

OLIO E GRASSI

GIOVEDÌ, 5 NOVEMBRE 2020

I lipidi sono delle sostanze ampiamente diffuse sia nel regno animale che vegetale. C'è stata una lunga diaatriba su come classificare i lipidi perché sono molecole che dal punto di vista strutturale abbastanza differenti tra di loro, quindi per semplificare si classificano come lipidi quelle sostanze formate da carbonio, ossigeno ed idrogeno che hanno come caratteristica comune quella di essere solubili in solventi apolari, come l'esano, l'etere di petrolio, l'etere etilico, il cloroformio, ecc.

Per quanto riguarda le fonti da cui l'industria alimentare ricava oli e grassi, ci sono quelli di origine animale, come il burro, che deriva dal grasso del latte, e l'olio di pesce (si parla di olio e non di burro perché a temperatura ambiente è liquido e questa caratteristica è data dal fatto che i grassi sono insaturi perché le temperature a cui vivono gli organismi marini sono abbastanza basse); per quanto riguarda, invece, il regno vegetale, possiamo ricavare olio e grassi da frutti, quindi olio, palma (che è una fonte di olio ricavato sia dalla polpa, che è il classico olio di palma, sia dal nocciolo, che viene chiamato olio di palmisto) e cocco, poi abbiamo olio ricavato da semi ed infine abbiamo la possibilità di ricavare l'olio anche da sottoprodotto, come la sansa, che è il sottoprodotto della lavorazione delle olive, che contiene, anche dopo tutto il processo di produzione, ancora circa il 5% di olio, quindi può essere utilizzato per ricavare il cosiddetto olio di sansa.



IMPORTANZA DEI LIPIDI NELL'ALIMENTAZIONE

- **SONO UNA FONTE DI ENERGIA (circa 9 Kcal/g)**, molto di più rispetto alle 4Kcal/g fornite da carboidrati e proteine
- **ASSOLVONO IMPORTANTI FUNZIONI BIOLOGICHE:**
 - Forniscono acidi grassi essenziali, che sono linoleico ed α -linolenico, della serie omega 3 e omega 6
 - Sono importanti costituenti delle membrane cellulari, soprattutto per quanto riguarda la classe dei fosfolipidi ed il colesterolo, anche se quest'ultimo in quantità minore rispetto ai fosfolipidi
 - Entrano nel meccanismo di regolazione del colesterolo ematico, poiché il colesterolo, essendo uno sterolo, rientra nella classe dei lipidi
- **SONO IL VEICOLO DI IMPORTANTI VITAMINE LIPOSOLUBILI(A, D, E, K)**, a differenza delle vitamine idrosolubili, che sono B e C
- **RENDONO I CIBI PIÙ APPETTIBILI**
- **CONTRIBUISCONO ALLA STRUTTURA DEI CIBI**

Di seguito è riportata una tabella che riguarda il contenuto dei lipidi nei vari alimenti.

ALIMENTI	LIPIDI %
MARGARINA	81-84
BURRO	81-83
NOCCIOLE	50-60
PATATINE FRITTE	40-45
FORMAGGI FRESCHI	20-30
OLIVE VERDI	10-15
YOGURT	1,5-4
LATTE	1,5-4
FARINA FRUMENTO	1-1,5
FECOLA PATATE	tracce

Nella fecola di patate i lipidi sono presenti solo in tracce perché la componente principale è l'amido, quindi i carboidrati.

GRASSI E OLI

Non esiste una vera e propria definizione 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 (corrisponde circa a 25°C). 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)

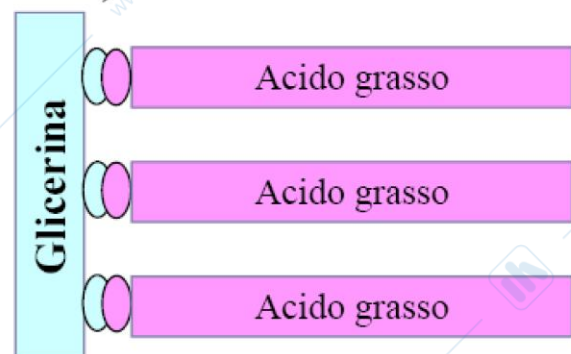
✓ digliceridi

- 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



Componenti minori saponificabili	Componenti minori insaponificabili
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Cere ➤ Fosfolipidi <ul style="list-style-type: none"> ✓ Acidi fosfatidici ✓ Fosfatidilgliceroli ✓ Esteri fosfatidici ✓ Inositolfosfatidi ✓ Lipidi aldogenici ➤ Sfingolipidi <ul style="list-style-type: none"> ✓ Ceramidi ✓ Fosfosfingolipidi ✓ Cerebrosidi ✓ Sulfatidi 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Idrocarburi saturi ➤ Idrocarburi insaturi e polinsaturi ➤ Tocoferoli e tocotrienoli ➤ Alcoli alifatici superiori ➤ Steroli ➤ Metilsteroli ➤ Alcoli di- e tri-terpenici ➤ Vitamine liposolubili ➤ Pigmenti, ubichinoni, fenoli

Le cere solitamente le troviamo sugli epicarpi dei frutti, dove formano la cuticola, come nel caso del pomodoro e dell'oliva.

Cosa prevede la reazione di saponificazione?

L'acido grasso (trigliceride) reagisce con una base per dar vita ad un sapone, che non è altro che il sale di quel grasso, più H₂O.

Gli acidi grassi

Gli acidi grassi sono acidi carbossilici a numero pari di atomi di C, a corta, media e lunga catena (da 4 a 24 C), saturi o insaturi (da 1 a 4 doppi legami C-C)

Principali acidi grassi saturi e insaturi			
Denominazione degli acidi	Notazione abbreviata	Formula	Fonti alimentari
Saturi			
Butirrico	C4:0	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Latte, burro
➔ Laurico	C12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Grasso di cocco
Miristico	C14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Grasso di cocco
➔ Palmitico	C16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Grasso di palma, margarine
➔ Stearico	C18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Grassi animali
Arachico	C20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Olio di arachide
Monoinsaturi			
➔ Oleico	C18:1	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Oli vegetali e grassi animali
Polinsaturi			
➔ Linoleico	C18:2	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Oli vegetali
Linolenico	C18:3	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Oli vegetali
Arachidonico	C20:4	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ COOH	Grassi animali

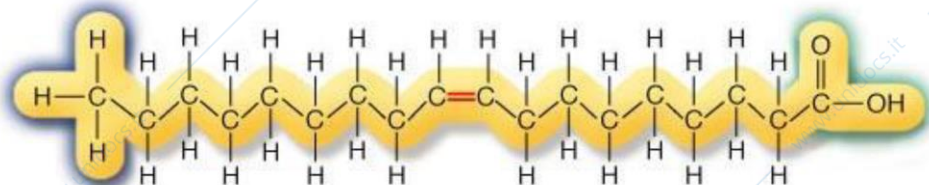
Gli acidi grassi più diffusi in natura sono 5: laurico (12 C), palmitico (16 C), stearico (18 C), oleico (18 C con insaturazione su C 9) e linoleico (omega 6).

N° atomi C	IUPAC	ORIGINE	NOME COMUNE
1	METANOICO	FORMICHE	FORMICO
2	ETANOICO	ACETO	ACETICO
3	PROPANOICO	LATTE	PROPIONICO
4	BUTANOICO	BURRO	BUTIRRICO
6	ESANOICO	CAPRA	CAPRONICO
8	OTTANOICO	CAPRA	CAPRILICO
16	Cis-9-ESADECE <u>NO</u> ICO	PALMA	PALMITOLEICO
18	Cis-9-OTTADECE <u>NO</u> ICO	OLIO OLIVA	OLEICO
18	trans-9-OTTADECE <u>NO</u> ICO	OLIO	ELAIDINICO
18	9,12-OTTADECA <u>DI</u> ENOICO	LINO	LINOLEICO
18	9,12,15-OTTADECA <u>TRI</u> ENOICO	LINO	LINOLENICO

Acidi grassi saturi

Tutti i carboni sono collegati tra loro da un semplice legame covalente, senza insaturazioni

Acidi grassi monoinsaturi (MUFA)



One carbon-carbon double

I doppi legami degli acidi grassi insaturi hanno tutti configurazione *cis*

Troviamo delle eccezioni per quanto riguarda gli acidi grassi prodotti dal rumine del bovino o gli acidi grassi ottenuti dopo idrogenazione dei grassi, ad esempio nel processo di produzione della margarina.

Acidi grassi poli-insaturi

Ci possono essere anche più di un doppio legame.

Se in un acido grasso sono presenti più doppi legami, questi non sono mai coniugati, ma sono sempre separati da un gruppo metilenico CH₂.

Esistono degli acidi grassi coniugati, che vengono chiamati CLA, che sono gli isomeri dell'acido linoleico, che si formano sempre ad opera della microflora del ruminante delle vacche, e quindi li ritroviamo sia nel latte tal quale, sia in prodotti lattiero caseari. Questi CLA hanno degli effetti benefici sia sul microbioma intestinale, ma anche per quanto riguarda la protezione dallo sviluppo di possibili tumori a livello del colon.

STATO SOLIDO DEI GRASSI



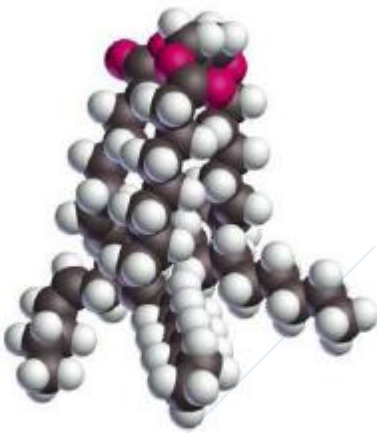
grasso

I grassi propriamente detti, solidi o semisolidi, sono prevalentemente di origine animale (fanno eccezione il grasso di palma ed il grasso di cocco che, data la loro composizione in acidi grassi saturi, sono anch'essi a temperatura ambiente semisolidi).

Maggior contenuto di AG saturi i quali, essendo catene lineari hanno una maggiore possibilità di movimento intorno ad ogni atomo di carbonio, quindi possono impaccarsi meglio per dare strutture più compatte (si formano forti legami di Van der Waals).

Appaiono solidi a livello macroscopico.

STATO LIQUIDO DEI GRASSI



olio

Gli oli, liquidi, sono essenzialmente di origine vegetale.

Maggior contenuto di AG insaturi nei loro trigliceridi, che comporta un aumento di fluidità, in quanto le insaturazioni rendono rigida la struttura curvilinea delle catene idrocarburiche impedendo le interazioni di Van Der Waals e di conseguenza con impacchettamento ordinato con la formazione di strutture cristalline.

A livello macroscopico sono liquidi.

Ciò causa una differenza dei punti di fusione, che è la temperatura a cui il grasso si trova nello stato liquido.

Acidi grassi saturi → punto di fusione (p.f.) più alto
che aumenta all'aumentare della
lunghezza della catena

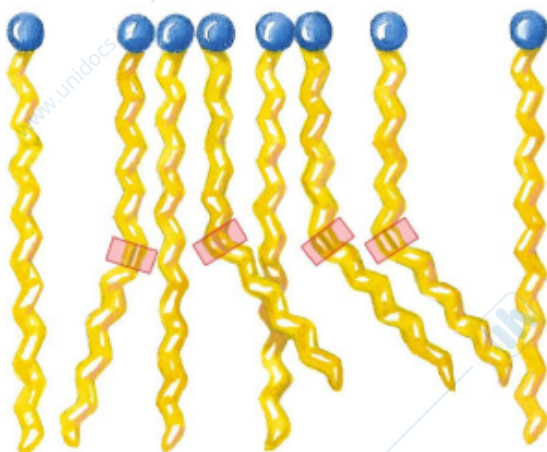


Saturated
fatty acids

A causa della struttura ben
impacchettata necessitano di
maggiore energia per vincere le
interazioni di Van der Waals

Acidi grassi insaturi → p.f. più basso

- A parità di lunghezza di catena il p.f. dell'acido grasso insaturo è più basso
- Gli acidi grassi insaturi con doppio legame **cis** hanno **p.f. molto più bassi** di quelli con doppio legame **trans**



Mixture of saturated and
unsaturated fatty acids

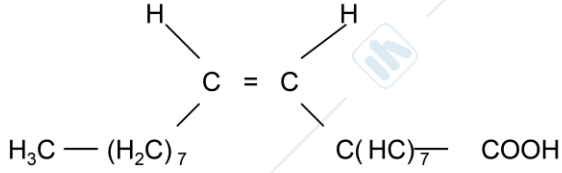
A causa della loro forma, le molecole
con doppi legami **cis** si accostano tra
loro con più difficoltà nello stato solido
e hanno bisogno di una minor
agitazione per vincere le attrazioni
reciproche

Nei legami **cis** i sostituenti si trovano dalla stessa parte del doppio legame; nei legami **trans** i sostituenti si trovano nella parte opposta al doppio legame.

Acidi grassi cis e trans

ACIDO OLEICO

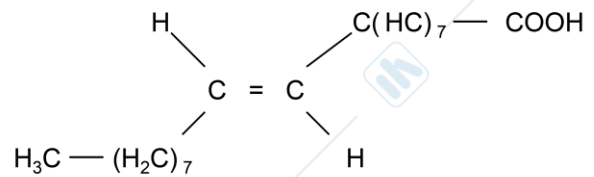
(cis-ottadeca-9-enoico)



PF = 16,3°C

ACIDO ELAIDINICO*

(trans-ottadeca-9-enoico)



PF = 43,7°C

PRESENTE NEL BURRO E NELLA CARNE BOVINA SINO AL 7% (OLTRE CHE NEI GRASSI IDROGENATI)

Punti di fusione di alcuni acidi grassi

Acido grasso	p.f.(°C)	Acido grasso	p.f. (°C)
Butirrico	-7,9	Elaidinico (acido trans oleico)	43,7
Capronico	-3,4	Oleico	16
Caprilico	16,7		
Caprinico	31,6	Linoleico	-5,0
Laurico	44,2	Linolenico	-11,0
Miristico	54,1		
Palmitico	62,7		
Stearico	69,6		
Arachidico	75,4	Arachidonico	-49,5

•Gli acidi grassi insaturi con doppio legame cis hanno p.f. molto più bassi di quelli con doppio legame trans

Oli (oliva, mais)

Alto contenuto acidi grassi insaturi

Punti di fusione bassi

Latte, olio di cocco

Alto contenuto acidi grassi a corta catena

L'arachidico è un C 20.

Andamento del PUNTO DI FUSIONE e della FLUIDITÀ in funzione del contenuto di acidi grassi dei trigliceridi che compongono il latte

Il concetto di fluidità è l'inverso del concetto di viscosità, quindi più un grasso è viscoso, meno è fluido. La viscosità è la resistenza del liquido allo scorrimento, mentre la fluidità è la facilità con la quale il fluido scorre. In questo caso all'aumentare del punto di fusione avremo una diminuzione della fluidità e, quindi, da un omega 3 ad un omega 6, dove si passa da 3 insaturazioni a 1 insaturazione, il punto di fusione aumenta e la fluidità diminuisce. Allo stesso modo, passando da acidi grassi a corta catena ad acidi grassi a lunga catena vediamo che, anche in questo caso, il punto di fusione aumenta e la fluidità diminuisce.

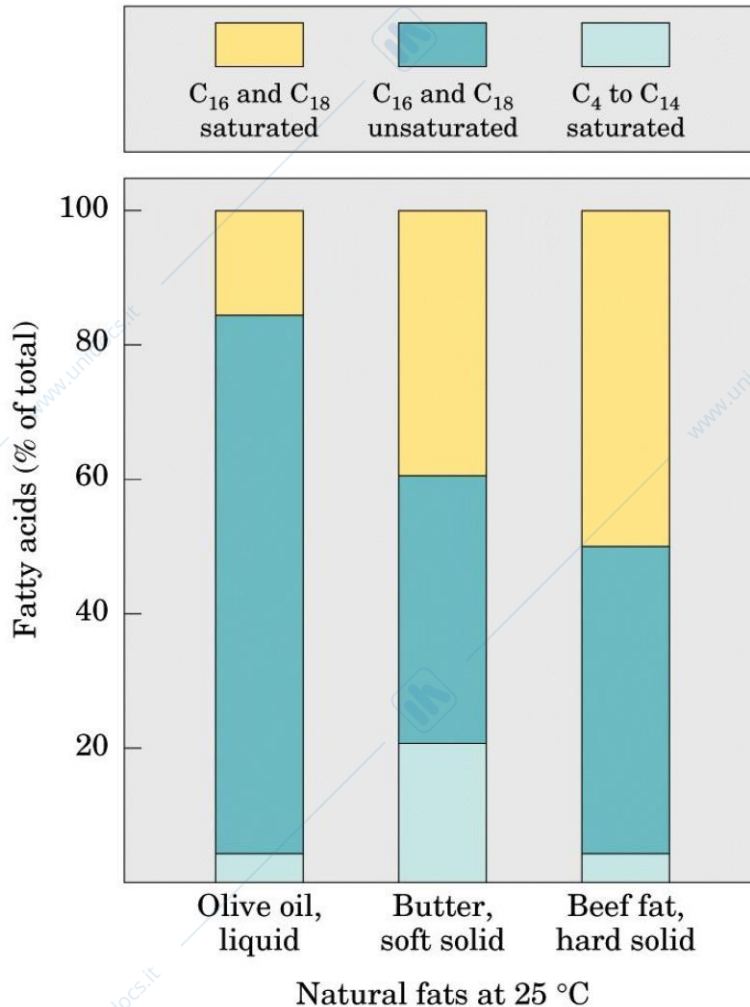
	Classe	a.g. + rappresentativo
Fluidità	Omega 3	(polinsaturi) Ac. Linolenico
	Omega 6	(polinsaturi) Ac. Linoleico
	Omega 9	(monoinsaturi) Ac. Oleico
	C4:0 – C10:0	(saturi CC) Ac. Butirrico
	C12:0 – C18:0	(saturi MC) Ac. stearico
	C20:0 – C24:0	(saturi LC) Ac. Arachico
	Punto di fusione	

Nella tabella sottostante è riportata la composizione in acidi grassi di vari oli e grassi che utilizziamo normalmente nell'industria alimentare. Ciò che si può notare è la presenza degli acidi grassi anche a corta catena del burro, quindi nel grasso del latte in generale, dove sono ben rappresentati quasi tutti gli acidi grassi, sia a corta che a lunga e a media catena. Per quanto riguarda gli oli di origine vegetale quelli a corta catena sono pressochè assenti e troviamo sono quelli a media e lunga catena, in proporzioni variabili a seconda della varietà e dell'origine.

	Formula bruta	Oliva	Palma	Soia	Arachide	Girasole	Colza	Girasole	Mais	Burro
Butirico	$C_4H_8O_2$									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	$C_{18}H_{34}O_2$	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

Distribuzione degli acidi grassi nell'olio d'oliva, nel burro e nella carne

Nella figura sottostante è mostrato come, a seconda dell'origine del grasso, abbiamo una diversa distribuzione degli acidi grassi, quindi, ad esempio, nell'olio di oliva gli acidi grassi prevalenti sono quelli a media e lunga catena insaturi, a differenza del grasso di carne, in cui abbiamo una prevalenza di acidi grassi a lunga catena saturi. Infine, il burro presenta un 50% di saturi a lunga catena ed insaturi a lunga catena e circa il 20% di quelli a corta catena.

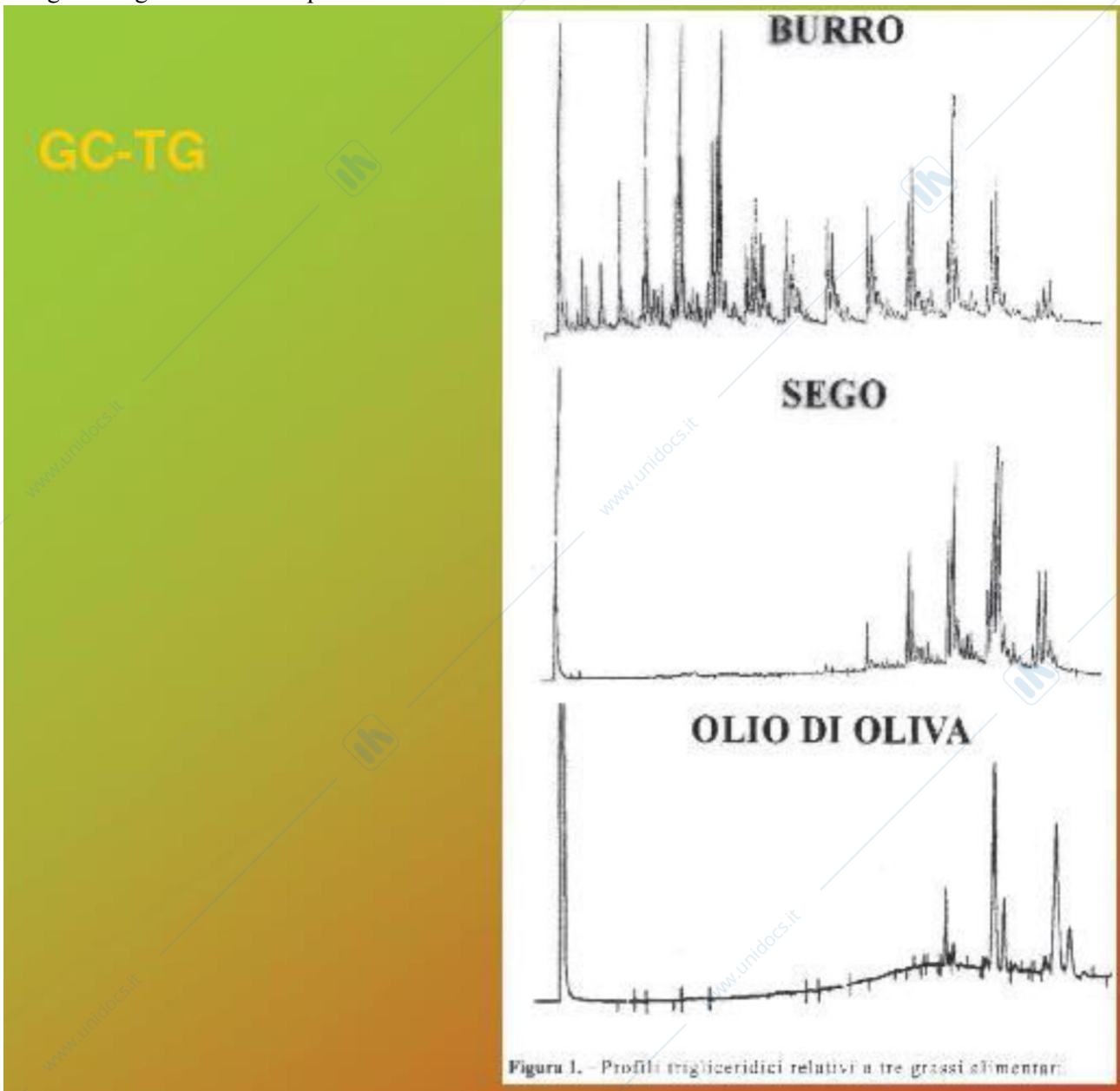


Di seguito è riportata un'immagine che paragona tre diversi profili del gascromatogramma dei trigliceridi di tre grassi differenti tra di loro. Il primo è il burro, il secondo è il sego, quindi il grasso derivato dalla fusione dello strato adiposo del bovino, ed il terzo è l'olio d'oliva.

(ripetere come funziona il gascromatografo)

La soluzione viene preparata allo 0,5% in esano, quindi: si preleva il grasso, si scoglie in esano e viene iniettato tal quale (assicurandosi che questo grasso sia puro, ossia che non ci siano sostanze strane che potrebbero provocare dei danni allo strumento, come l'acqua) nel gascromatografo e, in base alla volatilità delle varie famiglie dei trigliceridi, ci verranno a formare vari picchi. Un'analisi del genere è importante perché, soprattutto per quanto riguarda il burro, che è uno dei grassi più utilizzati, ma anche il più frequentemente adulterato, ci permette di capire la genuinità del burro. Come possiamo notare, infatti, il burro presenta un andamento a "doppia campana", quindi aumenta per poi diminuire ed aumentare di nuovo per poi di nuovo diminuire. Se utilizzassimo un latte non al 100% latte, ma, ad esempio adulterato con sego, il cromatogramma verrebbe modificato ed aumenterebbero gli ultimi picchi ed uno studioso di nome Prect, nel '91 ha dato vita ad un sistema per verificare la genuinità del burro grazie all'analisi dei trigliceridi ed al prodotto delle varie aree per dei coefficienti noti che, se rientrano in alcuni range, ci dicono che il burro è il 100% derivante dal

grasso di latte; se, invece, alcuni parametri non rientrano in questi valori prestabiliti, riesce anche a verificare l'origine del grasso utilizzato per adulterare il burro.

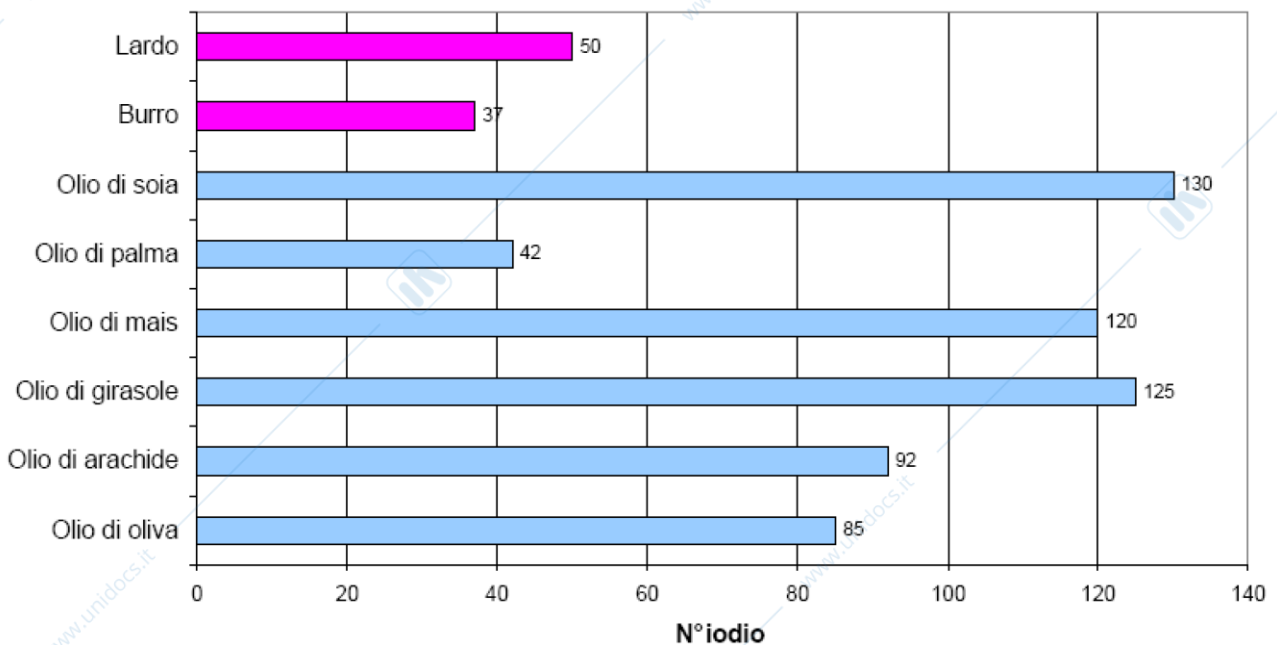


Numero di iodio

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

Più sono presenti acidi grassi insaturi più il numero di iodio aumenta.

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

Grado di insaturazione di alcuni lipidi alimentari

L'olio di palma, pur essendo un olio vegetale ha un numero di iodio basso perché è ricco di acidi grassi saturi, in primis il palmitico.

Alterazione del grasso

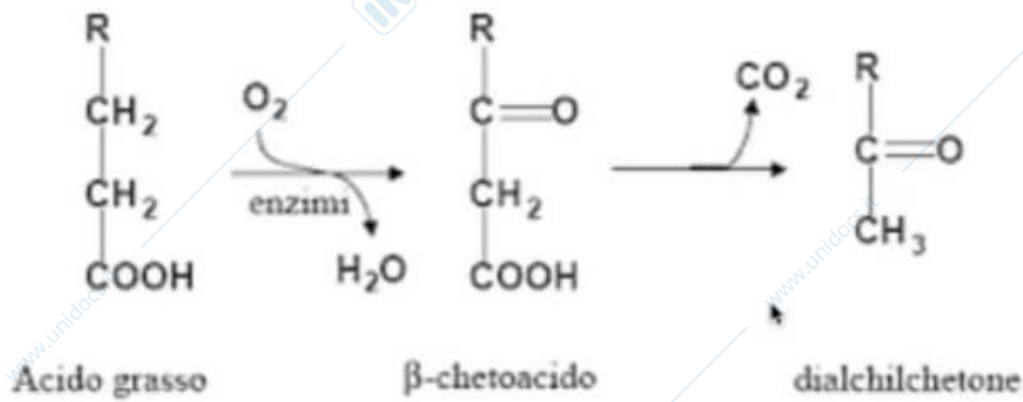
Irrancidimento idrolitico o inacidimento

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



IRRANCIDIMENTO CHETONICO

Operato sempre per lo più da enzimi di origine microbica e questo è il caso del gorgonzola, in cui degli enzimi derivanti da *Penicillium* e *Aspergillus*, parte dall'acido grasso, formano in posizione β rispetto all'insaturazione un β-chetoacido, quindi un chetone. Dopo una reazione di decarbossilazione, quindi con la perdita di una molecola di anidride carbonica, si forma il dialchilchetone e queste molecole sono altamente odorose, tipiche del gorgonzola.



Irrancidimento ossidativo

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).

Fattori determinanti:

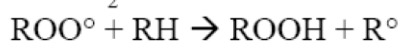
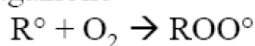
- Presenza di ossigeno
- Grado di insaturazione dell'olio
- Presenza di metalli
- Irraggiamento, soprattutto con radiazioni UV

Cinetica:

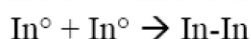
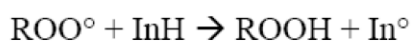
- ⊗ Iniziazione (con formazione di radicali liberi)



- ⊗ Propagazione



- ⊗ Terminazione



Nel processo di iniziazione abbiamo un acido grasso ed in posizione α rispetto al doppio legame si forma un radicale libero, che è altamente reattivo ed innesca una serie di reazioni a catena che vedono il propagarsi di questo irrancidimento. Quindi, questo radicale libero va a reagire con l'ossigeno e forma una **radicale perossidico**. Questo radicale, anch'esso altamente instabile e reattivo, va a reagire con un altro acido grasso e ne strappa un protone formando un idroperossido e un altro radicale libero. Questa reazione continua fin quando o non utilizziamo un antiossidante, che cede un protone al radicale, oppure si formano dei **dimeri**, cioè le specie radicaliche si combinano tra di loro.

Tenendo conto di queste alterazioni, le analisi di qualità vanno proprio ad indagare se il nostro grasso o olio è in buono stato di conservazione oppure se è stato prodotto seguendo determinati parametri di temperatura, se la materia prima era di ottima qualità, per capire appunto se vi è stato irrancidimento, sia ossidativo che idrolitico. L'irrancidimento chetonico si vede soprattutto con l'analisi degli acidi organici volatili.

PROCESSO DI PRODUZIONE DELL'OLIO EXTRAVERGINE DI OLIVA

1. RACCOLTA, deve fare in modo che la drupa dell'oliva arrivi integra al frantoio, quindi bisogna evitare le reti fisse e si consiglia la raccolta diretta o tramite dei sistemi manuali (attraverso l'utilizzo di pettini) o, nella raccolta intensiva, attraverso dei trattori che passano sopra agli ulivi, che sono di piccole dimensioni, e contemporaneamente scuotono e raccolgono le olive. Le olive devono essere trasportate in frantoio in tempi molto brevi ed in cassette areate, evitando i sacchi perché con l'aumento della temperatura e la mancanza di ossigeno possiamo dare a fermentazioni poiché la drupa è ricca per circa il 20% di zuccheri semplici, soprattutto glucosio e fruttosio.

2. CERNITA

3. LAVAGGIO

4. DEFOGLIAZIONE, che avviene perché le foglie danno colore verde, ma sapore astringente, quindi rilasciando un'eccessiva componente tanninica va a dare un sapore eccessivamente astringente all'olio ed inoltre la presenza di foglie potrebbe andare, dal punto di vista fisico, a provocare danni all'interno del frantoio, provocando degli intasamenti nel sistema di pompe idrauliche del frantoio. La defogliazione avviene attraverso l'utilizzo di ventole che, sfruttando il diverso peso delle foglie e delle olive, fanno in modo che le foglie vengano "sparate" lontane, rispetto alle olive che per gravità ricadono nei cesti posti sotto queste ventole.

5. MOLITURA, che può avvenire con un sistema tradizionale, cioè con le pietre rotanti chiamate molazze, che con il loro movimento lento riescono a frantumare la drupa con i resti di noccioli con la formazione di emulsione acqua/olio. Il sistema tradizionale è stato sostituito con sistemi più efficaci ed efficienti, cioè che in minor tempo diano lo stesso risultato, che sono i frangitori meccanici a disco o a martelli, in base alla tipologia di battenti che hanno. Nonostante i vantaggi questi sistemi hanno anche degli svantaggi, ossia l'eccessiva lacerazione del tessuto cellulare delle olive, che provoca un rilascio abbastanza forte di clorofilla, che dà una colorazione verde molto apprezzata dal consumatore, però dal punto di vista tecnologico è da evitare perché la clorofilla è un pro-ossidante. Inoltre, questa frangitura così veloce che avviene nei frangitori meccanici provoca un aumento della temperatura, anche di 12°C, quindi magari in un olio che viene etichettato come "estratto a freddo" (è un olio di qualità migliore, dovuta al fatto che nel processo produttivo non si è mai superata la temperatura di 27°C) bisogna far attenzione a non superare i 27°C.

6. GRAMOLATURA, questa fase serve a dividere l'emulsione di acqua e olio, ciò avviene in una grossa vasca chiusa ermeticamente in modo da non esporre la pasta di olive al contatto con l'ossigeno ed in questa vasca vi è un'intercapedine in cui passa dell'acqua a temperatura variabile (da 28 a 32°C), con una vite senza fine che muove la pasta di olive e quest'aumento di temperatura con un continuo rimescolamento (per circa 60 minuti) provoca il disemulsionamento dell'acqua e dell'olio, in modo da facilitare la successiva estrazione. In questa fase avviene il fenomeno della **coalescenza**, cioè le goccioline lipidiche, che sono isolate tra loro, tramite questo mescolamento si uniscono per formare delle goccioline lipidiche di dimensioni maggiori, tali da favorire l'estrazione nelle fasi successive.

7. ESTRAZIONE, che può avvenire per pressatura, per centrifugazione o per percolatura. Il metodo per pressatura è quello più tradizionale ed è un sistema discontinuo: la pasta viene stesa su dei cestelli di legno (fiscoli), che vengono messi uno sopra l'altro ed ogni paio di fiscoli viene posto un disco rigido di ferro, fino a formare delle torri. Dopo, tramite una pressa idraulica viene fatta pressione ottenendo da un lato dell'olio mosto ed all'interno di questi fiscoli c'è la sansa. Però questi sistemi presentano degli svantaggi, come la difficile pulizia, poiché i cestelli trattengono sempre un po' di umidità e sono difficili da pulire, inoltre la necessità di manodopera. In seguito, questo metodo è stato sostituito dalla centrifugazione e gli impianti che si utilizzano sono i decanter, che possono essere a due vie o a tre vie. Nei decanter a due vie abbiamo la sansa e l'olio, mentre nei decanter a tre vie abbiamo anche l'acqua, che viene utilizzata per velocizzare il processo. Il sistema a percolamento invece, sfrutta la diversa tensione superficiale dell'olio rispetto all'acqua perché in questo sistema, detto Sinolea, ci sono delle lamine di acciaio che penetrano nella pasta d'olive e portano con sé l'olio, che poi viene fatto cadere nel contenitore di raccoglimento. Questo metodo ci permette di avere un olio di altissima qualità, ma ha un grande svantaggio, ossia quella di avere basse rese di produzione per cui è opportuno prevedere dopo la fase di percolamento anche una fase di centrifugazione per completare l'estrazione.

8. CHIARIFICAZIONE, che avviene attraverso la tecnologia della centrifugazione, la quale sfrutta la differenza di densità dell'olio e dell'acqua per separare l'olio e l'acqua di vegetazione residua. Dobbiamo togliere l'acqua perché essa crea la situazione ideale per l'irrancimento idrolitico. Dopo la chiarificazione otteniamo l'olio grezzo, che in alcuni frantoi viene inviato alla fase di filtrazione per eliminare eventuali sedimenti che vengono detti "morchia dell'olio" oppure attraverso vari travasi otteniamo un olio limpido adatto per la commercializzazione.

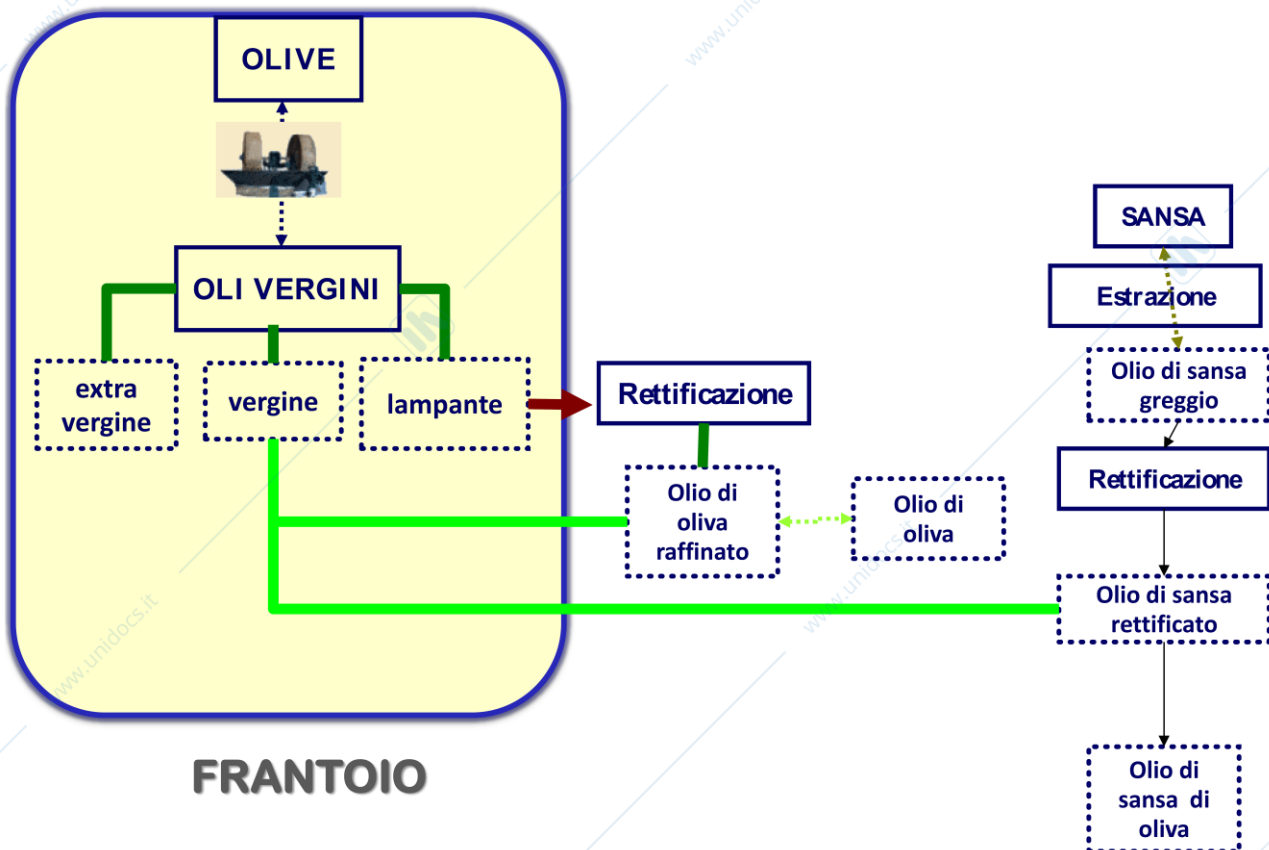


Riepilogando, dalle olive, secondo la legislazione, tramite metodi fisici e meccanici si ottengono degli oli vergini, che possono essere oli extravergine, vergine o lampante. L'olio lampante è non commestibile, quindi non è destinato al consumo umano, ma potrebbe essere utilizzato come combustibile per le lampade, da qui il suo nome. L'olio lampante, quindi, deve essere necessariamente inviato ad una fase di rettificazione, ossia una vera e propria fase di correzione dei vari difetti, che permette di ottenere un olio d'oliva raffinato, che si trova in commercio come olio d'oliva, che deriva dal taglio dell'olio di oliva raffinato con olio vergine, anch'esso non commercializzabile da solo.

Per quanto riguarda la sansa, che è un sottoprodotto, questa può essere sottoposta ad un processo di estrazione (soprattutto a solvente) e dà vita ad un olio di sansa grezzo, anch'esso da sottoporre ad una fase di rettificazione perché ha dei difetti, come la colorazione non accettabile per il consumo umano. Quindi, otteniamo un olio di sansa rettificato, che non si trova in commercio così com'è, ma viene tagliato sempre con l'olio d'oliva vergine, ottenendo un olio di sansa di oliva.

Quindi, in commercio troviamo:

- Olio di sansa di oliva;
- Olio d'oliva;
- Olio extravergine di oliva.



Come si fa a classificare se un olio è extravergine, vergine o lampante?

Attraverso il Regolamento CE 2568, che poi è stato modificato dal Regolamento UE 1348/2013, dove si trovano i vari parametri da rispettare affinché un olio venga detto extravergine o meno.

I parametri normati legislativamente per la classificazione merceologica degli oli d'oliva sono, se andiamo a vedere la riga dell'olio extravergine, il contenuto di etil esteri degli acidi grassi inferiore o uguale a 40 mg/Kg. Questi etil esteri degli acidi grassi sono esteri degli acidi grassi non con glicerolo, ma con etanolo e l'etanolo si trova nell'olio a causa di una fermentazione non voluta, quindi ovviamente il valore deve essere molto basso. Negli etil esteri rientrano anche gli esteri degli acidi grassi con il metanolo, il quale deriva dalla degradazione delle pectine ad opera degli enzimi pectin metil esterasi e questo è il sintomo di una forte maturazione delle olive. L'oliva, infatti, deve essere raccolta quando è metà verde e metà viola e ci deve essere un contenuto di antociani non elevato, ma buono.

L'acidità è un altro parametro molto importante ed è espressa come percentuale di acido oleico, visto che è l'acido prevalente ed è un parametro legato soprattutto a un tipo di irrancidimento idrolitico.

Un altro parametro importante è il numero di perossidi che è legato ad uno stato di alterazione di tipo ossidativo e deve essere inferiore o uguale a 20.

Le cere, un altro parametro, devono essere inferiori o uguali a 150 ppm perché le cere si trovano soprattutto sull'epicarpo del frutto, quindi se abbiamo un alto valore di cere nell'olio extravergine vuol dire che c'è stata un'aggiunta con olio di sansa, poiché quando facciamo un'estrazione della sansa estraiamo le cere.

Poi ci sono altri parametri sempre legati ad alterazioni, sia ossidative che idrolitiche dell'olio.

Ci sono, inoltre, i parametri K_{232} , K_{268} o K_{270} e Delta-K, che sono determinati tramite saggi spettrofotometrici e, leggendo la soluzione all'1% in esano dell'olio a queste lunghezze d'onda, quindi a 232, a 270 e nel caso di Delta-K ad altre lunghezze d'onda, si può capire lo stato di ossidazione o se vi è la presenza di olio rettificato nell'olio analizzato, perché 232 e 270 sono esattamente le lunghezze d'onda a cui assorbono i dieni e i trieni coniugati. I dieni ed i trieni non sono presenti in natura, ma si formano nella fase di decolorazione, che è una fase importantissima nel processo di rettificazione.

Legislativamente un olio extravergine non può essere definito tale solo in base alle analisi chimiche, ma può essere definito extravergine solo dopo anche un'attenta valutazione organolettica fatta da un panel di assaggiatori addestrati, il quale si deve esprimere con l'uso di una scheda con vari parametri, tra cui i difetti e se un solo panelista trova un difetto, come strani off flavours (che possono derivare sia da una cattiva materia prima, sia da un cattivo processo di produzione e sia da una cattiva tecnologia di conservazione), l'olio viene automaticamente declassato a olio di oliva vergine, mentre le note fruttate devono essere percepite da tutti i panelisti. I 8 difetti provenienti dalla materia prima possono essere un sapore di terra o la mosca, che va a pizzicare l'oliva; i difetti di produzione possono essere il riscaldamento, che è quando la pasta d'oliva viene riscaldata troppo, soprattutto nella fase di gramolatura, dove le temperature non sono inferiori a 32°C, ma vengono innalzate fino a 40°C.

Caratteristiche degli oli di oliva (Reg. CE 2568/91 modificato dal Reg UE 1348/2013)

Categoria	Etil esteri degli acidi grassi (EEAG) mg/kg (*)	Acidità (%) (*)	Numero dei perossidi mEq O ₂ /kg (*)	Cere mg/kg (**)	2 gliceril monopalmitato (%)	Stigmastadieni mg/kg (†)	Differenza: ECN42 (HPLC) e ECN42 (‡) (calcolo teorico)	K ₂₃₂ (‡)
1. Olio extra vergine di oliva	EEAG ≤ 40 (campagna 2013-2014) (‡) EEAG ≤ 35 (campagna 2014-2015) EEAG ≤ 30 (campagne successive al 2015)	≤ 0,8	≤ 20	C ₄₂ + C ₄₄ + C ₄₆ ≤ 150	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 2,50
					≤ 1,0 se % acido palmitico totale > 14 %			
2. Olio di oliva vergine	—	≤ 2,0	≤ 20	C ₄₂ + C ₄₄ + C ₄₆ ≤ 150	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 2,60
					≤ 1,0 se % acido palmitico totale > 14 %			
3. Olio di oliva lampante	—	> 2,0	—	C ₄₀ + C ₄₂ + C ₄₄ + C ₄₆ ≤ 300 (‡)	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	≤ 0,50	≤ 0,3	—
					≤ 1,1 se % acido palmitico totale > 14 %			
4. Olio di oliva raffinato	—	≤ 0,3	≤ 5	C ₄₀ + C ₄₂ + C ₄₄ + C ₄₆ ≤ 350	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	—	≤ 0,3	—
					≤ 1,1 se % acido palmitico totale > 14 %			

Determinazione dell'acidità libera dell'olio

Reagenti necessari:

- 5g di olio
- NaOH 0,1 N*
- 80 ml miscela etanolo/etere etilico 1:2 (ciò vuol dire che se abbiamo una soluzione da 300ml avremo che questa è formata da 100 ml di etanolo e 200 ml di etere etilico)
- Gocce fenolftaleina all'1%

*la normalità è espressa come equivalenti di soluto su volume di soluzione.

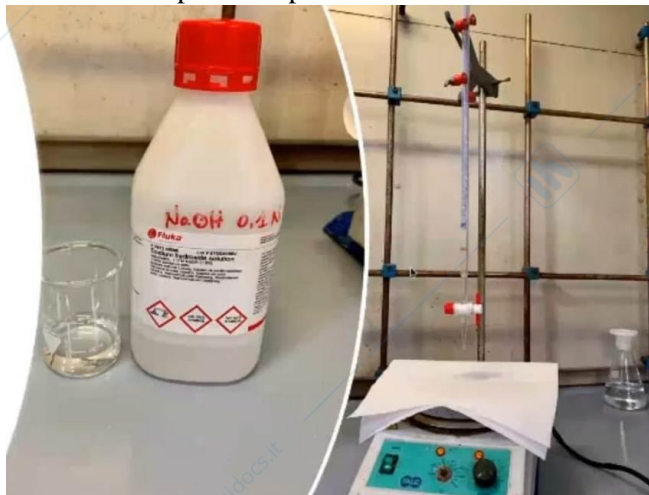
Preparazione del campione

Pesiamo 5 g di olio in una beuta su una bilancia tecnica, poi tramite un cilindro misuriamo 80 ml della soluzione etanolo/etere etilico, che versiamo nella beuta. Usiamo questi solventi perché l'olio apolare ben si solubilizza in etere ed etanolo. Mettiamo l'indicatore, che è la fenolftaleina, utilizzata soprattutto nelle titolazioni acido-base (in questo caso stiamo andando a titolare l'acido oleico con la base NaOH) ed è particolare perché è incolore a pH acido, per poi virare verso il rosa appena gli equivalenti della base sono uguali agli equivalenti dell'acido, quindi si può apprezzare il punto di viraggio.



Avviamento della buretta

Dopo aver preparato il campione dobbiamo preparare la postazione. Dobbiamo, quindi, avvinare la buretta con l'idrossido di sodio. Dopo aver avvinato la buretta si legge il livello del titolante e, quindi, si segna il volume iniziale da cui partiamo per la titolazione.



Titolazione

Titolazione significa utilizzare una soluzione a titolo noto, in questo caso l'idrossido di sodio 0,1 N, per titolare una soluzione a titolo incognito di un componente, in questo caso la soluzione con l'olio, che non sappiamo quanto acido grasso (acido oleico) libero contiene.

Si utilizza una piastra agitante per far disperdere velocemente la soluzione a titolo noto nel campione. Quindi, a goccia a goccia, dalla buretta, scende la soluzione di idrossido di sodio e non dobbiamo fermarci fino a quando la soluzione non cambia colore.

Determinazione dell'acidità libera dell'olio

Nella beuta, quindi, è avvenuta la reazione riportata di seguito, in cui l'acido oleico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ha reagito con l'idrossido di sodio, formando un sapone (visto che è una reazione di saponificazione), che è anche un sale detto sodio oleato $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ più acqua.



Al punto equivalente eq acido oleico = eq idrossido di sodio

meq acido oleico = meq idrossido di sodio

$\frac{\text{mg acido oleico}}{282 \text{ mg/meq}} = \text{ml di NaOH} \cdot 0,1 \text{ meq/ml}$

$\text{mg acido oleico} = \text{ml di NaOH} \cdot 0,1 \text{ meq/ml} \cdot 282 \text{ mg/meq}$

$\text{g acido oleico} = \frac{\text{ml di NaOH} \cdot 0,1 \text{ meq/ml} \cdot 282 \text{ mg/meq}}{1000}$

$\frac{\text{g acido oleico}}{\text{g di olio}} = \frac{\text{ml di NaOH} \cdot 0,1 \text{ meq/ml} \cdot 282 \text{ mg/meq}}{1000 \cdot \text{g di olio}}$

$\frac{\text{g acido oleico}}{100 \text{ g di olio}} = \frac{\text{ml di NaOH} \cdot 0,1 \text{ meq/ml} \cdot 282 \text{ mg/meq} \cdot 100}{1000 \cdot \text{g di olio}}$

$\% \text{ acido oleico} = \frac{\text{ml di NaOH} \cdot 0,1 \text{ meq/ml} \cdot 28,2 \text{ mg/meq}}{\text{g di olio}}$

I testisti che hanno fatto questa reazione hanno utilizzato 2,80 ml di idrossido di sodio ed il campione pesava 5,04 g, quindi l'acidità libera di quest'olio è:

$$\% \text{ acido oleico} = \frac{2,80 \text{ ml} \cdot 0,1 \text{ meq/ml} \cdot 28,2 \text{ mg/meq}}{5,04 \text{ g}} = 1,57\%$$

In base ai parametri legislativi visti prima, per cui l'olio extravergine doveva avere un'acidità inferiore a 0,8 possiamo già escludere che questo sia un olio extravergine.