



Capitolo 10

## **| Olio e salute**

di Giuseppe Caramia, Stefano Cerni, Lorenzo Cerretani, Giovanni Lercker

# I punti di forza degli oli extra vergini di oliva

**“Che la medicina sia il tuo cibo e il cibo la tua medicina”**

**Ippocrate**, 460-377 a.C.

Chi volesse ripercorrere il ruolo dell'olio d'oliva, non solo per le proprietà nutrizionali, deve constatare che, per una tradizione lontana che si perde nella notte dei tempi, è stato sempre considerato una sostanza a metà strada tra l'alimento e il medicinale.

Quello che Omero chiamava *“oro liquido”* ha ricoperto nei secoli una notevole funzione terapeutica. L'olio d'oliva è stato ritenuto indispensabile per l'igiene del corpo, per la cosmesi, per ravvivare e conservare i capelli e il loro colore naturale, per i massaggi muscolari e articolari nei guerrieri e nei lottatori con lo scopo di recuperare la funzione e ridurre i dolori dei vari traumi, per ripulire e favorire la guarigione delle ferite, per la cura delle ustioni e dei sofferenti di stomaco, di fegato, di intestino. È stato tenuto in notevole considerazione da Ippocrate (460-377 a.C.) padre della medicina occidentale e Plinio il Vecchio (24-79 d.C.) annovera ben 48 medicamenti a base di olio di oliva. Nel Medioevo il *monachus infirmorum* delle abbazie, medico e speziale, usava preparati a base di olio per curare infezioni ginecologiche, scottature e gonfiori e molte di queste indicazioni terapeutiche sono state codificate nel X-XII secolo negli scritti della Scuola Salernitana, prima scuola medica dell'Occidente.

Le cose non sono cambiate durante tutto il Rinascimento e in tutte le farmacie non mancava mai il vaso dell'*oleum* in quanto all'olio venivano riconosciute proprietà nella cura delle cardiopatie, della febbre, e come ipotensivo, antidiabetico, emolliente e diuretico.

Fino a tutto l'Ottocento l'olio d'oliva è stato usato anche per curare l'otite e come blando purgante e, fino a pochi anni fa, prima della disponibilità della vitamina D, gli anziani agricoltori lo impiegavano per massaggiare i bambini rachitici, per cospargere le gengive colpite da piorrea, per le nevriti, per le distorsioni, per estrarre le spine da sotto la pelle, per curare il mal di pancia, per ammorbidire i duroni dei piedi e, con erbe revulsive, per la caduta dei capelli. Furono anche affinate le tecniche per la preparazione con l'olio di preziosi balsami e profumi.

Oggi si ricorre ancora a certi accorgimenti di un tempo, nei quali l'olio extra vergine di oliva costituisce un elemento fondamentale.

La rinnovata attenzione per l'olio d'oliva e per i suoi costituenti, si è maggiormente diffusa quando si è cominciato a sospettare che le più frequenti malattie della società del benessere, particolarmente evidenti nei paesi industrializzati dell'Occidente (obesità, aterosclerosi, ipertensione, diabete, in generale l'invecchiamento precoce e le malattie degenerative) potevano essere favorite da abitudini alimentari molto diverse rispetto a quelle delle popolazioni residenti nei paesi del Mediterraneo.

In queste ultime infatti abbondano cereali, frutta e verdura e sono scarsi, come grassi di condimento,

i grassi saturi di derivazione animale o vegetale, mentre prevale di gran lunga l'olio extra vergine di oliva.

Se si confrontano le composizioni lipidiche dell'olio extra vergine di oliva, precedentemente riportate, con quelle dell'organismo umano si constata l'esistenza di affinità percentuali. Gli acidi grassi insaturi essenziali, l'acido linoleico (LA), capostipite degli acidi grassi insaturi omega-6, e alfa linolenico (ALA) capostipite degli insaturi omega-3, sono invece contenuti nell'olio d'oliva in proporzioni percentuali simili a quelle del latte materno, alimento cardine della dieta del lattante. Tutto ciò potrebbe, secondo alcuni, spiegare, in qualche modo, da un lato la facile digeribilità e assimilazione dell'olio d'oliva e, dall'altro, alcuni dei non pochi effetti benefici. Inoltre, i così detti costituenti minori precedentemente citati appartenenti a varie classi quali *steroli, squalene, fenoli, polifenoli, tocoferoli, alcoli alifatici e triterpenici, clorofilla, vitamine A, D, E, K ecc.*, anche se presenti in quantità minime, influiscono in maniera determinante sulle normali attività metaboliche e sullo stato di benessere dell'organismo umano. La particolare fragranza conferita agli alimenti dall'olio extra vergine di oliva e dai suoi componenti, rende i piatti più gustosi, piacevoli e appetibili. Questo contribuisce ad attivare gli stimoli secretori dell'apparato digerente favorendo una migliore digeribilità e metabolizzazione ed un'ottima tolleranza gastrica e intestinale.

Il mercato alimentare ha visto, soprattutto negli ultimi anni, la comparsa di una serie di prodotti che rispondono alla domanda di specifici servizi da parte dei consumatori.

In particolar modo, tra i diversi servizi quelli salutistici-nutrizionali hanno portato allo sviluppo di nuovi prodotti alimentari. Questi alimenti vanno sotto il nome di *nutraceutici*. Tale termine è stato coniato, nel 1989 dal medico statunitense di origine italiana Dr. Stephen DeFelice, unendo le parole *nutrizione* e *farmaceutica*, riferendosi al filone della ricerca che si occupa dello studio di alimenti che hanno una funzione benefica sulla salute umana.

Leggendo questa definizione, i cultori dell'olio extra vergine di oliva immagineranno, a ragion veduta, che in questa definizione rientrano a pieno titolo anche gli oli extra vergini di oliva.

Recentemente, e da parte di più ricercatori, l'olio extra vergine di oliva è stato definito il primo nutraceutico naturale nella storia dell'uomo. I motivi per i quali all'olio extra vergine di oliva sono riconosciute queste proprietà sono da ricondurre alla sua composizione in termini di *micro e macrocomponenti*.

Di seguito verranno presi in esame i diversi componenti che costituiscono i veri punti di forza dell'extra vergine dal punto di vista salutistico, anche con lo scopo di fornire utili elementi per intervenire nel processo di produzione per ottimizzarne il contenuto.

## Gli acidi grassi

È noto a tutti, in quanto è stato ribadito spesso, che l'olio extra vergine di oliva ha un alto contenuto in **acido oleico**. Allo stesso modo, all'acido oleico la letteratura scientifica ha attribuito una serie di proprietà per l'organismo umano, tra cui:

- effetto *colecistocinetico* del drenaggio della bile: stimolante inoltre la secrezione pancreatica;
- effetto *enterogastrico*: inibitore della secrezione acida dello stomaco;
- fattore di elongazione del tempo medio della coagulazione del sangue senza azione antiaggregante delle piastrine;
- composto *plastico*, specialmente per la maturazione delle fibre nervose neonate e nella crescita delle ossa lunghe;
- modesta azione preventiva sull'insorgenza della trombosi;
- capacità di ridurre l'immagazzinamento nelle **LDL** (*lipoproteine a bassa densità comunemente conosciute come colesterolo cattivo*) di acido linoleico, determinando pertanto una diminuzione dei mediatori lipidici pro infiammatori;

- buon livello di digeribilità ed assorbimento intestinale dell'acido oleico rispetto ad altri acidi grassi (vedi tabella 1) molto abbondanti in oli vegetali utilizzati per la preparazione di prodotti alimentari (come nel caso dell'olio di palma ricco di acido palmitico e utilizzato molto in processi di frittura industriale, nonché per la preparazione di prodotti da forno). La digeribilità degli acidi grassi è condizionata dalla loro *idrofobicità* e dalla natura acquosa dell'ambiente digestivo. Solo gli acidi grassi a catena corta hanno idrofilia sufficiente per essere assorbiti come i nutrienti idrosolubili. All'allungarsi della catena l'idrofobia prevale e l'assorbimento intestinale tende a diventare più difficile.

Tabella 1. Digeribilità dei principali acidi grassi

Nome comune	Sigla	Digeribilità (%)
<b>SATURI</b>		
Acido Butirrico	C4:0	100
Acido Capronico	C6:0	100
Acido Caprilico	C8:0	100
Acido Caprico	C10:0	100
Acido Laurico	C12:0	86
Acido Miristico	C14:0	64
Acido Palmitico	C16:0	48
Acido Stearico	C18:0	20
Acido Behenico	C22:0	7
<b>INSATURI</b>		
Acido Oleico	C18:1	84
Acido Linoleico	C18:2	90
Acido Linolenico	C18:3	96
Acido Eicosaenoico	C20:1	65
Acido Nervonico	C24:1	14

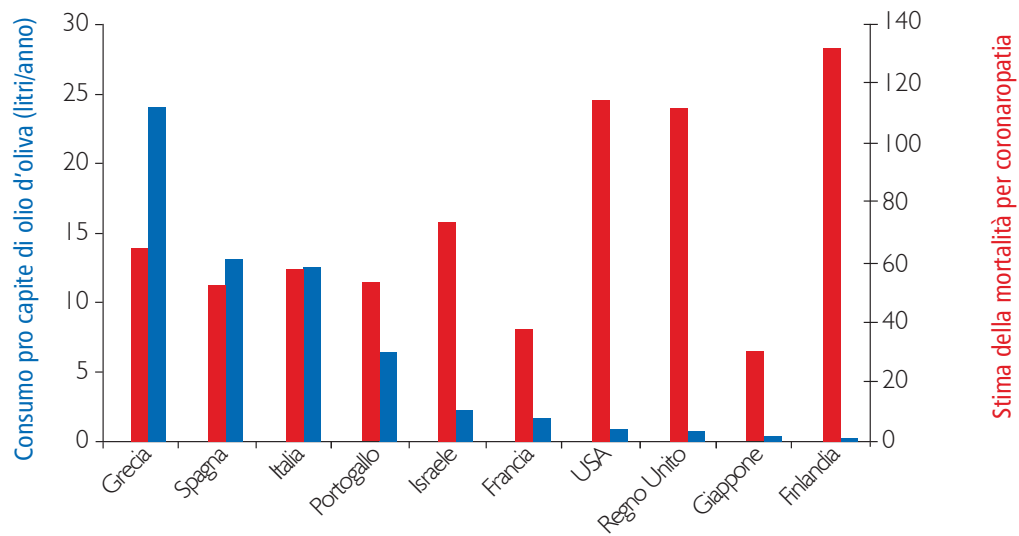
Recentemente, il professor Massimo Cocchi dell'Università di Bologna ha messo in luce che un basso livello di **acido oleico** nelle piastrine circolanti, è marker della patologia cardiovascolare ischemica e, inoltre, di una patologia depressiva e che l'incremento dell'acido oleico nelle piastrine può ridurre la gravità della condizione.

Non solo, per la modesta presenza di **acido arachidonico**, l'olio da olive ha un'azione preventiva nella genesi delle *prostaglandine* che determinano un'elevata reattività immunologica e infiammatoria. Questo equilibra gli effetti degli acidi grassi alimentari sui meccanismi di difesa dell'organismo. Infine, per il modesto contenuto in **acidi grassi polinsaturi omega-6**, l'olio da olive limita i danni da questi determinati, in particolare, per ciò che concerne l'invecchiamento cellulare.

In effetti, già il Seven Countries Study, studio comparativo dei regimi alimentari iniziato da Ancel Keys alla fine degli anni '50 e condotto in sette nazioni (Stati Uniti, Italia, Olanda, Grecia, Finlandia, Giappone ed ex Jugoslavia) aveva messo in luce la più bassa mortalità per malattia coronarica per gli abitanti dell'isola di Creta, con 25 decessi ogni 1000 abitanti (in 25 anni). Tra gli altri fattori, tale effetto era stato ricondotto già all'elevato consumo di olio d'oliva sull'isola, in cui fornisce approssimativamente il 29% dell'energia totale della dieta. La figura 1 mostra la stessa correlazione inversa tra consumo annuo di

olio d'oliva in diverse nazioni e la stima della mortalità per coronaropatia nelle stesse nazioni. Alla luce di queste evidenze, si evince l'importanza di un olio ricco in acido oleico. Tuttavia, va rimarcato che secondo il **Codex Alimentarius**, ovvero un insieme di regole e di normative elaborate da una Commissione istituita nel 1963 dalla FAO e dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) per proteggere la salute dei consumatori e assicurare la correttezza degli scambi internazionali, il contenuto di acido oleico in un olio di oliva può variare tra il 55 e l'83% (Tabella 2).

Figura 1. Consumo pro capite di olio d'oliva in alcuni Paesi (dati del Coinsiglio Oleicolo Internazionale) e stima della mortalità per coronaropatia in accordo con l'OMS (Cardiovascular Disease Infobase).



**Tabella 2. Composizione acidica di extra vergini di diversa provenienza**

	<b>Codex (febbraio 2003)</b>	<b>Nostrana di Brisighella Emilia Romagna 2002</b>	<b>Extra vergine Abruzzo 2006<sup>2</sup></b>	<b>Salento 2007 EV Nociera*</b>	<b>Extra vergine Tunisia 2005**</b>	<b>Girasole alto oleico***</b>
C14:0 (%) Range	0.0 - 0.1	-	-	-	0.01	-
C16:0 (%) Range	7.5 - 20.0	11.9	14.0	13.9	18.1	4.9
C16:1 (%) Range	0.3 - 3.5	1.3	1.2	1.3	2.9	-
C17:0 (%) Max	0.5	-	0.1	0.1	0.04	-
C17:1 (%) Max	0.6	0.1	0.1	0.1	0.01	-
C18:0 (%) Range	0.5 - 5.0	1.7	2.2	2.8	2.0	3.9
C18:1 (%) Range	55.0 - 83.0	79.7	73.0	69.9	59.3	78.6
C18:2 (%) Range	3.5 - 21.0	4.0	8.0	10.0	16.4	9.6
C18:3 (%) Max	1.0	0.9	0.7	0.8	0.6	0.2
C20:0 (%) Max	0.8	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3
C20:1 (%) Max	-	-	0.2	0.2	-	0.3
C22:0 (%) Max	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	1.2
C24:0 (%) Max	1.0	-	0.1	0.1	0.1	0.6
Oleico/ Linoleico	-	19.9	9.1	7.0	3.6	8.2

<sup>2</sup> A.M. Gómez-Caravaca, L. Cerretani, A. Bendini, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, M. Del Carlo, D. Compagnone, A. Cichelli, J. Agric. Food Chem., 2008, 56, 4577–4583.

\* E. Chiavaro, M.T. Rodriguez-Estrada, A. Bendini, L. Cerretani. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2010, 112, 580–592.

\*\* O. Baccouri, L. Cerretani, A. Bendini, M.F. Caboni, M. Zarrouk, L. Pirrone, D.D. Ben Miled, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2007, 109, 1208–1217.

\*\*\* E. Chiavaro, E.Vittadini, M.T. Rodriguez-Estrada, L. Cerretani, L. Capelli, A. Bendini. J. Food Lipids 2009, 16, 227–244.

Infatti, i dati in tabella 2 mostrano quanto sia variabile il contenuto in acidi grassi di alcuni oli extra vergini (tre oli extra vergini prodotti in diverse zone dell'Italia ed uno prodotto in Tunisia). Pertanto si comprende come sia troppo generico pensare che qualsiasi olio extra vergine abbia un alto contenuto in acido oleico. I fattori produttivi che influenzano maggiormente la composizione in acidi grassi di un olio extra vergine di oliva sono rappresentati dalla cultivar di olivo e dalle condizioni ambientali (come ad esempio le temperature).

Oltre che la composizione percentuale in acidi grassi, la tabella 2 riporta anche il rapporto tra acido oleico e linoleico che rappresenta un buon parametro per la valutazione della qualità di un olio di oliva in quanto correlato con la sua stabilità ossidativa e quindi con la sua conservabilità. I valori

maggiori o uguali a sette sono ritenuti buoni indici di stabilità. Il valore molto basso per l'olio tunisino della tabella 2 è un indice di minor conservabilità rispetto agli altri oli.

Sempre la tabella 2 riporta la composizione percentuale in acidi grassi di un olio di girasole ad alto contenuto oleico che mostra un contenuto in acido oleico appunto più alto della maggior parte degli oli considerati. Alla luce di questa evidenza, sarà interessante richiamare gli altri componenti chiamati "minori" per il loro contenuto quantitativamente inferiore ma che svolgono un ruolo importante e insieme all'acido oleico contribuiscono a conferire all'olio extra vergine di oliva il ruolo di nutraceutico naturale

La somministrazione di olio extra vergine di oliva dà luogo alla sostituzione di acidi grassi saturi alimentari con monoinsaturi, ad adeguati apporti di acidi grassi essenziali polinsaturi, alla riduzione della quota di lipidi che va incontro ai processi ossidativi, ad apporti ottimali di "composti minori", alla riduzione delle lipoproteine LDL nel plasma e nelle pareti arteriose. Tali risultati non si ottengono invece con diete contenenti olio di girasole, reso ugualmente ricco di acido oleico. Ciò dimostra che il solo acido oleico non è sufficiente, e che è indispensabile l'associazione e l'interazione con altri componenti presenti nell'olio extra vergine di oliva.

## Gli antiossidanti fenolici

Di composti fenolici si parla di continuo, come componenti degli integratori alimentari - di preparazioni alimentari "nutraceutiche", i succhi di frutta addizionati, ad esempio - o come ingredienti di punta di costosi sieri cosmetici. Probabilmente le proprietà di questi composti vengono enfatizzate dalla comunicazione e, come spesso accade, sottovalutate negli aspetti davvero specifici e basilari.

Come curiosità, vale la pena ricordare che la presenza di fenoli nell'olio fu osservata per la prima volta dal chimico Francesco Canzoneri (1851-1931), che studiò foglie e olive, a Bari, in uno dei primi laboratori chimico merceologici del nostro paese. Fu tra i primi ad interessarsi di caratterizzazione e frodi.

In relazione all'elevato contenuto di componenti minori, l'olio vergine di oliva, l'unico per molti anni a poter essere commercializzato senza raffinazione, è stato al centro di una intensa ricerca analitica che ancora non trova fine. Molta parte di essa si gioca proprio sui fenoli (determinazione analitica, espressione dei risultati).

E si dovrebbe parlare di fenoli, perché sia biofenoli che polifenoli sono termini in qualche modo impropri, utili per comunicare al consumatore un qualche cosa di naturale e di "bioattivo", che li rende riconoscibili nell'immaginario dell'integrazione alimentare.

Polifenoli ed omega-3 sono termini oramai noti che evocano, in modo consolidato, anche più efficace di un "claim", salute, prevenzione e prolungamento della sopravvivenza.

I fenoli nell'olio extravergine sono componenti minori e la loro concentrazione può variare da meno di 100 mg ad 1500 mg per kg di olio.

Essi possiedono, la letteratura è piuttosto concorde nell'affermarlo, tre caratteristiche riconosciute:

**sensoriale,**

**di stabilizzazione dell'olio** (antiossidante)

**salutistica.**

Tutte e tre costituiscono, e questo non sempre siamo capaci di comunicarlo, attributi positivi. La molteplicità dei fenoli viene semplificata in classi e le sei più frequentemente citate sono: **acidi fenolici, alcoli fenolici, secoiridoidi, flavonoidi, lignani ed idrossi-isocromani** (vedi pag. 89). Secondo numerosi autori le classi preponderanti negli oli extravergini di oliva appena prodotti sono i **secoiridoidi** e i **lignani** (70-95%), mentre è stato osservato un aumento percentuale delle altre classi durante la conservazione, probabilmente a causa di processi idrolitici, ossia di scissione chimica, a carico dei primi che portano in particolare alla formazione di idrossitirosolo e tirosolo.

Non tutti i composti fenolici svolgono la stessa azione, ed infatti ad alcuni è stata attribuita una maggiore attività sensoriale, ad altri antiossidante, ad altri ancora salutistica anche se alcune molecole

le posseggono tutte.

Per quanto riguarda le caratteristiche sensoriali è stato ampiamente riferito nel capitolo 9 Una degustazione ragionata.

Tornando alla "chimica" dei fenoli, ossia agli effetti che manifestano nell'ambiente molecolare che li circonda, dobbiamo sottolineare l'effetto antiossidante. I fenoli proteggono l'olio dall'azione dell'ossigeno e ne aumentano la conservazione. Tra i diversi composti quelli più attivi sono dotati di due ossidrili in posizione orto, che rendono più stabile il radicale che si forma. In diversi studi, condotti per indagare le proprietà antiossidanti dei composti fenolici, è emerso che il **tirosolo**, le forme derivate dal *ligstroside* ed i *lignani* non esplicano una spiccata attività antiossidante. Al contrario un'elevata attività antiossidante è stata riconosciuta all'**idrossitirosolo**.

Molti lavori hanno riportato gli effetti dei composti fenolici dell'olio di oliva sull'organismo umano, in particolare è stato enfatizzato il rapporto tra il consumo di olio vergine di oliva e la riduzione della genesi di forme tumorali nell'uomo. I composti più studiati sono stati l'**idrossitirosolo** e l'**oleuropeina glicoside** (quest'ultimo è presente nel frutto come principio amaricante ed è trasformato nell'olio in oleuropeina aglicone e derivati). All'idrossitirosolo è stato attribuito il potere di inibire l'ossidazione delle LDL *in vitro* (le lipoproteine che trasportano il colesterolo ossidato, appunto detto in gergo popolare "cattivo"), di ridurre il rischio di malattie coronariche, aterosclerotiche e più in generale i processi ossidativi. All'oleuropeina e ai suoi derivati è stata riconosciuta da alcuni scienziati una capacità anti-tumorale con azione in diverse fasi della patologia cancerogenetica.

Oltre all'azione preventiva citata, recentemente, è stata evidenziata una attività farmacologica di un derivato dell'oleuropeina aglicone, l'**oleocantale**, responsabile della sensazione pungente al gusto, simile a quella determinata dall'assunzione di un farmaco antinfiammatorio non steroideo, l'**ibuprofene**. Alcuni ricercatori hanno messo in evidenza che, oltre a determinare la sensazione di pungente, l'oleocantale e l'ibuprofene svolgono la stessa azione inibente e dose dipendente, sulle **ciclossigenasi 1 e 2** (COX-1, COX-2), ossia una potente azione analgesica e antiinfiammatoria. Entrambe le molecole sarebbero capaci di inibire la produzione di prostaglandine (in particolare PGE2), sostanze endogene dotate di una spiccata attività algica e infiammatoria.

È suggestivo pensare, anche se andrebbe verificato in termini quantitativi, che il consumo costante di olio vergine di oliva e quindi di oleocantale, possa svolgere un'azione preventiva su alcune patologie infiammatorie o degenerative, similmente a quanto dimostrato per l'ibuprofene. Quest'ultimo, se assunto per lunghi periodi, a basse dosi, ridurrebbe, secondo vari autori, il rischio di insorgenza di alcune neoplasie (63% per i tumori del colon, 39% per quelli del seno, 36% per quelli dei polmoni, 39% per quelli della prostata, 73% per quelli dell'esofago, 62% per quelli dello stomaco, 47% per quelli delle ovaie).

Si potrebbe obiettare (e gli autori del lavoro, a onor del vero, lo hanno fatto), che la quantità di oleocantale presente in 50 g di olio extravergine di oliva corrisponde alla decima parte della dose minima per un adulto capace di generare un effetto terapeutico ibuprofene-simile sul dolore. Deve però essere rilevato, ad esempio, che dosi inferiori ai 100 mg/die di aspirina, inizialmente ritenute non terapeutiche, sono risultate invece efficaci e capaci di produrre un effetto antiaggregante piastrinico. Queste evidenze dimostrano come sia importante esprimere il contenuto di sostanze fenoliche globalmente, ad esempio in mg/kg ed anche indicando i contenuti, singolarmente titolati, delle specifiche sostanze ritenute più attive. Questa buona pratica, laddove consentita, potrebbe valorizzare gli oli già naturalmente "nutraceutici".



## La vitamina K e il suo contenuto nell'olio d'oliva e in altri alimenti

Tabella 3. *Contenuto di vitamina K1 in diversi alimenti comuni (Booth e Suttie in Journal of Nutrition, 1998)*

Prodotto alimentare	Contenuto ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )	Prodotto alimentare	Contenuto ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )
<b>Vegetali</b>		<b>Fonti proteiche</b>	
Cavolo	440	Soia	47
Spinaci	380	Tonno sott'olio	24
Insalate verdi	315	Lenticchia	22
Broccoli	180	Fegato	5
Cavolo di Bruxelles	177	Uova	2
Asparago	60	Carne fresca	<1
Lattuga iceberg	35	Pesce fresco	<1
Piselli verdi	24	Latte intero	<1
Cavolfiore	20	<b>Prodotti alimentari</b>	
Carote	10	Insalata di cavolo	80
Pomodori	6	Mayonese	41
Patate	1	Muffin	25
<b>Oli e grassi</b>		Patatine chips	15
Soia	193	Torta di mele	11
Canola	127	Patate stick	5
Oliva	55	Pizza	4
Margarina 1	42	Hamburger	4
Burro	7	Hot dog	3
Mais	3	Pane	3

1 Varia in funzione delle caratteristiche dell'olio da cui è ottenuto.

La vitamina K è un'altra delle vitamine che vengono normalmente elencate quando si descrivono i componenti dell'olio d'oliva. Con il termine vitamina K (figura 2) si fa riferimento ad un gruppo di composti derivati dal **naftochinone**. Il nome di vitamina K deriva dal principale ruolo esercitato: *Koagulation vitamin* (o vitamina della coagulazione) con cui fu denominato uno di questi fattori quando fu identificato dal danese Henrik Dam nel lontano 1926. Successivamente la vitamina K risultò essenziale nel mantenere i livelli di alcuni fattori della coagulazione. Dopo il 1926 furono identificati altri derivati dotati anch'essi della stessa azione biologica e nel 1974 venne scoperto il meccanismo di funzionamento della vitamina K.

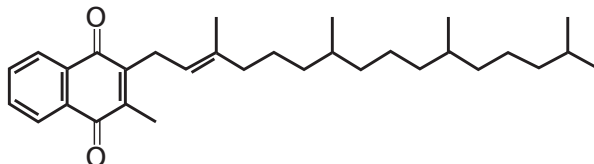
Le vitamine K sono suddivise in 3 gruppi:

vitamina  $K_1$  *fillochinone*;

vitamina  $K_2$  *menachinone-6*;

vitamina  $K_3$  *menadione*.

Figura 2: Struttura del fillochinone o vitamina K1.



La vitamina K1 ha un'origine vegetale e rappresenta la più abbondante nella normale dieta dell'uomo; invece, la vitamina K2 ha un'origine batterica mentre la K3 è ottenuta per via sintetica ed è idrosolubile. La vitamina K è sensibile alla luce (da cui va protetta) mentre è relativamente stabile all'ossigeno ed al calore. Le tre diverse forme di questa vitamina sono assorbite in diversi punti dell'intestino.

Nell'uomo è rara la carenza da vitamina K per via della sua ampia distribuzione negli alimenti (sia di origine vegetale che animale), infatti negli adulti può manifestarsi come conseguenza di disfunzioni del tratto intestinale, di riduzione della secrezione biliare, di malattie epatiche o di trattamento con antagonisti di tale vitamina. Invece, i neonati sono soggetti a carenza di vitamina K a causa di diversi fattori: limitato trasporto attraverso la placenta, intestino sterile durante i primi giorni di vita, inadeguata biosintesi epatica dei fattori della coagulazione e scarsa presenza di vitamina K nel latte materno.

La mancanza di vitamina K nell'organismo determina una sindrome emorragica dovuta a una sintesi non adeguata dei fattori della coagulazione del sangue.

Il livello di assunzione raccomandata per ciascun individuo è pari a 1  $\mu\text{g}$  di vitamina K per Kg di peso corporeo.

La tabella 3 riporta il contenuto di vitamina K1 in alcuni alimenti ripreso da una pubblicazione di due ricercatori statunitensi. L'olio d'oliva in questo elenco mostra un buon contenuto di vitamina K1 rispetto ad altri oli ed altri prodotti alimentari. Tuttavia, va sottolineato che analisi di vitamina K in oli d'oliva sono state condotte principalmente da ricercatori statunitensi e non è noto se i prodotti in analisi fossero vergini o raffinati. Allo stesso modo non è nota l'influenza di fattori agronomici (varietà, origine geografica, grado di maturazione delle olive) e tecnologici sul contenuto di vitamina K in oli d'oliva.

## Lo squalene

Come è ben noto agli addetti ai lavori, ed allo stesso modo ai consumatori più informati, l'olio extravergine di oliva è costituito per la quasi totalità (98-99%) da trigliceridi, così come lo sono anche gli altri oli alimentari. Al di là di questo, è stata sempre ribadita l'importanza della cosiddetta "frazione minoritaria", così definita solo per via del basso contenuto percentuale (1-2%) nella sostanza grassa. Il "valore" di questa frazione minoritaria negli oli extravergini di oliva, è da attribuire alla tipologia dei componenti chimici che ne fanno parte.

Lo squalene è un **idrocarburo triterpenico** ed il suo nome deriva dal fatto che fu trovato in enormi quantità ed isolato per la prima volta nel grasso del fegato degli squali, pur essendo un composto minore dell'olio d'oliva, si trova in concentrazioni superiori a tutti gli altri oli vegetali.

Lo squalene è largamente distribuito in natura e si trova oltre appunto nell'olio di fegato di squalo, ma quantità accettabili sono presenti nell'olio di germe di grano, nell'olio di palma, nell'olio di amaranto, nell'olio di crusca di riso ma in special modo nell'olio extravergine di oliva dove rappresenta il componente più abbondante della frazione minoritaria. La sua quantità oscilla tra **1 e 10 g** per kg di olio e questa variabilità dipende soprattutto dalla cultivar di oliva e della sua area di produzione. La tabella 4 riporta la quantità di squalene presente in alcuni oli extravergini di oliva prodotti in Sicilia ed in Tunisia da varietà autoctone mostrandone un contenuto variabile tra 1 e 9 g per kg di olio. La

stessa tabella mostra inoltre il comportamento del contenuto di squalene con il progredire della maturazione delle olive (passando da uno stadio più precoce indicato con il numero "I" per arrivare ad un terzo stadio più avanzato indicato come "III") e benché non sia evidente un andamento univoco tra le diverse varietà e condizioni testate, la tendenza è quella di diminuzione di questo componente con l'avanzare della maturazione.

I processi di estrazione utilizzati per produrre gli oli extravergini permettono il passaggio dello squalene dal frutto all'olio, mentre i sistemi di raffinazione ne riducono fortemente il contenuto. Negli oli raffinati è stata riscontrata la presenza di isomeri e idrossi derivati dello squalene che tra l'altro possono costituire un "marker" significativo di un possibile processo di rettificazione subito anche dall'olio d'oliva.

Tabella 4. *Contenuto di squalene (espresso in g per kg di olio) in oli monovarietalni prodotti da varietà diverse in diversi areali di produzione in funzione del grado di maturazione dell'oliva (rielaborato da Baccouri et al., 2007)*

Epoca di maturazione	I	II	III
<b>Varietà e area di coltivazione</b>			
Nocellara del Belice (Sicilia)	9,7	8,3	6,3
Biancolilla (Sicilia)	5,2	9,0	7,3
Cerasuola (Sicilia)	4,0	2,1	1,0
Chétoui non irrigata (Tunisia)	7,9	8,3	5,8
Chétoui irrigata (Tunisia)	4,3	4,0	3,6
Chemlali (Tunisia)	6,5	4,8	2,0

Lo squalene è presente anche, per circa il 12%, nel secreto delle ghiandole sebacee dove svolge una funzione antiossidante protettiva del derma sul quale stende un velo che trattiene la naturale umidità della pelle contro le radiazioni solari, alla stregua di un filtro biologico. Inoltre, grazie alla sua idrofobicità ricopre un ruolo di primo piano nella protezione dello strato corneo della pelle contro la penetrazione di agenti esogeni quali prodotti chimici, detergenti, traumi ecc.

Il contenuto molto simile di squalene nel sebo umano e nell'olio d'oliva rende quest'ultimo un ingrediente naturale di prodotti "biocosmetici" e spiega l'utilizzo in tal senso, fin dai secoli più antichi. Secondo alcuni documenti storici sembra che Cleopatra in maniera del tutto empirica abbia inventato la prima crema anti rughe a base di olio d'oliva mescolato con latte, incenso e bacche di ginepro. Con il passare dell'età diminuisce la secrezione di sebo ed anche la concentrazione di squalene per cui, nella cute dell'anziano viene a mancare l'effetto protettivo antiossidante svolto da questa molecola, in particolare su altre componenti lipidiche della cute. La presenza di squalene nell'olio d'oliva e nei derivati cosmetici gli permette di penetrare negli strati più profondi della pelle e di riformare il filo idrolipidico, indebolito dai raggi solari e dai detergenti.

Tale componente, svolge inoltre un'importantissima azione protettiva contro lo stress ossidativo della pelle. Negli ultimi quindici anni numerosi ricercatori hanno evidenziato che lo squalene può contribuire alla già nota attività anti-cancerogena riconosciuta all'olio extravergine di oliva.

L'effetto protettivo sulla fotocarcinogenesi sembra da attribuirsi oltre che alla componente fenolica anche al contenuto in squalene dell'olio di oliva, per le loro proprietà di blocco del danno ossidativo foto-indotto sul DNA. Molti ricercatori ritengono che il notevole contenuto di squalene nell'olio extravergine di oliva sia il fattore alla base delle diverse evidenze epidemiologiche che testimoniano una riduzione del rischio di svariate neoplasie presso le popolazioni che fanno uso corrente nell'alimentazione di olio di oliva.

Recentemente, una serie di dati sperimentali ottenuti anche su animali hanno evidenziato che la somministrazione di squalene riduce la pressione arteriosa, il peso, il colesterolo i trigliceridi, la glicemia e i livelli plasmatici di leptina. Sono però necessari ulteriori studi per confermare quanto ora riportato e per mettere in evidenza eventuali effetti collaterali.

## I tocoferoli

I tocoferoli sono nutrienti vitaminici essenziali ed inoltre rappresentano importanti antiossidanti liposolubili, presenti in molti alimenti vegetali. I tocoferoli sono chiamati anche vitamina E, ed i due termini sono usati indifferentemente.

L'azione antiossidante dei tocoferoli è spesso ignorata dagli addetti ai lavori in quanto la attribuiscono esclusivamente ai composti fenolici polari. Tuttavia, l'attività antiossidante dei tocoferoli è nota e documentata in diversi lavori scientifici. La differenza sostanziale è che questi ultimi non sono esclusivi dell'olio extravergine di oliva (come invece lo sono i composti fenolici della famiglia dei secoiridoidi) ma si ritrovano in quantità simili anche in altri oli vegetali (Tabella 5). In particolare, i dati riportati in tabella 5, relativi ad alcuni oli reperiti in commercio, mostrano come il contenuto dei diversi tipi di tocoferoli sia peculiare di ciascuna specie botanica,

Tabella 5. *Contenuto di tocoferoli e tocotrienoli (espressi in mg per kg di olio) in diversi oli vegetali (rielaborato da Cerretani et al., 2010, JAFC).*

Tipo di olio	Delta-tocoferolo	Beta-tocoferolo + gamma-tocoferolo	Alfa-tocoferolo	Delta-tocotrienolo	Beta-tocotrienolo + gamma-tocotrienolo	Alfa-tocotrienolo
Avocado	12.2 – 23.9	6.3 – 67.6	34.2 – 55.1	0 – 7.9	0 – 9.3	0 – 5.3
Mais	11.1 – 22.3	125.0 – 237.0	51.7 – 82.6	4.8 – 7.1	4.6 – 7.3	2.3 – 12.4
Extra vergine di oliva	0 – 5.6	7.5 – 10.1	52.1 – 111.7	assente	assente	assente
Vinaccioli	6.0 – 10.2	6.3 – 17.2	5.8 – 54.8	0 – 8.2	10.3 – 31.0	2.1 – 12.3
Nocciola	7.0 – 12.1	18.8 – 32.2	71.5 – 119.7	assente	assente	assente
Arachide	6.9 – 31.3	36.7 – 74.1	42.6 – 44.5	assente	assente	assente
Palma grezzo (rosso)	assente	4.2 – 8.3	6.8 – 20.8	8.8 – 11.3	27.0 – 40.4	15.2 – 35.1
Soia	66.9 – 87.8	95.4 – 177.1	17.4 – 52.6	assente	assente	assente

Mentre nell'olio extravergine di oliva l'alfa-tocoferolo è il più abbondante, per l'olio di mais e di soia è il gamma-tocoferolo il più rappresentativo. Sempre la tabella 5 mostra che in alcuni oli (vinaccioli, palma, avocado e mais) oltre ad i tocoferoli sono presenti anche tocotrienoli. Quest'ultima classe di composti differisce dalla prima per la diversa struttura chimica ed è molto diffusa anche nei cereali. In particolare, per la vitamina E si possono distinguere 4 tocoferoli (*alfa*, *beta*, *gamma* e *delta*) e altri 4 tocotrienoli (anche questi indicati con le 4 lettere greche). Per quanto riguarda le funzioni esplicate dai composti appartenenti alla famiglia della vitamina E c'è quella di agire come antiossidanti (interrompendo la reazione radicalica, perciò sono detti chain-breaking) proteggendo le sostanze grasse dal processo ossidativo, ma sono anche in grado di prevenire la perossidazione nelle membrane biologiche. L'effetto positivo riconosciuto a queste molecole si esplica in diversi modi, principalmente: ritardando lo sviluppo di lesioni pre-cancerose e di tumori e combattendo le reazioni

attuati dai radicali liberi che possono causare mutazioni del DNA.

La sperimentazione a cui si riferiscono i dati della tabella 5 mostra un contenuto in tocoferoli totali che negli oli extravergini di oliva esaminati non superano i 130 mg per kg di olio; tuttavia, diversi lavori di caratterizzazione delle diverse varietà di oli d'oliva hanno mostrato una alta variabilità con contenuti totali di tocoferoli compresi nell'intervallo che va da poche decine di mg fino a 300 mg per ogni kg di olio.

Tali composti sono caratterizzati da una bassa resistenza alle alte temperature (termo labilità) che ne causa una evidente riduzione nella quantità e nell'attività durante il riscaldamento dell'olio. A tal proposito sono riportati in figura 3 i risultati di una ricerca che ha valutato l'effetto del riscaldamento in forno convenzionale (a 180°C per 1 ora) ed in microonde (per 9 minuti a 750 W) di alcuni oli extravergini d'oliva. I risultati di figura 3 mostrano chiaramente un effetto simile di riduzione del contenuto in tocoferoli a seguito dell'impiego dei due diversi sistemi di riscaldamento. In particolare, è evidente come la riduzione è tanto più incisiva quanto minore è il contenuto iniziale in tocoferoli.

Figura 3. Variazione del contenuto in tocoferoli in alcuni oli d'oliva sottoposti ad alcuni trattamenti termici (rielaborato da Bendini et al., 2009, JAFC).



Il contenuto in tocoferoli nell'olio extravergine può dipendere da diversi fattori principalmente riconducibili alle scelte agronomiche. La cultivar di olivo influenza infatti il contenuto in tocoferoli nell'olio così come un peso importante è determinato anche dallo stato di maturazione delle olive. Per quest'ultima scelta è consigliabile raccogliere le olive ad uno stato precoce della maturazione in modo da aumentare il contenuto in tocoferoli nell'olio che si produce. Per quanto riguarda le scelte da attuare in frantoio per massimizzare il contenuto in tocoferoli, il peso maggiore è da attribuire alle condizioni di conservazione dell'olio che valgono anche per il mantenimento degli altri parametri qualitativi: evitare il contatto con l'ossigeno (dove possibile applicare un riempimento degli spazi di testa delle cisterne e delle bottiglie con gas inerti), utilizzare contenitori costruiti con materiali inerti, evitare le alte temperature (superiori a 18-20°C) così come le basse (inferiori ai 12-15°C).

## Vitamina A e carotenoidi

La vitamina A è una vitamina solubile in oli e grassi (liposolubile) ed è presente in natura sotto diverse forme. Con il termine di vitamina A vengono indicati sia il retinolo che i suoi analoghi, detti retinoidi, di cui sono note oltre un migliaio di tipi diversi, tra naturali e sintetici. Inoltre, anche i carotenoidi posseggono l'attività biologica della vitamina A in quanto possono fungere da provitamine. Nell'olio extravergine di oliva si ritrovano diversi carotenoidi i più abbondanti dei quali sono il **beta-carotene**

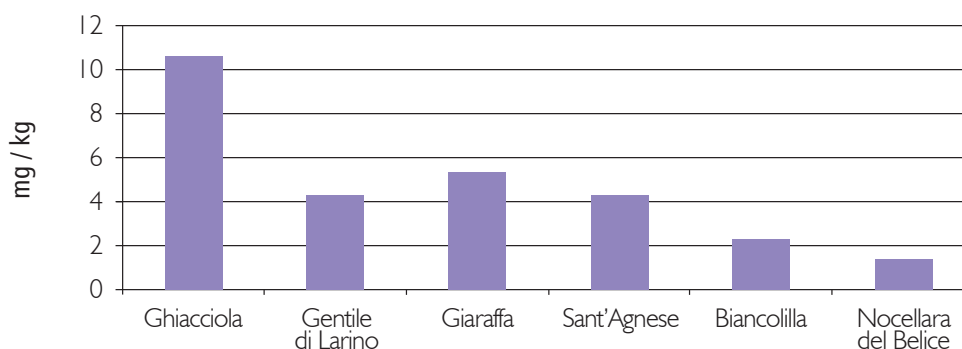
**e la luteina** seguiti da **violaxantina** e **luteoxantina**. È noto che i carotenoidi presentano diverse azioni biologiche, infatti alcuni di questi sono provitamine, in particolar modo il beta-carotene, altri (ad es. la luteina) sembrano importanti per una buona funzionalità della macula della retina, ed altri ancora agiscono da composti antiossidanti.

A tal proposito, risulta interessante conoscere i contenuti medi di carotenoidi negli oli extravergini di oliva così come i parametri che ne possono influenzare la variazione.

Il contenuto totale in carotenoidi può variare in un olio extravergine tra 1 e 20 mg/kg di olio. I fattori che possono influenzare maggiormente il contenuto in carotenoidi sono la varietà, il grado di maturazione delle olive così come le condizioni di conservazione dell'olio.

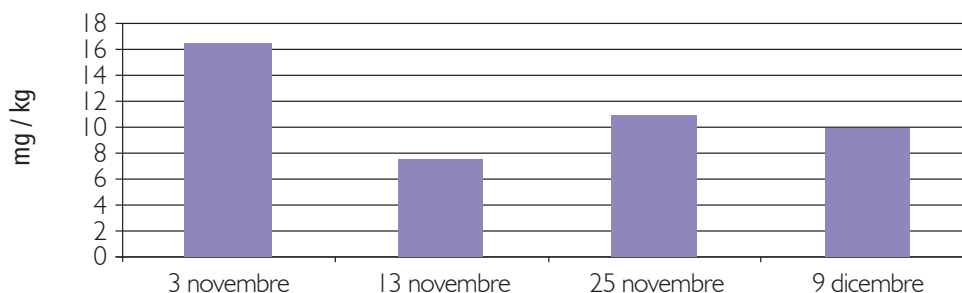
La Figura 4 riporta i risultati di una ricerca scientifica condotta nel 2008 da alcuni ricercatori dell'Università di Bologna in collaborazione con colleghi dell'università spagnola di Lerida; in particolare è possibile osservare quanto fosse diverso il contenuto in carotenoidi in alcuni oli monovarietali di differente provenienza geografica.

Figura 4. Effetto della varietà sul contenuto totale in carotenoidi (mg/kg) per alcuni oli extravergini di oliva monovarietali. (Rielaborazione su dati di Cerretani et al., 2008 EFRT).



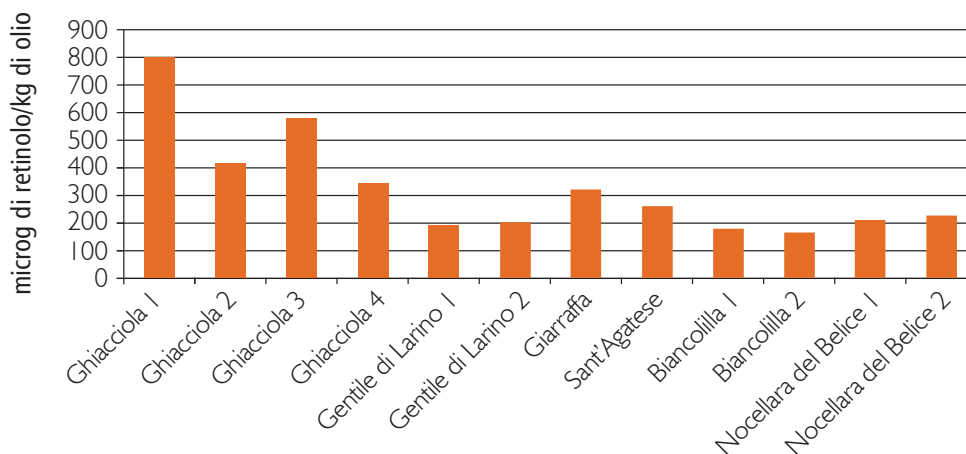
Gli stessi ricercatori hanno valutato l'effetto della maturazione delle olive sul contenuto in carotenoidi, e la Figura 5 riporta i risultati che mostrano il più alto livello alla prima epoca di raccolta (3 novembre) ed un calo del 55% dopo 10 giorni (13 novembre) per poi risalire di oltre il 40% dopo 12 giorni (25 novembre) ed infine diminuire lievemente dopo 2 settimane

Figura 5. Effetto della maturazione delle olive sul contenuto totale in carotenoidi (mg/kg) per alcuni oli extravergini di oliva. (Rielaborazione su dati di Cerretani et al., 2008 EFRT).



Gli stessi autori della ricerca hanno convertito il contenuto in carotenoidi totali in provitamina A e la figura 6 mostra i risultati ottenuti nei 12 campioni in studio con una media di 325 microgrammi di retinolo per kg di olio.

Figura 6. Effetto della maturazione delle olive sul contenuto in provitamina A (microgrammi di retinolo/kg di olio) per alcuni oli extravergini di oliva. (Rielaborazione su dati di Cerretani et al., 2008 EFRT).



L'altro fattore che può influenzarne il contenuto è rappresentato dalla modalità di conservazione dell'olio, pertanto ribadiamo quelli che sono argomenti già ampiamente discussi in passato, consigliando di:

- 1- evitare innalzamenti delle temperature nelle aree di conservazione e nell'eventualità dotare i depositi di sistemi di condizionamento (evitare di superare i 15°C);
- 2- evitare abbassamenti delle temperature nelle aree di conservazione che possono determinare la parziale cristallizzazione dell'olio, nell'eventualità dotare i depositi di sistemi di condizionamento (evitare di scendere sotto gli 8-10°C);
- 3- evitare nei serbatoi (o altri sistemi di conservazione) il contatto tra olio ed ossigeno utilizzando sistemi meccanici o gas inerti (azoto o argon);
- 4- evitare il più possibile l'esposizione dell'olio a fonti luminose;
- 5- utilizzare materiali di confezionamento idonei che garantiscano le caratteristiche dell'olio (leggi sezione speciale).

