenuto nel suo prodotto di origine (per es. caffè, cacao, ecc.) viene estratto con un particolare apparecchio, detto estrattore di Soxhlet formato da un pallone (2) in cui si pone il solvente di estrazione (1), di solito una miscela di etere etilico ed etere di petrolio, riscaldato elettricamente; il solvente evapora e sale nella parte superiore dell'estrattore attraverso un condotto (3). L'estrattore è dotato di una cartuccia (4) contenente il campione (5); il solvente che evapora viene abbattuto in un refrigerante a ricadere (9), dotato di ingresso (10) ed uscita (11) dell'acqua di raffreddamento, posto al di sopra dell'estrattore. Il solvente condensato ricade come liquido nella cartuccia, dove estrae il grasso e quindi la soluzione, tramite un sifone (6), viene periodicamente scaricato attraverso un tubicino (7) nel pallone, dove il grasso si accumula. Si tratta quindi di un estrattore continuo che permette di estrarre totalmente il grasso contenuto nel campione

- **separazione dell'insaponificabile**: il campione viene trattato con KOH al 50% in modo da saponificare i trigliceridi e liberare la glicerina.

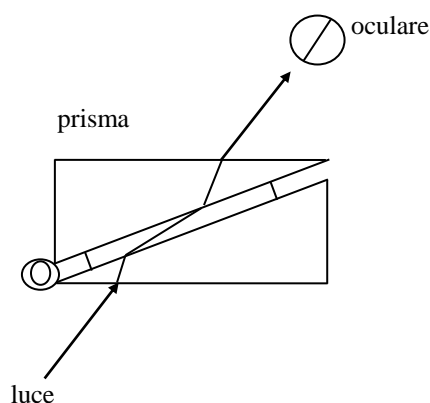
La massa saponosa viene introdotta in un imbuto separatore e trattata più volte con etere etilico, trattando ogni volta la fase acquosa. Al termine le fasi eteriche vengono riunite e contengono l'insaponificabile, cioè tutte quelle sostanze diverse dai trigliceridi contenute nel campione di partenza

- **separazione degli acidi grassi:** col trattamento precedente i grassi sono stati idrolizzati, liberando la glicerina e gli acidi grassi che li costituivano, salificati dalla KOH e trasformati in saponi, che rimangono nella fase acquosa. Si riuniscono tutte le fasi acquose provenienti dalle precedenti estrazioni e si trattano con un eccesso di H₂SO₄ diluito, che libera gli acidi organici (più deboli), che sono insolubili in acqua e stratificano sopra di essa, mentre nella fase acquosa sottostante rimane la glicerina. Si lascia a riposo, gli acidi grassi solidificano sotto forma di disco che viene recuperato ed analizzato, lavandolo e fondendolo più volte con acqua calda, successivamente risolidificandolo, in modo da eliminare le impurezze, prima delle varie analisi.

5.1. Indice di rifrazione

Si misura a 40°C per i grassi, a 20°C o 25°C per i liquidi, utilizzando un rifrattometro; si utilizza la luce della lampada al Na o direttamente la luce solare, eliminando le iridescenze nell'oculare mediante i compensatori.

sostanza grassa	indice di rifrazione
olio di oliva	1,4665 - 1,4680
olio di arachide	1,4670 - 1,4700



questo parametro è tipico delle varie sostanze grasse e permette di caratterizzarle, entro certi limiti, scoprendo eventuali frodi alimentari (per es. olio di oliva); non è tuttavia molto specifico.

Il **refrattometro** più comune è quello di **Abbe-Zeiss**, costituito da una coppia di prismi di vetro tagliati ad angoli particolari (90 – 30 – 60 gradi). I prismi sono incernierati da un lato per cui si possono aprire per depositare il campione (ad esempio un olio); quando vengono chiusi rimane tra loro una sottile intercapedine nella quale si sparge il campione, formando una sottile lamina liquida. La luce proveniente dalla sorgente (di solito la luce solare opportunamente filtrata) entra nella faccia inferiore, subisce una prima rifrazione, quindi attraversa lo strato sottile di campione dove subisce una seconda rifrazione; quindi attraversa il secondo prisma con ulteriori rifrazioni ed infine arriva all'oculare. A causa della particolare geometria del sistema, l'oculare risulta diviso in due parti: una illuminata (a causa della luce che proviene dalla rifrazione del campione), l'altra oscura perché al di fuori di un certo angolo di incidenza sul primo prisma, gli altri raggi di luce vengono riflessi all'indietro quando incontrano la sottile lamina liquida costituita dal campione in esame.

Al centro dell'oculare è presente una coppia di linee perpendicolari formanti una croce. La misura consiste nel ruotare una apposita manopola, che varia l'angolo di incidenza della luce sui prismi ruotando la coppia di prismi, fino a centrare il confine tra la zona illuminata e quella in ombra al centro della croce; una scala graduata, posta inferiormente all'oculare, permette di leggere direttamente l'indice di rifrazione ed anche la % di zucchero, poiché lo stesso apparecchio permette anche la misura della concentrazione di soluzioni zuccherine.

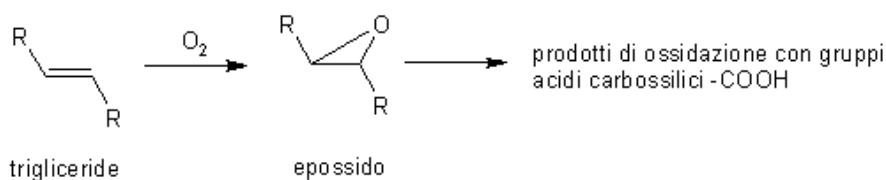
La misura va riferita ad una certa temperatura, che si può leggere su di un termometro che si trova vicino ai prismi. Per tale motivo la scatola dei prismi può essere termostata mediante un ultratermostato.

5.2. Grado di acidità

Il grado di acidità (GA) esprime il contenuto di acidi liberi in un olio. Convenzionalmente si fa riferimento all'acido grasso presente in maggior quantità; ad esempio nell'olio di oliva il GA viene espresso come % di acido oleico.

In alternativa si può anche esprimere il numero di acidità NA, definito come i mg di KOH necessari per neutralizzare 1 g di sostanza grassa. Normalmente il valore di GA è molto basso e ciò consente di utilizzare l'olio per scopi alimentari.

Gli oli contengono trigliceridi insaturi, che si ossidano col tempo, attraverso una serie di reazioni che costituiscono l'irrancidimento: si formano inizialmente degli idroperossidi, quindi degli epossidi ed infine, per rottura dell'anello epossidico, si liberano sostanze di natura acida e prodotti aventi il tipico odore rancido; pertanto l'irrancidimento tende anche ad aumentare l'acidità del prodotto.



Un elevato GA è quindi anche indice di cattiva conservazione dell'olio, che non può più essere usato per scopi alimentari ma solo industriali (produzione di saponi, glicerina, acidi grassi, ecc.).

Nella determinazione del GA il campione, sciolto in una miscela etanolo-etere, viene titolato con KOH 0,1 N o 0,5 N (a seconda della presunta acidità) in presenza di fenolftaleina, agitando continuamente per mantenere disperse la fase acquosa e quella organica. Il GA si calcola mediante:

$$GA = \frac{V \cdot N \cdot 282}{10 \cdot P}$$

V = volume di KOH impiegato (ml)
 N = normalità del KOH
 p = peso del campione
 282 = p.eq. dell'acido oleico

Per calcolare il numero di acidità NA, si utilizza la stessa formula sostituendo però a 282 il p.eq. della KOH, cioè 56,1.

5.3. Numero di saponificazione

Il numero di saponificazione NS è definito come i mg di KOH necessari per saponificare gli acidi grassi, sia liberi sia combinati, presenti in 1 g di sostanza grassa.

Il valore del NS dipende sia dagli acidi liberi sia dal PM degli acidi grassi esterificati: infatti al diminuire del PM aumenta il numero di moli di acido esterificate e quindi aumenterà il NS. In pratica, tuttavia, l'acidità libera è molto ridotta per cui NS è rappresentativo del PM medio degli acidi grassi esterificati del grasso; pertanto NS e PM medio degli acidi esterificati sono inversamente proporzionali.

Per la maggior parte degli oli (ricchi di C_{18} cioè di acido oleico) NS si aggira intorno a 190; negli oli di crociere (colza, ecc.) ricchi di C_{22} (acido erucico) a maggior peso molecolare, scende a circa 175 mentre sale oltre 220 per il burro, ricco di acidi leggeri C_4 - C_{10} .

Si tratta il campione con un eccesso noto di KOH alcolica 0,5 N, facendo bollire a bagnomaria per 60', in modo da saponificare i trigliceridi e neutralizzare gli acidi liberi; in seguito si retrotitola con HCl 0,1 N e fenolftaleina. Parallelamente si conduce una prova in bianco titolando lo stesso volume di KOH utilizzata per la saponificazione. Il calcolo si attua mediante:

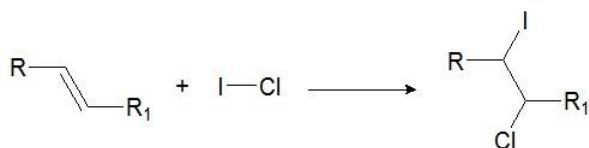
$$NS = \frac{(V_0 - V) \cdot N \cdot 56,1}{P}$$

V_0 = ml di HCl consumati nella prova in bianco
 V = ml di HCl consumati col campione
 N = normalità di HCl
 P = peso (g) di campione

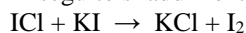
5.4. Numero di iodio

Si determina col **metodo di Wijs**. E' definito come la quantità di I_2 fissata da 100 g di sostanza grassa. Lo iodio si addiziona ai doppi legami dei residui acidi insaturi per cui il NI è indicativo dell'insaturazione del grasso. I grassi saturi (solidi) hanno bassi NI; gli oli hanno NI più elevati, che diventano particolarmente elevati negli oli siccativi (come l'olio di lino) che hanno molti doppi legami, che per ossidazione all'aria reticolano formando pellicole solide; vengono infatti utilizzati come solventi nell'industria delle vernici.

In realtà, al posto dello I_2 che ha un legame stabile e quindi sarebbe poco reattivo, si usa il monocloruro di iodio ICl, che ha il legame polarizzato e quindi è più reattivo. A tale scopo si utilizza il reattivo di Wijs, formato da ICl, CH_3COOH e CCl_4 : si addiziona una quantità di nota ed in eccesso di tale reattivo ad un peso noto di grasso, eventualmente in presenza di acetato di mercurio $(CH_3COO)_2Hg$ con la funzione di catalizzatore; avviene la reazione di addizione ai doppi legami del trigliceride:



In seguito si aggiunge un eccesso di KI, che reagisce con ICl in eccesso:



Infine lo iodio liberato viene titolato con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a titolo noto e salda d'amido. Parallelamente si conduce una prova in bianco su una identica quantità di reattivo di Wijs, senza il campione. Il NI si calcola mediante:

$$NI = \frac{(V_0 - V) \cdot N \cdot 126,9}{10 \cdot P}$$

V_0 = ml di tiosolfato per la prova in bianco

V = ml di tiosolfato per il campione

N = normalità del tiosolfato

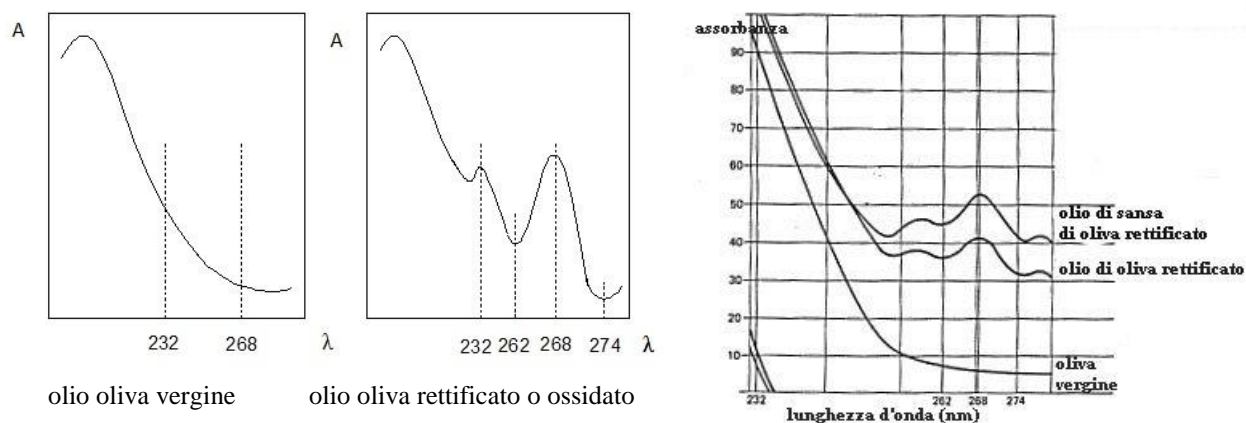
P = peso (g) di campione

126,9 = p.eq. dello iodio

5.5. Analisi in UV degli oli

E' possibile, mediante analisi in assorbimento in UV, acquisire particolari informazioni relative soprattutto all'olio di oliva, che permettono di verificare se esso è extravergine (di prima spremitura delle olive) oppure ha subito processi industriali di rettifica o non è stato conservato correttamente; è quindi un mezzo di indagine per scoprire eventuali sofisticazioni del prodotto o sue miscele con oli meno pregiati.

Si basa sull'assorbimento in UV dei doppi legami: sistemi isolati (tipici dell'acido oleico) contenuti nell'olio di oliva extravergine ed in buono stato di conservazione non presentano bande caratteristiche nella zona compresa tra 210 e 300 nm.



Pertanto essi mostreranno solo l'intensa banda di assorbimento a 210 nm tipica delle transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ dei cromofori dienici isolati e delle transizioni $n \rightarrow \pi^*$ dei cromofori carbonilici; non vi saranno altri assorbimenti.

In oli rettificati o ossidati avvengono reazioni di isomerizzazione che comportano la formazione di gruppi nuovi carbonilici $\text{C}=\text{O}$ e di sistemi coniugati che presentano 2 bande caratteristiche a 232 nm e 268 nm, la cui intensità è proporzionale alla quantità di insaturazione e quindi al grado di ossidazione.

La determinazione dei parametri spettrofotometrici richiede un'accurata taratura dello strumento: si effettua una taratura delle lunghezze d'onda (mediante una lampada a vapori di Hg) ed una taratura delle letture fotometriche (mediante una soluzione di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in KOH a titolo noto, che deve fornire un preciso valore di A letta). Il campione di olio, limpido e privo dei prodotti di ossidazione (eventualmente si fa passare su allumina in una colonna cromatografica), viene sciolto in isottano (soluzione all'1%) e quindi si fanno 4 misure a 4 specifiche lunghezze d'onda: 232, 262, 268 e 274 nm; si ricava per ognuna i coefficienti di estinzione K ed il relativo valore di ΔK :

$$A_\lambda = K_\lambda \cdot b \cdot C$$

legge di Lambert-Beer

$$K_\lambda = \frac{A_\lambda}{b \cdot C} \quad \Delta K = K_{268} - \frac{K_{262} + K_{274}}{2}$$

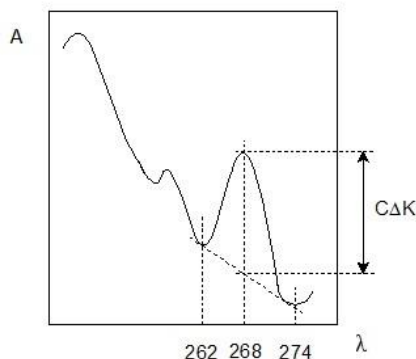
b = spessore cella = 1 cm

C = concentrazione = 1 g/100 ml

per cui: $K_\lambda = A_\lambda$

olio	K ₂₃₂	K ₂₆₈	ΔK
oliva extravergine	--	0,200	0,010
oliva vergine	--	0,250	0,010
oliva rettificato	3,500	1,200	0,150
sansa e oliva	5,500	1,700	0,180

Come si vede, entro certi limiti, ogni tipo di olio di oliva ha parametri caratteristici; l'ossidazione inoltre tende ad accentuare il valore di ΔK.

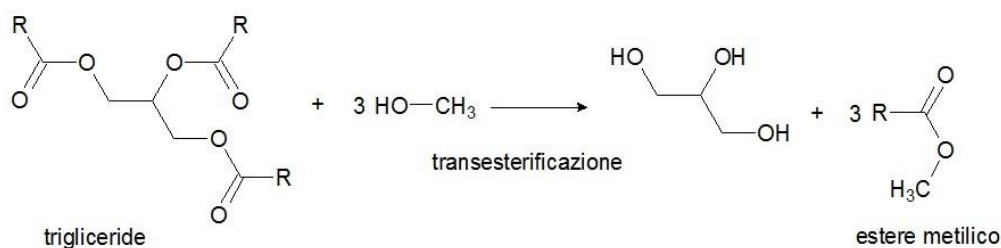


Il valore del ΔK può inoltre essere ricavato graficamente dallo spettro UV registrato sul campione, come viene mostrato a fianco. Si traccia la retta che congiunge i minimi dello spettro che si trovano a 262 nm e 274 nm, quindi si individua la retta verticale che passa per il massimo a 268 nm e che intercetta la precedente retta. Infine si misura il segmento verticale così individuato, pari a C·ΔK e poiché C è 1%, tale lunghezza è direttamente uguale a ΔK.

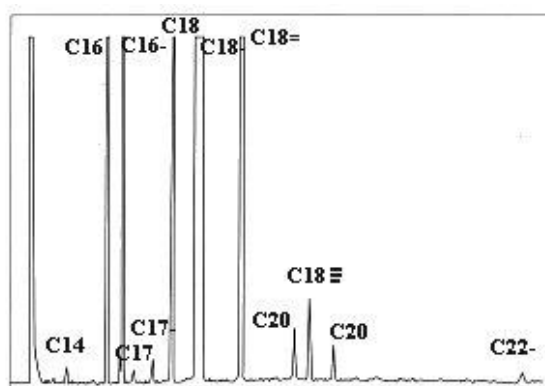
5.6. Analisi gascromatografica

Viene utilizzata per determinare il contenuto di acidi grassi esterificanti la glicerina, caratterizzando in modo molto preciso la composizione del trigliceride. A seconda degli acidi grassi presenti è possibile determinare in modo molto preciso la provenienza del grasso: ad un esempio un olio di oliva extravergine non dovrà contenere gli acidi grassi tipici degli oli di semi, altrimenti si potrebbe sospettare un'eventuale sofisticazione.

Poiché i trigliceridi sono poco volatili e quindi se riscaldati eccessivamente si degraderebbero, vengono sottoposti ad un trattamento preliminare detto **transmetilazione o transesterificazione**, che trasforma gli esteri poco volatili della glicerina in esteri metilici, molto più volatili ed analizzabili con la GLC:



In alternativa si può utilizzare etanolo C₂H₅OH meno tossico del metanolo, che formerebbe gli esteri etilici, egualmente volatili.



gascromatogramma di olio di oliva metilato

Una quantità nota di campione (olio o grasso) viene trattato con la miscela metilante (ZnCl₂ + Zn + CH₃OH anidro) in una fiala di vetro che viene sigillata e quindi mantenuta per circa 2 ore in agitatore termostatico a 95°C, conservandola in seguito al buio. Dopo l'apertura, si inietta immediatamente il contenuto nel gascromatografo, utilizzando colonne capillari o impaccate a una temperatura di 200-250°C, alla quale si ha l'eluizione e la separazione degli esteri metilici degli acidi grassi contenuti nel campione.

Dopo aver registrato il gascromatogramma si procede all'identificazione degli acidi grassi, in base ai loro tempi di ritenzione e quindi si passa all'analisi quantitativa, determinando la composizione % del campione, ad esempio con il metodo della normalizzazione interna