

Appunti del modulo di tecnologia olearia

I grassi

ZEPPA G.
Università degli Studi di Torino





Fonti vegetali di grassi

• Da semi

Arachide	Lino
Soia	Nocciola
Girasole	Cartamo
Colza	Ricino
Cotone	Canapa

• Da frutti oleosi

Copra (olio di cocco)
Oliva
Palma da olio (olio di palmisto)

• Da sottoprodotti

Germe di mais
Sansa di oliva
Semi di pomodoro
Vinaccioli

Fonti animali di grassi

• Burro

• Seugo (grasso bovino)

• Strutto (grasso suino)

• Lardo

• Grasso d'oca

• Oli marini (balena,
capodoglio, merluzzo ecc.)

Produzione mondiale oli e grassi (*1000 t)

	1981	1989
Soia	13066	15140
Palma	4680	9250
Girasole	4910	7670
Colza	4178	7580
Sego	6274	6600
Burro	5632	6160
Strutto	5027	5490
Arachide	2207	3780
Cotone	2999	3740
Cocco	2854	2880
Oliva	1850	1550
Oli marini	1148	1390

Area	Tipo	Tonn (2014)
Indonesia	Palma	29,278,200
Cina	Soia	12,114,300
Cina	Colza	5,702,700
Ucraina	Girasole	4,400,324
Indonesia	Semi di palma	3,328,600
Cina	Arachide	1,882,300
USA	Mais	1,818,100
Spagna	Oliva	1,738,600
Cina	Cotone	1,540,600
Filippine	Copra (olio di cocco)	1,109,112
Tanzania	Sesamo	544,293
Cina	Lino	196,193
USA	Cartamo	33,674
Italia	Oliva	294,914

Consumi in Italia (Kg/ab/anno)

	Oliva	Semi + Margarina	Burro	Grassi animali	Totale
1980	10.3	10.4	2.2	3	25.9
1990	11.8	13.5	2.1	3.7	31.1

Vergine 55%
Oliva 33%
Sansa 12%

Non esiste una definizione completa ed esaustiva per le sostanze grasse. Il termine ‘grasso’ dovrebbe essere utilizzato per una sostanza solida e ‘olio’ per una sostanza liquida a temperatura ambiente, ma non è definita questa temperatura. I grassi sono una miscela complessa di gliceridi e altri componenti

- **97-98% miscela di gliceridi (esteri del glicerolo con acidi grassi)**

- ✓ **monogliceridi**

- 2-monogliceride

- 1-monogliceride / 3-monogliceride (enantiomeri; differiscono solo per il segno del potere rotatorio)

- ✓ **digliceridi**

- 1,3-digliceride

- 2,3-digliceride / 1,2-digliceride (enantiomeri)

- ✓ **trigliceridi**

- semplici ($R = R' = R''$)

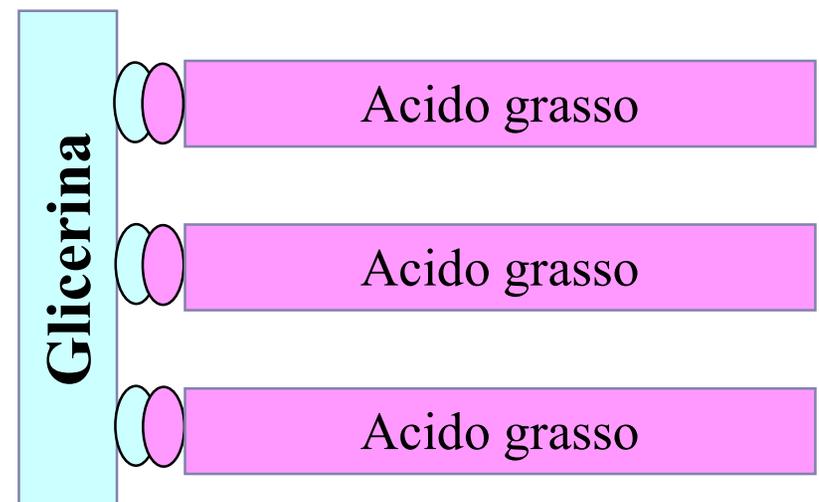
- misti

- $R \neq R' \neq R''$

- $R \neq R' = R''$

- $R = R' \neq R''$

- **2-3% componenti minori**



Acidi grassi

Gli acidi grassi sono in genere monocarbossilici ($C_nH_{2n+1}COOH$), pari, a catena aperta ed in configurazione *cis*

- Saturi
 - ✓ A catena corta
 - ✓ A catena lunga
- Monoinsaturi
- Polinsaturi

Nomenclatura

Ogni acido grasso viene indicato prendendo come riferimento l'idrocarburo con lo stesso numero di atomi di carbonio e sostituendo il suffisso “o” con “oico”. L'insaturazione si indica con “en” ed un numero di posizione. L'isomeria con *cis* o *trans*

Acido ottadeca-9-enoico

Acido ottadeca-9,12-dienoico

Acido 9-idrossiottadeca-12-enoico

Acido ottadeca-*cis*-9, *trans*-11, *trans*-13-trienoico

L'isomeria geometrica *cis* e *trans* viene anche indicata rispettivamente con Z (*zusammen* = insieme) e E (*entechen* = opposti)

Acido ottadeca-(9Z), (11E), (13E)-trienoico

Si può semplificare il tutto riportando solo il numero di atomi di carbonio, il numero di insaturazioni e la loro posizione

Acido 18:3(9Z, 11E, 13E)

N° atomi carbonio	Nome IUPAC	Formula	Origine	Nome comune
Acidi grassi saturi				
1	Metanoico	HCOOH	secrezione delle formiche	formico
2	Etanoico	CH ₃ COOH	aceto	acetico
3	Propanoico	CH ₃ CH ₂ COOH	latte	propionico
4	Butanoico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	burro (butyrum in latino)	butirrico
5	Pentanoico	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	radice della valeriana	valerianico
6	Esanoico	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	capra	capronico
7	Eptanoico	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	fiore di vite (dal greco oinanthe)	enantico
8	Ottanoico	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	capra	caprilico
9	Nonanoico	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	Pelargonium roseum	pelargonico
10	Decanoico	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	capra	caprinico
12	Dodecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	alloro (dal latino laurus)	laurico
14	Tetradecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	seme di Myristica (noce moscata)	miristico
16	Esadecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	palma	palmitico
18	Ottadecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	grasso (dal greco stéar)	stearico
20	Eicosanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	arachide	arachico
Acidi grassi insaturi				
16	cis-9-esadecenoico	C ₁₆ Δ ₉	palma	palmitoleico
18	cis-9-ottadecenoico	C ₁₈ Δ ₉	olio oliva	oleico
18	trans-9-ottadecenoico	C ₁₈ Δ ₉	olio (dal greco élaion)	elaidinico
18	9,12-ottadecadienoico	C ₁₈ Δ _{9,12}	olio di lino	linoleico
18	9,12,15-ottadecatrienoico	C ₁₈ Δ _{9,12,15}	olio di lino	linolenico
20	5,8,11,14-eicosatetraenoico	C ₂₀ Δ _{5,8,11,14}	arachide	arachidonico
20	5,8,11,14,17-eicosapentenoico	C ₂₀ Δ _{5,8,11,14,17}	-	-
22	4,8,12,15,19-docosapentenoico	C ₂₂ Δ _{4,8,12,15,19}	cheppia, pesce tipo sardina (dal latino clupea)	clupanodonico

Saturi		
C12	n-dodecanoico	laurico
C14	n-tetradecanoico	miristico
C16	n-esadecanoico	palmitico
C18	n-ottadecanoico	stearico
C20	n-eicosanoico	arachico
Insaturi		
C16	cis-9-esadecenoico	palmitoleico
C18	cis-9-ottadecenoico	oleico
C18	cis,cis-9,12-ottadecadienoico	linoleico
C18	cis,cis,cis-9,12,15-ottadecatrienoico	linolenico
C20	cis,cis,cis,cis-5,8,11,14-eicosatetraenoico	arachidonico

N.B.

✎ Gli acidi grassi insaturi hanno un PF più basso dei corrispondenti saturi

✎ I doppi legami non sono in genere coniugati, ma sempre separati da un gruppo metilenico

✎ I doppi legami, in genere, sono in configurazione *cis*



I più diffusi acidi insaturi con doppi legami coniugati

- ottadeca-*cis*-9, *trans*-11, *trans*-13-trienoico → α -eleostearico → olio di tung
- ottadeca-*cis*-9, *trans*-11, *cis*-13-trienoico → α -punico → rosacee
- ottadeca-9,11,13,15-tetraenoico → α -pumarico → rosacee

Gli acidi grassi con doppi legami multipli possono essere raggruppati in quattro serie principali in relazione alla struttura terminale della catena: le serie si differenziano per il numero di atomi di carbonio presenti prima dell'ultimo doppio legame

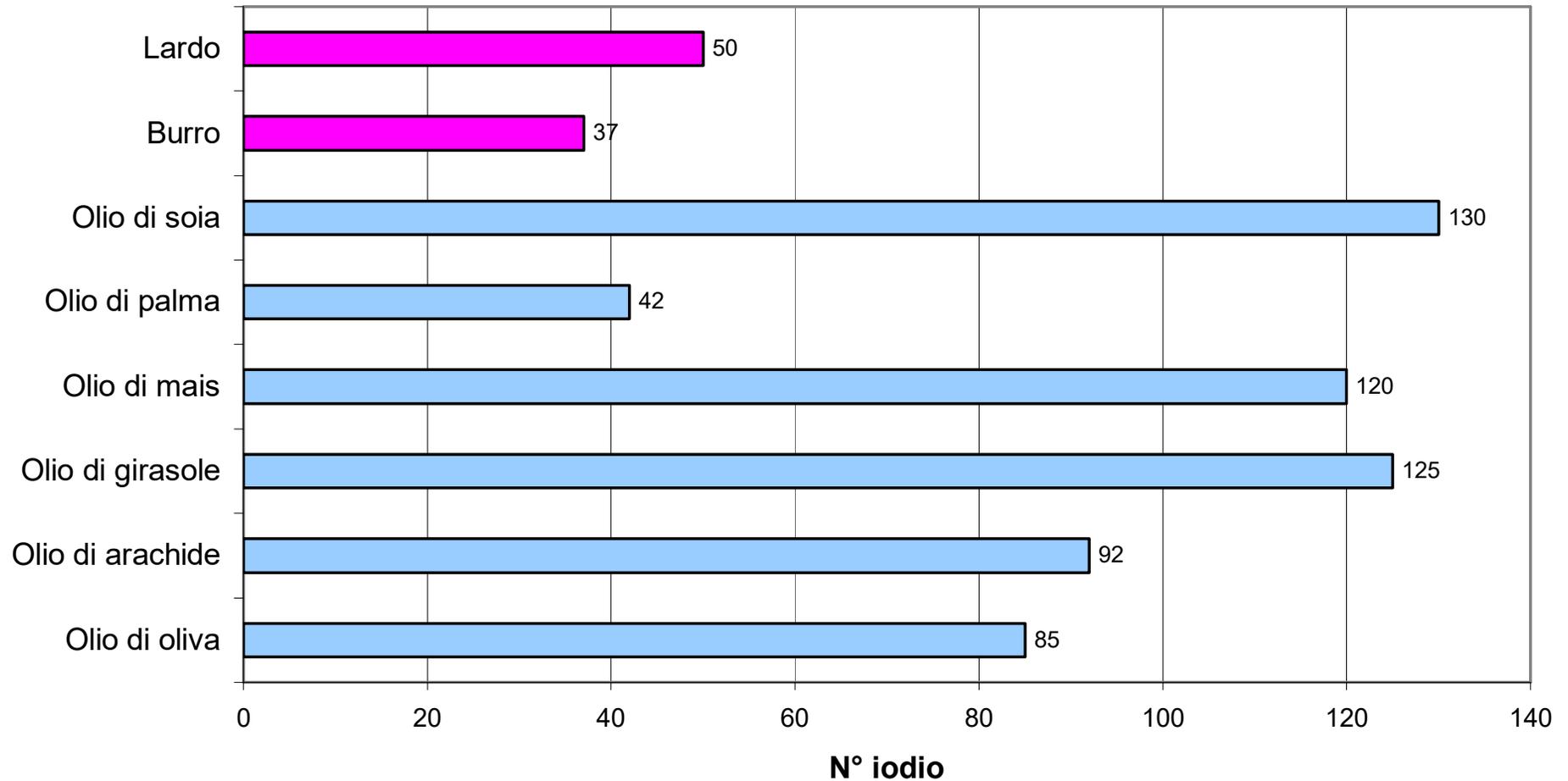
- serie linolenica (ω_3 o n-3) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)-CH=CH-}$
- serie linoleica (ω_6 o n-6) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH=CH-}$
- serie oleica (ω_9 o n-9) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-}$
- serie esadecenoica (ω_7 o n-7) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH=CH-}$



FACOLTÀ
AGRARIA

	Formula bruta	Oliva	Palma	Soia	Arachide	Girasole	Colza	Girasole	Mais	Burro
Butirrico	$C_4H_8O_2$									3 - 4.5
Capronico	$C_6H_{12}O_2$									1 - 2.3
Caprilico	$C_8H_{16}O_2$		tr							1 - 1.5
Caprinico	$C_{10}H_{20}O_2$		tr							2 - 3
Laurico	$C_{12}H_{24}O_2$	tr	0.1							2 - 4.5
Miristico	$C_{14}H_{28}O_2$	tr	0.5 - 1.3	tr		tr	0.1	tr	tr	10 - 14
Palmitico	$C_{16}H_{32}O_2$	10 - 15	38 - 45	9 - 12	9 - 14	5 - 8	2.5 - 4	5 - 8	10 - 15	24 - 32
Stearico	$C_{18}H_{36}O_2$	2 - 3	4 - 6	4 - 5	3 - 5	3 - 6	1 - 2	3 - 6	1.5 - 3	10 - 14
Arachico	$C_{20}H_{40}O_2$	0.2 - 0.5	0.3 - 0.5	0.3 - 0.6	1.5 - 3	0.2 - 0.4	0.3 - 0.7	0.2 - 0.4	0.2 - 0.5	0.5 - 1.5
Beenico	$C_{22}H_{44}O_2$	tr		0.1 - 0.3	2.5 - 3.8	0.5 - 0.8	0.1 - 0.2	0.5 - 0.8	tr	
Lignocerico	$C_{24}H_{48}O_2$				1 - 2.5	tr		tr		
Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	0.5 - 2.5	0.3 - 0.5	0.2 - 0.5	0.2 - 0.5	0.1 - 0.3	0.2 - 0.4	0.1 - 0.3	0.1 - 0.4	2 - 3
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	65 - 85	35 - 45	20 - 30	45 - 65	20 - 45	15 - 20	20 - 45	28 - 40	25 - 30
Erucico	$C_{22}H_{42}O_2$						40 - 50			
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	5 - 12	9 - 10	50 - 55	15 - 20	45 - 68	10 - 18	45 - 68	45 - 60	2.5 - 3
Linolenico	$C_{18}H_{30}O_2$	0.5 - 1	0.2 - 0.4	5.5 - 9		tr	7 - 12	tr	0.5 - 1.5	0.5 - 2
Arachidonico	$C_{20}H_{32}O_2$									
Colesterolo					0.01					0.25
β - sitosterolo		0.48		0.24	0.39	0.21	0.3	0.21	0.52	
Fitosteroli totali		0.5	0.15	0.4	0.5	0.35	0.5	0.35	0.7	
Isaponificabile		0.5 - 1.5	1	0.5 - 1.5	0.5	1.5 - 2.5	1 - 2	1.5 - 2.5	1 - 2.5	0.4 - 0.5
N° iodio		79 - 88	35 - 55	125 - 143	85 - 100	120 - 135	95 - 100	120 - 135	110 - 130	25 - 45

Grado di insaturazione di alcuni grassi



Numero di iodio

- ❖ Indica i grammi di I_2 che vengono fissati da 100 g di grasso
- ❖ Consente di valutare il grado di insaturazione del grasso

Burro	26-48
Lardo	40-60
Olio di colza	102
Olio di germe di mais	120-134
Olio di soia	125-138
Olio di arachide	85-100
Olio di oliva	80-85

Componenti minori saponificabili

- Cere

- Fosfolipidi
 - ✓ Acidi fosfatidici
 - ✓ Fosfatidilgliceroli
 - ✓ Esteri fosfatidici
 - ✓ Inositolfosfatidi
 - ✓ Lipidi aldogenici

- Sfingolipidi
 - ✓ Ceramidi
 - ✓ Fosfosfingolipidi
 - ✓ Cerebrosidi
 - ✓ Sulfatidi

Componenti minori insaponificabili

- Idrocarburi saturi

- Idrocarburi insaturi e polinsaturi

- Tocoferoli e tocotrienoli

- Alcoli alifatici superiori

- Steroli

- Metilsteroli

- Alcoli di- e tri-terpenici

- Vitamine liposolubili

- Pigmenti, ubichinoni, fenoli

Cere

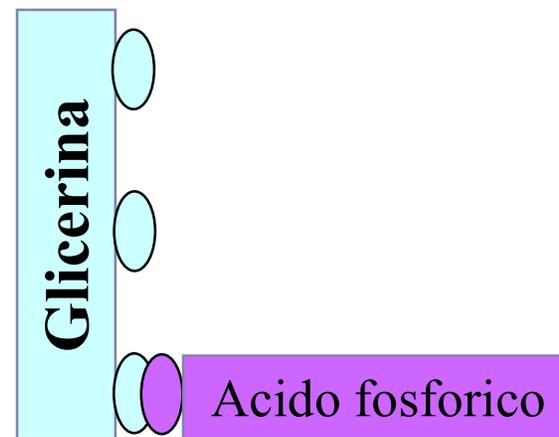
Esteri di acidi grassi con alcoli monossidrilici a lunga catena. I più diffusi sono C_{26} , C_{28} , C_{30} .

Costituiscono il rivestimento protettivo di foglie e frutti.

Il contenuto in cere è in genere basso. Solo nell'olio di sansa raggiunge il 2%.

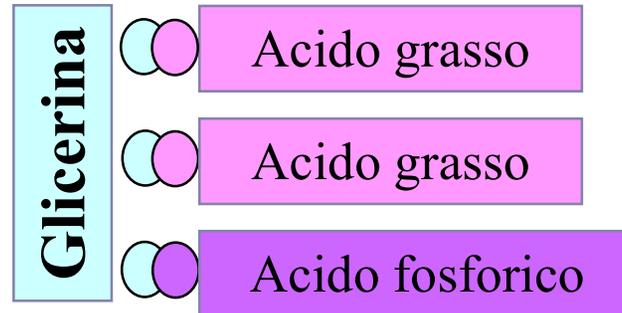
Fosfogliceridi o fosfolipidi

- Sono esteri di un mono- o di un di-gliceride con l'acido fosforico
- L'acido fosforico esterifica sempre un ossidrile primario del glicerolo

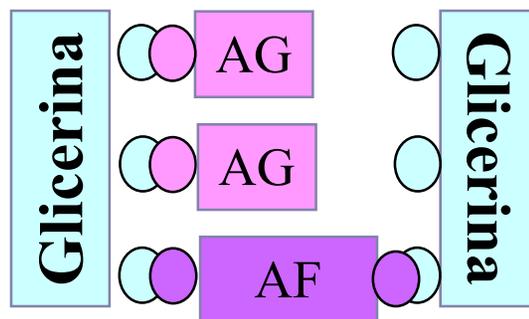


Acido α -glicerofosforico

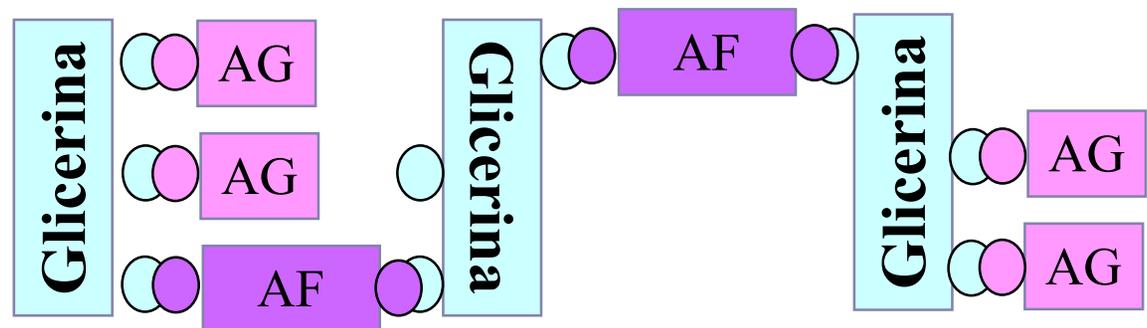
Acidi fosfatidici : diesteri dell'acido glicerolfosforico



Fosfatidilgliceroli : esteri in cui una molecola di glicerolo esterifica l'acido fosforico di un acido fosfatidico. Si forma così un fosfatidilglicerolo (II). A questa molecola può ancora legarsi un'altra molecola di acido fosfatidico per dare un di-fosfatidilglicerolo (III)

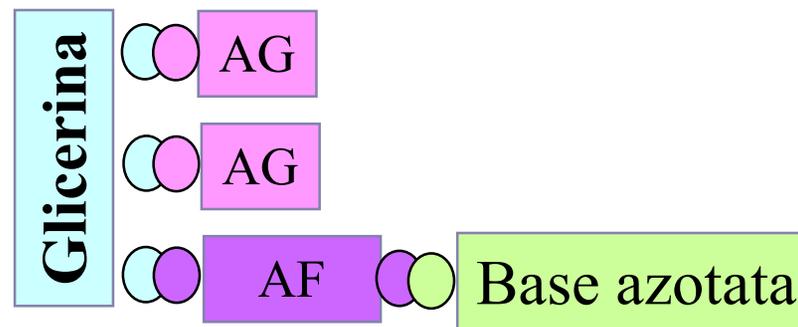


II

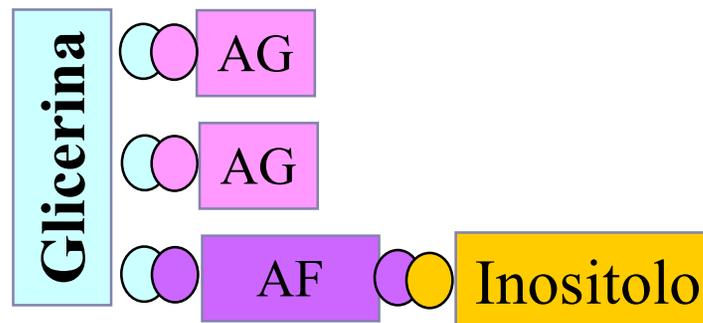


III

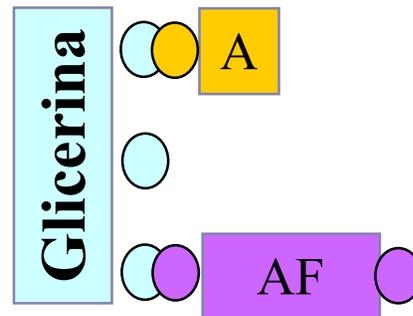
Esteri fosfatidici : esteri di un acido fosfatidico con un composto azotato. Ne sono un esempio la lecitina o fosfatidilcolina, la cefalina o fosfatidiletanolamina e la fosfatidilserina



Inositolfosfatidi : esteri di un acido fosfatidico con il mioinositolo. Si ottiene il fosfatidilinositolo

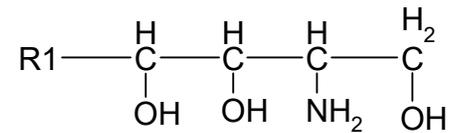


Lipidi aldogenici : composti in cui il gruppo ossidrilico in C1 è eterificato con un alcol alifatico saturo o insaturo



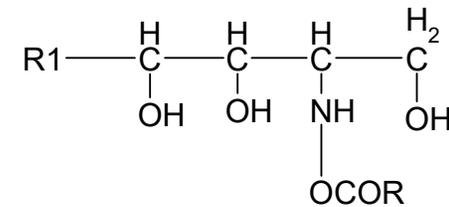
Sfingolipidi

Sono ammidi di acidi grassi con basi a lunga catena

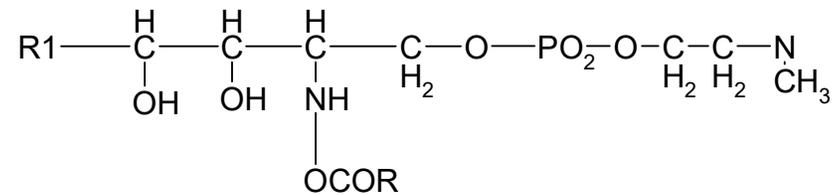


Sfingosina

Ceramidi : Acil derivati della sfingosina

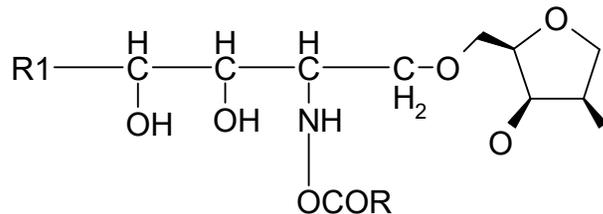


Fosfosfingolipidi : Derivati della sfingosina (es. sfingomieline)



Cerebrosidi : Derivati fra i ceramidi e galattosio

Sulfatidi : Derivati dei cerebrosidi

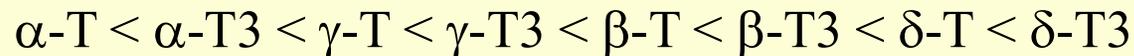


Componenti minori insaponificabili

Idrocarburi saturi

Idrocarburi insaturi e polinsaturi : il principale è lo squalene, idrocarburo terpenico con 6 unità isopreniche

Tocoferoli : derivati del benzoidropirano. Se la loro catena laterale è insatura si chiamano **tocotrienoli**. Fra i tocoferoli anche il gossipolo, che dà il colore rossastro all'olio di cotone e tossico. I tocoferoli hanno azione vitaminica (Vitamina E) e sono antiossidanti naturali. L'attività antiossidante è

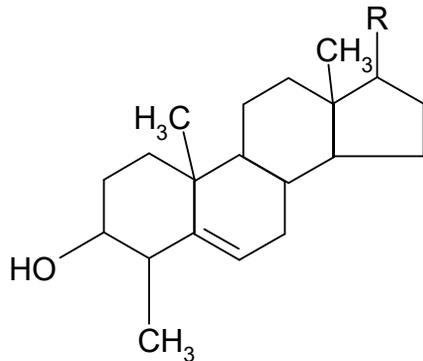


Presenti inoltre, soprattutto nell'olio di oliva, altri composti fenolici ad azione antiossidante indicati come “**componenti minori polari**” fra cui l'acido vanillico, l'acido protocatechico, l'acido p-idrossibenzioco, l'acido sirringico, l'acido p-cumarico, l'acido ferulico, il tirosolo, l'oleoeuropeina, l'apigenina e la luteolina.

Componenti minori insaponificabili

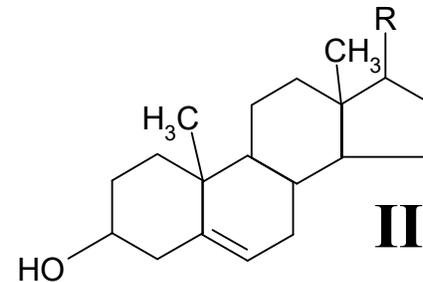
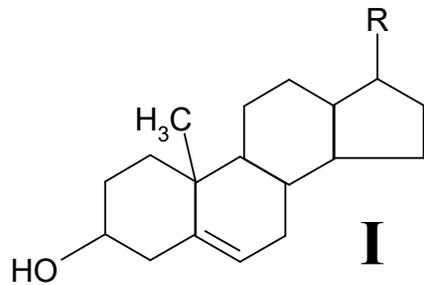
Alcoli alifatici superiori : abbondanti soprattutto negli oli estratti con solvente derivano probabilmente dalle cere. Ricordiamo il docosanol ($C_{22}H_{45}OH$), il tetracosanol ($C_{24}H_{49}OH$) e l'esacosanol ($C_{26}H_{53}OH$)

Metilsteroli : molto numerosi ma poco studiati



Componenti minori insaponificabili

Steroli : nei grassi animali è presente il colesterolo (I) mentre in quelli vegetali prevalgono i fitosteroli (II). Il colesterolo è praticamente assente nei grassi vegetali salvo che nell'olio di seme di pomodoro.



I fitosteroli differiscono per la struttura della catena laterale R. Poiché la loro concentrazione è abbastanza costante sono un valido sistema per distinguere gli oli. I fitosteroli principali sono : brassicasterolo, campesterolo, stigmasterolo, β -sitosterolo, Δ^5 -avenasterolo, Δ^7 -avenasterolo, Δ^7 -stigmasterolo

Componenti minori insaponificabili

Alcoli tri-terpenici : presenti in quantità modeste, ma con composizioni diverse per ogni olio. Nell'olio di oliva ottenuto per solvente presenti l'eritrodiolo e l'uvaolo che sono presenti anche nell'olio di vinacciolo. Presenti anche **alcoli di-terpenici** (fitolo e geranilgeraniolo)

Vitamine : sono presenti le vitamine A, D, K ed E. I grassi più ricchi in vitamina A sono gli oli di fegato di pesce ed in particolare quello di merluzzo. Negli altri grassi è invece presente il β -carotene, il suo precursore.

Pigmenti : sono presenti le clorofille ed i carotenoidi. La clorofilla è particolarmente presente nell'olio di oliva e la sua presenza dipende dalla varietà delle olive, dal grado di maturazione e dalla tecnologia di estrazione. Fra i carotenoidi particolarmente abbondanti il β -carotene ed il licopene. L'olio di palma è il più ricco in carotenoidi (circa 400 mg/100 g).

Ubichinoni : sono rappresentati dal coenzima Q

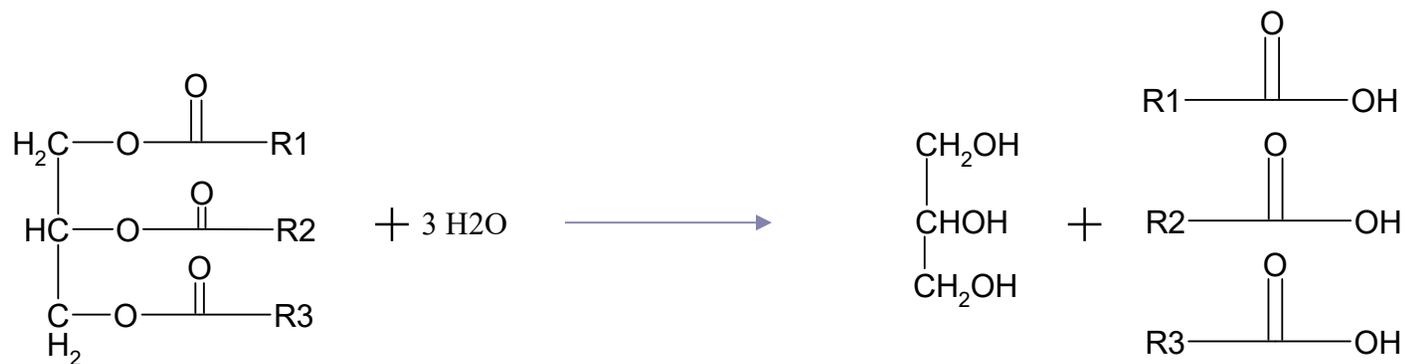
Terpeni

- ⇒ Composti la cui struttura è multipla dell'idrocarburo a cinque atomi di carbonio isoprene o 2-metil-1,3-butadiene
- ⇒ Possono essere sia lineari sia ciclici sia misti (lineari + ciclici)
- ⇒ Nomenclatura
 - ✓ 2 unità → monoterpene
 - ✓ 3 unità → sesquiterpene
 - ✓ 4 unità → diterpene
 - ✓ 5 unità → triterpene
 - ✓ 6 unità → tetraterpene
- ⇒ Alcuni monoterpeni sono aromatici (geraniolo, limonene, mentolo, pinene, canfora)
- ⇒ Fra i diterpeni il fitolo, la clorofilla, la vitamina A
- ⇒ Fra i triterpeni lo squalene, il lanosterolo (che esterificato con acidi grassi origina lanolina, una cera)
- ⇒ Fra i tetraterpeni i carotenoidi
- ⇒ Fra i politerpeni la gomma naturale

Alterazioni del grasso

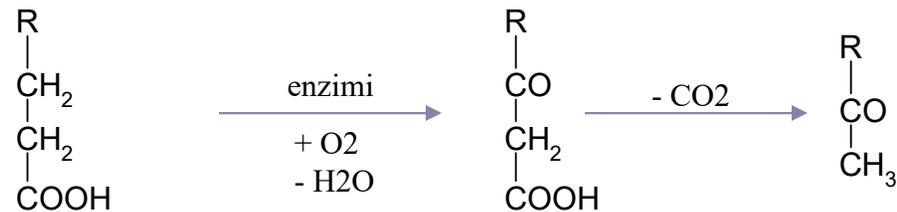
*Irrancidimento idrolitico
o inacidimento*

E' un fenomeno essenzialmente di natura enzimatica provocato dalle lipasi (native o microbiche o aggiunte) che provocano la rottura del legame estere dei lipidi con liberazione della glicerina e di acidi grassi



Irrancidimento chetonico

E' un fenomeno di ossidazione del gruppo metilenico in posizione β rispetto al carbossile dell'acido grasso e formazione di un chetoacido che per successiva ossidazione porta ad un metil chetone. E' catalizzata da un enzima, la β -ossidasi prodotta ad esempio da funghi (Gorgonzola)



Irrancidimento ossidativo

Fattori determinanti:

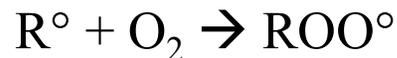
- ☛ Presenza di ossigeno
- ☛ Grado di insaturazione dell'olio
- ☛ Presenza di metalli
- ☛ Irraggiamento, soprattutto con radiazioni UV

Cinetica:

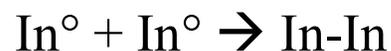
- ☛ Iniziazione (con formazione di radicali liberi)



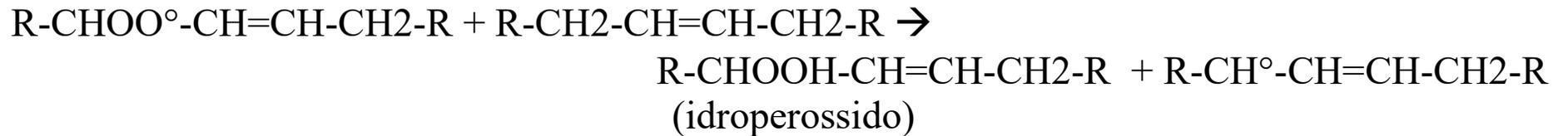
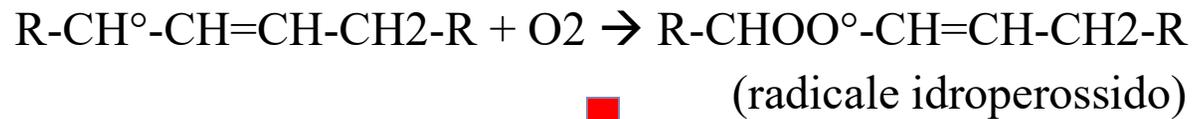
- ☛ Propagazione



- ☛ Terminazione



E' un fenomeno di natura prevalentemente chimica e consiste in un assorbimento di ossigeno da parte degli acidi grassi insaturi. E' una reazione autocatalitica. Si formano idroperossidi da cui derivano vari composti (aldeidi, acidi, chetoni ed idrocarburi).



Altre reazioni

Formazione di lattoni dagli ossiacidi per riscaldamento. I lattoni sono in genere codificati in accordo all'acido precursore (aceto = 2 carboni, propio = 3, butyro = 4, valero = 5, capro = 6, etc.), con il suffisso -lattoneed una lettera greca di prefisso che specifica il numero di carboni nell'eterociclo, ossia la distanza fra l'OH ed il COOH nella catena.

Il primo carbonio dopo il COOH è indicato come α , il secondo β e così via. Quindi il prefisso indica anche la dimensione dell'anello lattonico : α -lactone = 3 atomi nell'anello, β -lactone = 4-atomi, γ -lactone = 5 atomi ecc.

