

Chimica degli alimenti



Alessandro Bagno

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova

<http://www.chimica.unipd.it/alessandro.bagno>

alessandro.bagno@unipd.it

Presentazione

Il corso intende coprire gli aspetti principali della chimica dei prodotti alimentari, con particolare riferimento alle problematiche di più recente interesse per i consumatori, e si articolerà come segue:

- Panoramica generale e storica sulla problematica della qualità degli alimenti
- Additivi alimentari e sostanze aromatiche, e loro impiego
- Contaminanti degli alimenti
- Principali categorie di alimenti (oli e grassi, cereali, frutta e verdura, latte e derivati, carne, pesce) e loro chimica

Sommario

Chimica alimentare.....	1
Presentazione.....	1
Sommario	2
Bibliografia.....	4
Alcuni siti web interessanti	4
Chimica degli alimenti: considerazioni generali	5
Qualità degli alimenti	5
Contaminanti degli alimenti	6
Adulterazione degli alimenti	6
Compiti della chimica degli alimenti.....	7
Il ruolo dell'industria	8
Principali classi di sostanze presenti negli alimenti.....	11
Acqua	11
Amminoacidi, peptidi e proteine	11
Enzimi	13
Lipidi	14
Sostanze saponificabili	16
Sostanze non saponificabili	17
Miscele di grassi.....	18
Deterioramento dei grassi.....	19
Cambiamenti indotti dal riscaldamento	20
Grassi idrogenati: margarina	20
Carboidrati.....	21
Additivi e aromi.....	22
Sostanze aromatiche	22
Esaltatori di sapidità	25
Sostituti dello zucchero ed edulcoranti.....	25
Coloranti.....	26
Conservanti.....	26
Vitamine	27
Sali minerali	30
Contaminanti	31
Elementi in tracce.....	31
Pesticidi	32
Idrocarburi aromatici policiclici (PAH).....	32
Nitrosammine	33
Tossine batteriche.....	33
Micotossine	33
Principali classi di alimenti	35
Olio di oliva.....	35
Cereali	38
Qualità nella lavorazione.....	38
Qualità microbiologica	39
Infestazione da insetti	39
Caffè.....	40
Miele.....	42
Qualità del miele	42
Latte e derivati.....	44
Qualità del latte	45
Qualità microbiologica dei latticini	45
Carne e pesce.....	47
Carne	47
Pesce.....	48
Contaminazione chimica	49
Additivi e adulteranti.....	49

Bibliografia

Testo di riferimento per il corso:

P. Cabras, A. Martelli: Chimica degli alimenti, Piccin, Padova, 2004.

Altri testi utili:

T. P. Coultate: La chimica degli alimenti, Zanichelli, Bologna, 2004.

P. Cappelli, V. Vannucchi: Chimica degli alimenti – conservazione e trasformazioni, Zanichelli, Bologna, 2005.

H.-D. Belitz, W. Grosch: *Food Chemistry*, Springer, Berlin, 1999.

Testi specialistici:

ANALISI E CERTIFICAZIONE DEGLI ALIMENTI

R. S. Singhal, P. R. Kulkarni, D. V. Rege: *Handbook of Indices of Food Quality and Authenticity*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1997. Testo sulle problematiche analitiche moderne.

P. R. Ashurst, M. J. Dennis (Eds.): *Food Authentication*, Blackie Academic & Professional, London, 1996. Testo sulle problematiche analitiche moderne.

H. Egan, R. S. Kirk, R. Sawyer: *Pearson's Chemical Analysis of Foods*, 8th Ed., Churchill Livingstone, Edinburgh, 1981. Testo analitico generale.

Alcuni siti web interessanti

<http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/> Institute for Health and Consumer Protection, Joint Research Centre of the EU

<http://www.fao.org> FAO

<http://www.who.int> WHO

<http://www.fda.org> US Food and Drug Administration

<http://www.ismaa.it> Fondazione Edmund Mach (ex Istituto Agrario S. Michele all'Adige, TN)

<http://www.politicheagricole.it/> Ministero delle Politiche Agricole e Forestali

Chimica degli alimenti: considerazioni generali

Alimenti: materiali che, nelle loro forme naturali o variamente preparate, vengono consumate per la *nutrizione* e il *piacere*.

La distinzione tra "nutrizione" e "piacere" non è né banale né arbitraria, ma introduce due importanti proprietà degli alimenti: il valore *nutritivo* e quello *edonistico*.

Il valore nutritivo è relativamente semplice da quantificare, dato che le sostanze nutrienti principali sono in numero limitato, e sono tutte conosciute assieme ai loro effetti.

Al contrario, la definizione del valore edonistico di un alimento è più difficile perché una tale definizione deve rendere conto delle proprietà visive, olfattive, gustatorie e tattili, e tali proprietà possono essere influenzate da un gran numero di sostanze, che possono anche essere in parte sconosciute.

Per di più, oltre a questi valori, gli alimenti vengono valutati anche in base a proprietà determinate dalle modalità di preparazione.

Infine, ovviamente, gli alimenti debbono essere privi di sostanze nocive o tossiche.

Qualità degli alimenti

Le preferenze dei consumatori sono note da sempre, ma possono variare sostanzialmente a seconda dell'origine geografica, di motivazione etnico-religiose, ed economiche. Queste preferenze possono variare anche nel tempo in conseguenza di cambiamenti socio-economici. Vengono quindi a crearsi delle preferenze per alimenti di una data regione, marca o tipo. Ciò nonostante, la tendenza generale del consumatore rimane fissata su alimenti sicuri e genuini. Dal punto di vista dei produttori, il concetto di "qualità" implica una serie di attributi importanti nel definire il successo commerciale di un prodotto alimentare. L'obiettivo dell'industria è di produrre alimenti di qualità uniforme tramite processi standardizzati.

Valore nutritivo

Come già accennato, i vari aspetti della nutrizione umana sono sempre meglio conosciuti; inoltre, la consapevolezza dei consumatori è crescente, a causa della vasta disseminazione di tali conoscenze. Ne risulta una domanda crescente di riportare informazioni nutrizionali sull'etichetta del prodotto (contenuto di proteine, carboidrati, grassi, vitamine, sali minerali). Più di recente, è stato posto l'accento non soltanto sul *contenuto*, ma anche sulla *biodisponibilità* e sul *valore biologico*.

Per *biodisponibilità* si intende la frazione di una sostanza nutriente effettivamente utilizzabile dall'organismo. Ad esempio, molti sali minerali sono scarsamente assorbiti se somministrati in forma inorganica (ferro negli spinaci), mentre lo sono in forma di complessi con leganti organici (ferro-emoglobina nelle carni).

Il *valore biologico* si riferisce non al potere nutritivo in quanto tale, ma alla presenza di determinati componenti. Ad esempio, il valore nutritivo dei grassi può essere valutato, oltre al loro potere energetico, sulla base del contenuto di acidi grassi essenziali (acido linoleico, linolenico, arachidonico, acidi grassi poliinsaturi); quello delle proteine in base al contenuto di amminoacidi essenziali come la lisina.

Sicurezza microbiologica degli alimenti

Durante l'ultima metà del XIX secolo, i progressi in chimica organica resero disponibili una quantità di sostanze sintetiche, la cui utilità venne provata in vari campi, ad esempio la saccarina ed i coloranti azoici.

Allo stesso tempo, si accertò che l'eziologia di certe malattie era di origine batterica, e furono quindi introdotti vari agenti antimicrobici per la conservazione delle derrate (ad es. il creosoto, l'acido borico, l'acido salicilico). Tuttavia, le implicazioni tossicologiche collegate al loro uso emersero solo gradualmente e con ritardo. Da questo riconoscimento sorsero le prime regolamentazioni sull'uso di tali additivi.

I progressi in microbiologia resero possibile la connessione tra agenti patogeni e malattie, così da evidenziare il rapporto causale tra certe intossicazioni o malattie vere e proprie e agenti patogeni contenuti nei generi alimentari (ad es. *Salmonella*, botulismo, micotossine). L'analisi costante della presenza di microorganismi negli alimenti è una necessità.

Sicurezza chimica degli alimenti: agenti tossici naturali e non

È accertata l'esistenza di agenti tossici o antinutrizionali negli alimenti, soprattutto di origine vegetale. Sono noti inibitori di proteasi, macromolecole leganti per le vitamine e i sali minerali, glicosidi in grado di generare cianuro, estrogeni.

Vi è inoltre una vasta gamma di sostanze in uso nella pratica agricola e di allevamento, che possono rimanere nei cibi in concentrazioni dannose:

- Fertilizzanti (un uso eccessivo di nitrati può portare ad un aumento del livello di nitrati nelle verdure (→ nitrosammine)
- Erbicidi, insetticidi, fungicidi, rodenticidi e inibitori di germogliamento in agricoltura ed immagazzinamento
- Anabolizzanti e antibiotici nell'allevamento.

È necessario tenere sotto controllo questi parametri, i cui valori ammissibili sono generalmente regolati per legge.

Contaminanti degli alimenti

Durante il tragitto dalla lavorazione delle materie prime al consumatore, gli alimenti sono esposti ad una varietà di pericoli che possono portare alla "contaminazione", nel senso più vasto del termine, da

- materiale estraneo (polvere, sporcizia, erbacce)
- derivante da danni meccanici (es. frutta e verdura)
- cambiamenti chimico-fisici provocati o accelerati da luce, calore, ioni metallici
- contaminazione o deperimento (microorganismi, insetti, roditori)
- cambiamenti biochimici (endogeni, o dovuti agli agenti menzionati)

Adulterazione degli alimenti

Tutti i prodotti commerciali possono essere contraffatti, ma l'impatto sul consumatore è particolarmente ovvio e marcato nel caso degli alimenti.

La legislazione deve garantire che l'alimento venga correttamente descritto, e tende a:

- Proteggere i consumatori dalla vendita di un prodotto inferiore tramite una falsa descrizione
- Proteggere i produttori onesti da una concorrenza sleale
- Evitare il deterioramento della qualità globale provocato dal livellamento in basso
- Mantenere la fiducia dei consumatori

Adulterazioni grossolane (ad es. annacquamento del latte) sono documentate da tempi antichi, in cui non vi era, tra l'altro, nessuna protezione del consumatore. Queste adulterazioni sono sempre più rare, sebbene il controllo sia ancora necessario. Al giorno d'oggi:

- L'industria ormai produce alimenti confezionati secondo standard definiti
- I metodi di analisi sono sofisticati, quindi le frodi grossolane (contaminazione con sostanze normalmente assenti dal prodotto) vengono facilmente smascherate. "Frodi" recenti come il *vino al metanolo* sono evidenziate immediatamente
- I metodi vengono usati dalle industrie stesse per far fronte al crescente grado di consapevolezza dei consumatori
- Il valore nutrizionale degli alimenti è generalmente garantito
- Particolare attenzione alle qualità "edonistiche" in senso lato (origine geografica, genuinità, assenza di contaminazioni...)

L'adulterazione o frode odierna

- È rivolta ad alimenti di alto valore commerciale (olio d'oliva, vini, ...)
- Generalmente non comporta l'aggiunta di sostanze nocive (ad es. aggiunta di zucchero ai vini)
- È molto più sofisticata: pensata per frodare criteri quali l'origine controllata, la presenza di additivi "naturali" o "artificiali"... fino alla presenza di organismi geneticamente modificati.

Compiti della chimica degli alimenti

- Determinare la composizione delle materie prime e prodotti finiti
- Caratterizzare reazioni e processi durante la produzione, trasformazione, stoccaggio e cottura. Il compito è complicato dalla natura complessa e non riproducibile di questi materiali
- Mantenere il legame tra questi studi e gli aspetti tecnologici ed economici
- Mantenere il passo con l'evoluzione delle tecniche analitiche, con particolare attenzione alle nuove problematiche (forte attenzione dei consumatori per problemi legati alla contaminazione e ai rischi per la salute)

Il ruolo dell'industria

L'ottica generale odierna è di garantire la "qualità" degli alimenti e quindi la soddisfazione del consumatore. In questo processo il consumatore gioca un ruolo sempre meno passivo; è essenziale stabilire un rapporto con esso, e comprenderne le aspettative.

Secondo la norma ISO 8402, la *qualità* è "*l'insieme delle proprietà e delle caratteristiche di un prodotto o servizio che gli conferiscono l'attitudine a soddisfare bisogni espressi o impliciti*".

Allo scopo, sono stati codificati dei metodi gestionali che codificano le norme ritenute necessarie a garantire la sicurezza e la qualità.

Un esempio è il sistema **ISO 9000** (che in realtà si applica a tutte le industrie manifatturiere e di servizi). Il sistema richiede che i produttori definiscano i loro standard e possano dimostrare la conformità ad essi, con l'obiettivo di controllare e migliorare gli standard di qualità a tutti i livelli operativi.

La conformità alle norme ISO 9000 può essere certificata attraverso

- Valutazione delle procedure di approvvigionamento (rintracciabilità delle materie prime)
- Identificazione e rintracciabilità del prodotto (identificazione del lotto di produzione)
- Controllo del processo produttivo (immissione sul mercato solo dopo verifica analitica)
- Controllo delle apparecchiature di misura, validazione delle metodologie analitiche
- Controllo dell'immagazzinamento, imballaggio e conservazione
- Mantenimento della documentazione (archiviazione dati)

Il sistema **HACCP** (*Hazard Analysis and Critical Control Points*), inizialmente ideato per l'identificazione del solo rischio microbiologico, è ora generalizzato a tutti i rischi correlati agli alimenti (microbiologico, chimico, fisico), e può essere applicato all'intera catena produttiva.

L'HACCP pone l'accento sul controllo del processo piuttosto che del prodotto. I *punti critici di controllo (CCP)* sono momenti di rischio del processo produttivo, il cui monitoraggio costante dovrebbe consentire un rapido intervento correttivo. I vantaggi dovrebbero essere sia per il consumatore (maggiore garanzia) che per il produttore (minori costi, legati ad es. al ritiro di prodotti difettosi).

Ad esempio, nella produzione di derivati delle uova, i CCP *chimici* più importanti sono: (a) la scelta della materia prima; (b) il lavaggio e disinfezione del guscio, mentre i CCP *microbiologici* sono: (a) la scelta della materia prima; (b) il trasporto delle uova; (c) lo stoccaggio; (d) il lavaggio e disinfezione del guscio; (e) dopo sgusciatura e filtrazione, lo stoccaggio refrigerato; (f) la pastorizzazione, ed infine (g) lo stoccaggio finale. Vi è anche un CCP *fisico* (filtrazione).

La procedura HACCP stabilisce:

- I parametri da tenere sotto controllo e i loro limiti: ad es. tempo, temperatura, pH...
- Un sistema di controllo: le prove devono essere di rapida esecuzione → procedure analitiche moderne (sensori...). Se attuato tempestivamente, il controllo equivale alla prevenzione
- Interventi nei casi di deviazione dai limiti: preferibilmente da eseguire prima che il parametro sfugga al controllo
- Procedure di verifica: analisi nei punti critici, intermedi e prodotto finito
- Procedure di registrazione e documentazione

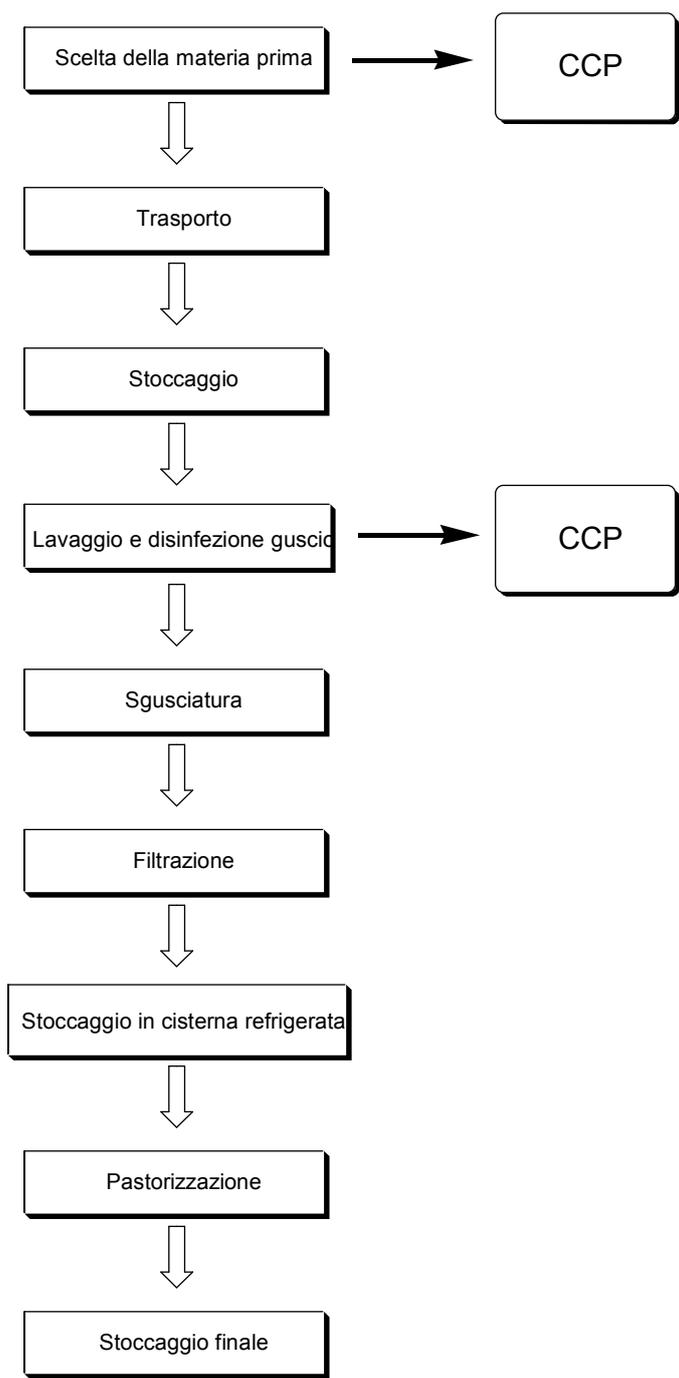
I punti critici vengono stabiliti da

- Analisi di modelli (ad es. simulazioni della crescita di microrganismi nel prodotto)
- Prove sperimentali di crescita per inoculazione nel prodotto sotto normali condizioni di stoccaggio
- Challenge test (prova dell'efficacia di antibatterici)

La legislazione corrente richiede il controllo di un sempre maggior numero di punti critici, e questi metodi sono ormai affermati sia nell'UE che in USA.

L'HACCP è parte integrante del Sistema Qualità ISO 9000, le cui norme sono unificate; pertanto le relative certificazioni hanno valore transnazionale nell'UE.

Diagramma di flusso per la produzione di ovoprodotti



Adattato da: B. Rindone, Dispense "HACCP: Principi ed applicazioni nel settore alimentare".

Principali classi di sostanze presenti negli alimenti

Acqua

L'acqua (umidità) è un costituente importante di molti alimenti: ad es. la carne ne contiene 70%, il latte 87%, frutta e verdura fino al 90%, il burro 16-18%. Le reazioni chimiche che interessano gli alimenti avvengono in soluzione acquosa, e inoltre l'acqua partecipa direttamente ai processi di idrolisi. Pertanto, riducendo il contenuto di acqua, o legandola a sostanze come sale o zucchero, si rallentano molte reazioni e si inibisce la crescita di microorganismi, aumentando così la durata di conservazione. In effetti, l'essiccazione, eventualmente combinata all'immagazzinamento a bassa temperatura, è uno dei metodi più antichi per la conservazione degli alimenti ad alto tenore di acqua.

Il tenore di acqua è inoltre legato all'insorgere della reazione di Maillard (vedi oltre).

Infine, interazioni di tipo fisico con proteine, carboidrati e lipidi presenti negli alimenti contribuiscono in maniera significativa alla consistenza dell'alimento (ad es. carne).

Conoscere l'acidità (pH) è importante, perché la concentrazione acida è legata all'attività enzimatica e alla crescita di microbi durante la conservazione e il deterioramento.

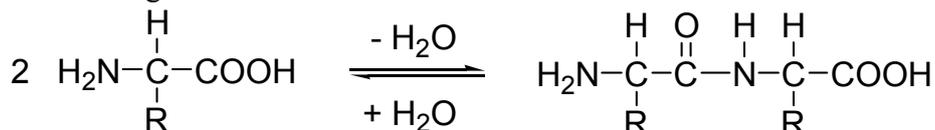
Amminoacidi, peptidi e proteine

Amminoacidi, peptidi e proteine sono importanti costituenti degli alimenti. Infatti, essi forniscono i necessari materiali di partenza per la biosintesi delle proteine. Inoltre, contribuiscono direttamente al gusto dei cibi, e sono precursori di sostanze aromatiche e coloranti che si formano durante le reazioni termiche o enzimatiche che avvengono durante produzione, lavorazione e stoccaggio degli alimenti stessi (alle quali partecipano anche i carboidrati). Le proteine contribuiscono in maniera significativa a certe proprietà fisiche degli alimenti, in virtù della loro capacità di formare o stabilizzare gel, schiume, emulsioni, ecc.

Le principali fonti di proteine sono i cereali, i semi da olio, i legumi, alcuni vegetali (radici e tuberi), la carne, il pesce, il latte e le uova. Inoltre, anche alcuni lieviti, batteri e alghe producono proteine. Ad esempio, i lieviti del genere *Candida* possono essere coltivati su idrocarburi, e i batteri del genere *Pseudomonas* vengono coltivati su metanolo. Le proteine così ottenute (*single-cell proteins*, SCP) debbono essere purificate dall'alto contenuto di acidi nucleici, e vengono utilizzate sia nell'alimentazione animale, sia aggiunte ad alimenti convenzionali, sia utilizzate nella produzione di surrogati di carne, latte o pesce.

Struttura di peptidi e proteine

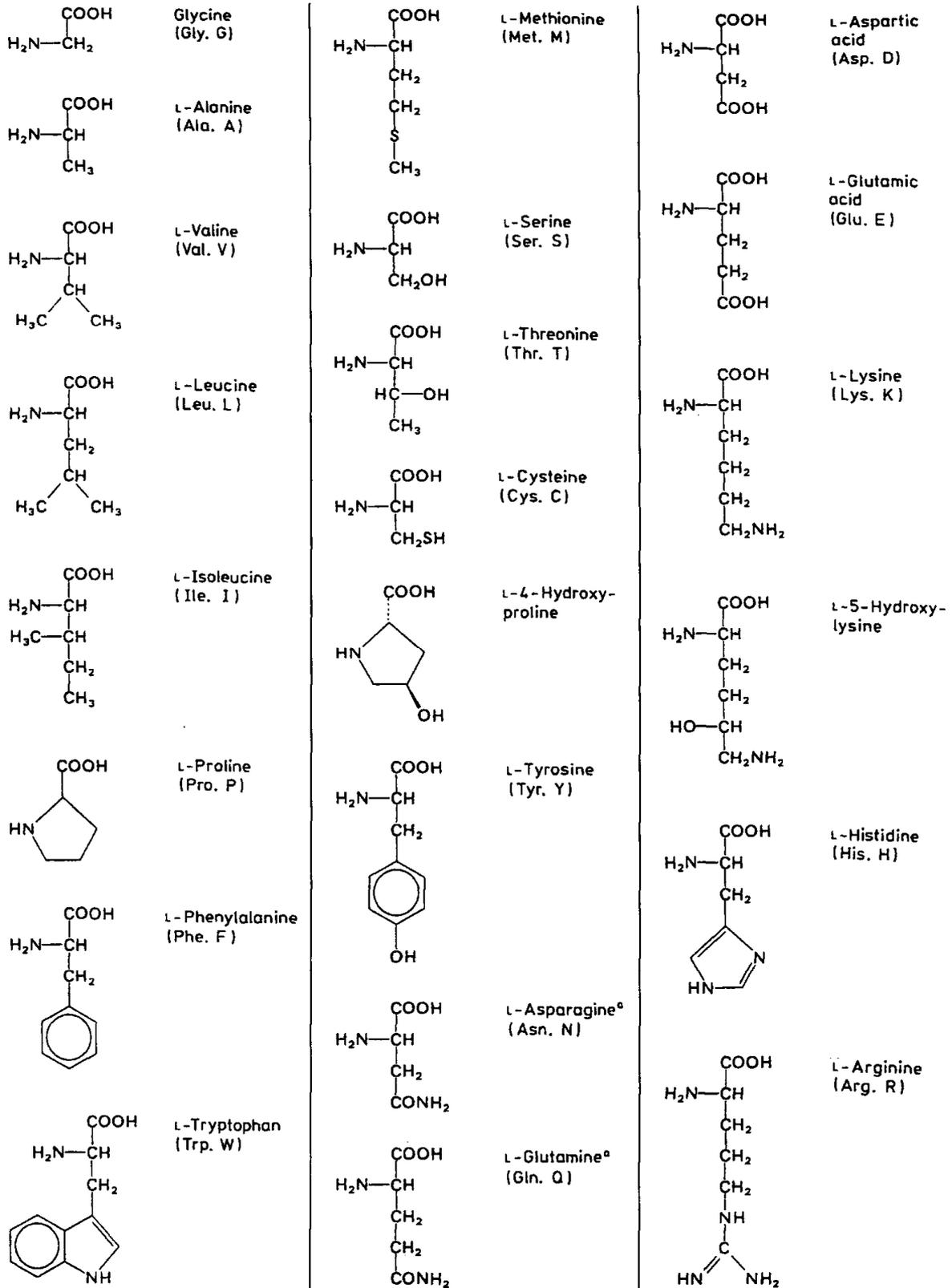
I peptidi, così come le proteine, sono formati per condensazione di α -amminoacidi attraverso la formazione di un legame ammidico.



R è un idrogeno, oppure un gruppo alifatico, aromatico o eterociclico.

Un tipico idrolisato di proteine contiene circa 20 amminoacidi diversi, Il termine "peptidi" indica generalmente molecole formate da relativamente poche unità di amminoacidi (< 100), ma ovviamente il confine non è netto.

Struttura degli aminoacidi



Sulla base del loro ruolo nutrizionale e fisiologico, gli aminoacidi possono essere classificati come:

- *Amminoacidi essenziali*: valina, leucina, isoleucina, fenilalanina, triptofano, metionina, treonina, istidina (essenziale per i neonati), lisina e arginina (semi-essenziali)
- *Amminoacidi non essenziali*: glicina, alanina, prolina, serina, cisteina, tirosina, asparagina, glutammina, acido aspartico, acido glutammico.

Attualmente, la produzione di amminoacidi è rivolta principalmente all'arricchimento del valore proteico di certi alimenti (ad es. arricchimento del riso con lisina e treonina, del pane con lisina, e delle proteine di soia con metionina). È di crescente importanza anche l'analogo arricchimento dei mangimi per animali.

Un utilizzo particolare è invece quello dell'acido glutammico, la cui produzione è migliaia di volte superiore a quella degli altri amminoacidi, che viene impiegato come esaltatore di sapidità (vedi oltre).

Gli amminoacidi liberi contribuiscono all'aroma degli alimenti ricchi di proteine, in cui avvengano processi idrolitici (carne, pesce, formaggi). Ad esempio, l'acido glutammico ha un caratteristico sapore "di brodo" ad alte concentrazioni, mentre a basse concentrazioni agisce da esaltatore di sapidità, come appena accennato. Lo stesso sapore di brodo deriva in parte anche da prodotti derivanti dalla treonina.

Generalmente i peptidi sono insapori, oppure sono di sapore amaro. Così, ad esempio, l'insorgenza di reazioni proteolitiche nei formaggi, dovute a cattiva maturazione, può portare ad un degrado del prodotto, che acquisisce un sapore amaro. Il problema è in realtà molto più ampio, dato il diffuso utilizzo di enzimi proteolitici per modificare la struttura di proteine alimentari, obiettivo che deve essere raggiunto senza indurre sapore amaro. Per contro, è ben noto che alcuni esteri dell'acido aspartico sono dotati di intenso sapore dolce (aspartame) → additivi alimentari.

Le proteine presenti negli alimenti spesso contengono dei gruppi legati covalentemente, come: gruppi fosforilici (*fosfoproteine*; caseina del latte) o carboidrati (*glicoproteine* del tuorlo d'uovo, collagene).

Enzimi

Gli enzimi sono proteine dotate di potente attività catalitica. Sono cioè in grado di aumentare la velocità di certe specifiche reazioni senza che essi vengano consumati. L'accelerazione impressa alle reazioni catalizzate dagli enzimi è generalmente enorme, tanto che le reazioni non catalizzate in pratica non avvengono. Gli enzimi sono diffusi in tutti gli organismi viventi, dove adempiono a specifiche funzioni metaboliche. È quindi ovvio che essi si ritrovino anche negli alimenti; le reazioni catalizzate dagli enzimi possono sia migliorare sia deteriorare la loro qualità. Ad esempio, gli enzimi influenzano la maturazione di frutta e verdura, la stagionatura della carne e dei latticini, la preparazione degli impasti farinacei, e ovviamente la preparazione delle bevande alcoliche per fermentazione.

Durante l'immagazzinamento, la lavorazione o la stagionatura degli alimenti, gli enzimi in essi contenuti possono subire cambiamenti, come la loro degradazione, inattivazione o distribuzione nei tessuti. Pertanto, l'analisi del contenuto e dell'attività enzimatica negli alimenti serve come indicatore della "storia" di lavorazione di certi alimenti, come la pastorizzazione ed il congelamento.

Ricordiamo alcuni enzimi la cui funzione ha un ruolo tecnologico ben definito nell'industria degli alimenti.

Glucosio ossidasi

Prodotto da funghi come *Aspergillus niger*, catalizza l'ossidazione del glucosio da parte dell'ossigeno, e viene quindi utilizzato per la rimozione del glucosio o dell'ossigeno da preparazioni alimentari. Così, l'eliminazione dell'ossigeno da imballaggi sigillati previene la degradazione dei grassi e dei coloranti naturali. Ad esempio, con questo sistema si evita il cambiamento di colore da rosa a giallo di gamberetti e granchi, e viene incrementata la durata di conservazione di bevande come birra, vino e succhi di agrumi.

Proteasi

Le proteasi sono un vasto gruppo di enzimi che scinde le proteine, spesso con modalità molto specifiche. Possono essere di varia provenienza (mucosa gastrica di animali, da ingegneria genetica, da piante e microorganismi). Le più note sono la *papaina* e la *pepsina*. Fra i loro impieghi citiamo: la modificazione delle proprietà reologiche degli impasti di farina (aggiunta di proteasi alla farina), l'intenerimento della carne (iniezione nell'animale immediatamente prima della macellazione), la prevenzione della torbidità della birra. Occorre tener presente il problema della formazione di peptidi di sapore amaro, come accennato prima.

α -D-Galattosidasi

Questo ed altri enzimi idrolizzano gli oligosaccaridi a monosaccaridi in maniera specifica. Un utilizzo curioso ma importante è legato alla distruzione del tetrasaccaride *stachiosio*, responsabile dello sviluppo di gas intestinali in seguito al consumo di legumi.

Cellulasi

Questo gruppo di enzimi attacca la cellulosa ed i pentosani. Un esempio di utilizzo è legato all'idrolisi parziale dei pentosani contenuti nella farina di segale, che sono responsabili delle proprietà di panificazione (vedi oltre), la quale porta ad una miglior qualità e maggior durata del pane. Un'altra area di utilizzo riguarda la distruzione dei costituenti cellulosici dei vegetali senza macerazione meccanica, che viene impiegata nella produzione di purè di patate o frutta. La combinazione di cellulasi e proteasi, infine, viene utilizzata per rimuovere il guscio dai gamberetti.

Enzimi pectolitici

Questi enzimi attaccano e degradano la pectina presente in molte piante, e vengono utilizzati per la chiarificazione dei succhi di agrumi, e per aumentare la resa di estrazione dei succhi di frutta e dell'olio di oliva.

Lipasi

Le lipasi idrolizzano i lipidi in glicerolo ed acidi grassi (vedi oltre). Vengono impiegate nella preparazione dei formaggi, e per ritardare l'invecchiamento dei prodotti da forno.

Lipidi

In maggioranza, i lipidi sono derivati degli *acidi grassi* e sono depositati nei tessuti animali e vegetali, mentre altri (steroli) sono presenti nelle membrane biologiche e costituiscono una frazione relativamente piccola dei lipidi presenti negli alimenti. La caratteristica fondamentale dei lipidi è la loro marcata *idrofobicità*, cioè essi sono solubili in solventi organici ma non in acqua.

L'importanza nutrizionale e fisiologica dei lipidi sta nel loro ruolo come fornitori di energia, e come fonte, o trasportatori, di acidi grassi e vitamine. A parte questo ruolo, alcune loro

proprietà li rendono indispensabili nella preparazione di molti cibi: così, i grassi conferiscono una gradevole consistenza e sono in grado di solubilizzare molti componenti aromatici, portando quindi al raggiungimento di certe proprietà desiderabili. Infine, ricordiamo che i grassi sono necessari nella frittura.

La distinzione tra oli e grassi è basata sulla consistenza; col termine di *olio* e *grasso* vengono designati i lipidi liquidi e solidi, rispettivamente. (La distinzione è ovviamente imprecisa, dato che queste sostanze sono miscele e quindi spesso sono semi-solidi). Useremo pertanto il termine "grassi" per indicare i lipidi in genere.

La maggior parte degli *oli vegetali* usati per l'alimentazione derivano da soia, arachide, girasole, senape, sesamo, colza (piante annuali); palma, cocco, oliva (piante perenni). Negli ultimi anni anche l'olio di cotone è stato impiegato a scopo alimentare; l'olio di germe di grano e l'olio di riso sono considerati oli di valore. Altri oli vegetali, come l'olio di lino, di ricino etc. sono usati solo per scopi non alimentari, ma si ritrovano a volte come adulteranti o contaminanti.

I *grassi animali* derivano da sottoprodotti della lavorazione della carne, oppure dal latte (burro etc.), e anch'essi sono ampiamente usati nell'alimentazione. Altri grassi derivano dalla lavorazione del pesce. Tutti questi grassi vengono utilizzati come tali (principalmente l'olio di oliva), o dopo estrazione con solventi, processi di raffinazione, deodorizzazione, decolorazione, idrogenazione, etc.

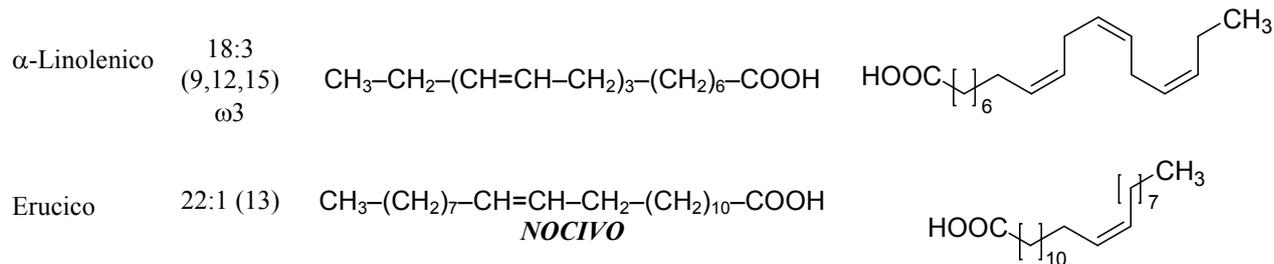
Acidi grassi

Gli *acidi grassi* sono acidi carbossilici, per lo più a catena lineare, saturi o insaturi, con un numero pari di atomi di carbonio. Gli acidi grassi insaturi hanno quasi sempre configurazione *cis* (*Z*) a tutti i doppi legami; possono essere monoinsaturi (MUFA) o poliinsaturi (PUFA, *PolyUnsaturated Fatty Acid*). I doppi legami dei PUFA generalmente *non* sono coniugati (il gruppo insaturo è di tipo allilico, vedi ad es. acido α -linolenico).

Il tipo di insaturazione che si riscontra negli acidi grassi viene spesso denotato con la lettera ω , la quale indica la posizione del primo doppio legame a partire dall'estremità metilica. Così, ad es. l'acido oleico appartiene alla famiglia $\omega 9$, l'acido linoleico alla famiglia $\omega 6$, l'acido α -linolenico alla famiglia $\omega 3$. A differenza degli altri acidi grassi, l'acido linoleico non può essere sintetizzato nel corpo umano, ed è quindi, assieme ad altri membri della famiglia $\omega 6$, un *acido grasso essenziale* per la costruzione delle membrane biologiche.

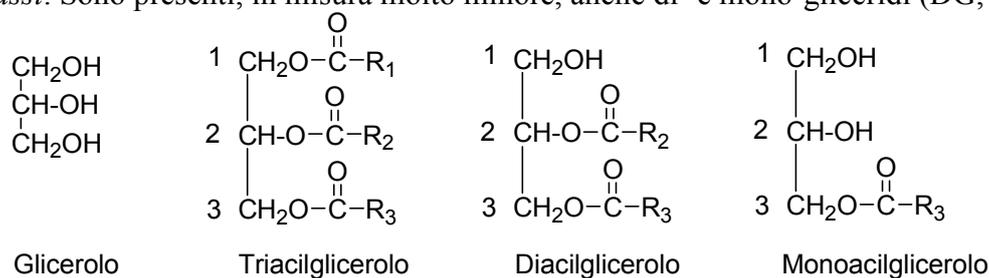
Acidi grassi

Nome	n. C, insat., posizione	Formula	Struttura
Miristico	14:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	
Palmitico	16:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	
Stearico	18:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	
Oleico	18:1 (9) $\omega 9$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	
Elaidinico	18:1 (9)	isomero <i>trans</i> dell'acido oleico	
Linoleico	18:2 (9,12) $\omega 6$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	



Sostanze saponificabili

La grande maggioranza (oltre il 96% del totale) dei grassi e oli commestibili consiste di triesteri del glicerolo (glicerina) (*triacilgliceroli*) che differiscono per la composizione in *acidi grassi*. Sono presenti, in misura molto minore, anche di- e mono-gliceridi (DG, MG).

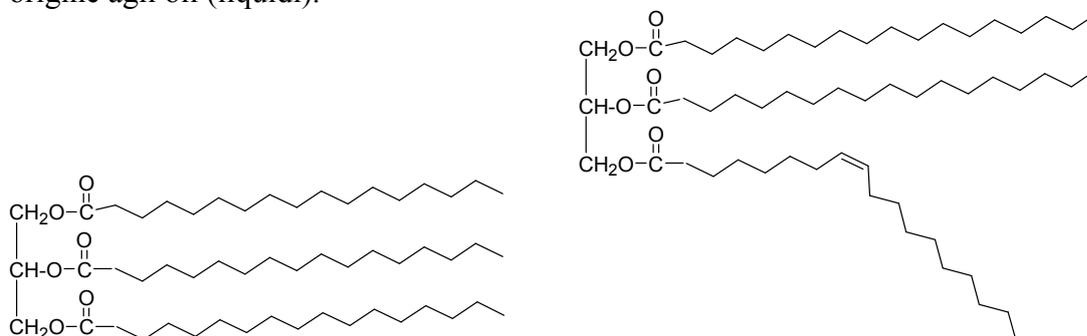


R_1, R_2, R_3 : acidi grassi (se insaturi, configurazione *cis*)

Due posizioni di sostituzione non equivalenti:
1,3 e 2

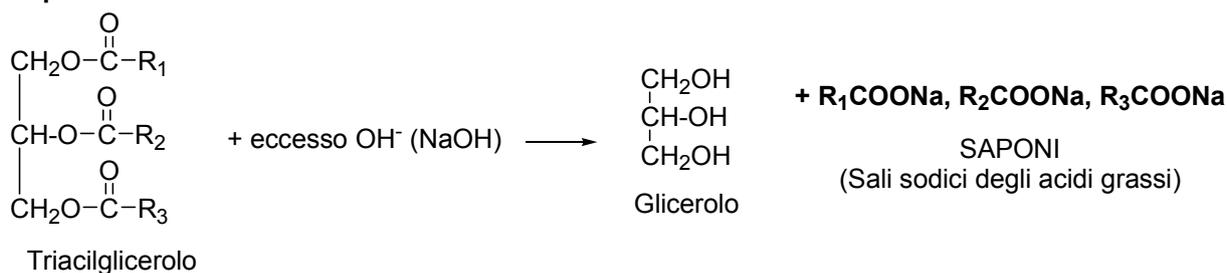
Grassi liquidi e solidi

Gli acidi grassi insaturi, avendo configurazione *cis* del doppio legame, hanno una struttura piegata che rende l'impaccamento cristallino poco efficiente, mentre quelli saturi possono adottare conformazioni *trans* estese, dall'efficiente impaccamento. Questo ha delle conseguenze sul punto di fusione dei lipidi derivati: i TG dal forte contenuto di acidi insaturi hanno un punto di fusione molto più basso di quelli derivati dagli acidi saturi, e danno quindi origine agli oli (liquidi).



Queste sostanze costituiscono la frazione nota come *sostanze saponificabili*, in quanto, essendo esteri carbossilici, reagiscono con le basi a dare la ben nota reazione.

Saponificazione

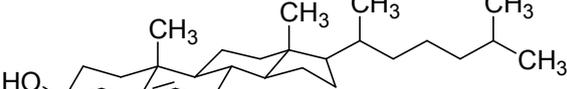
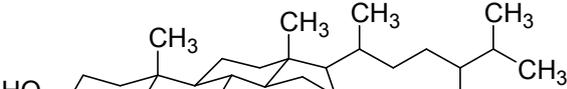
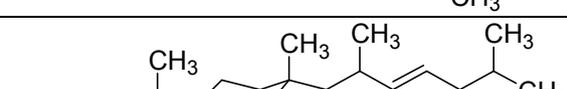
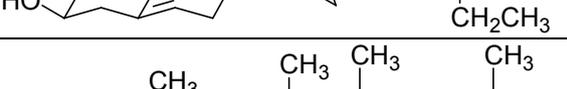
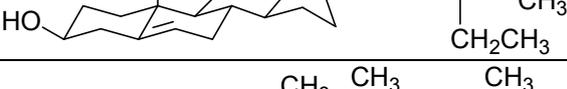
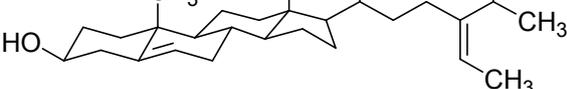
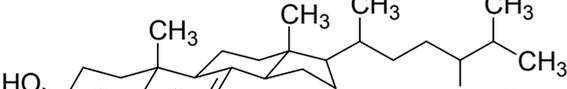


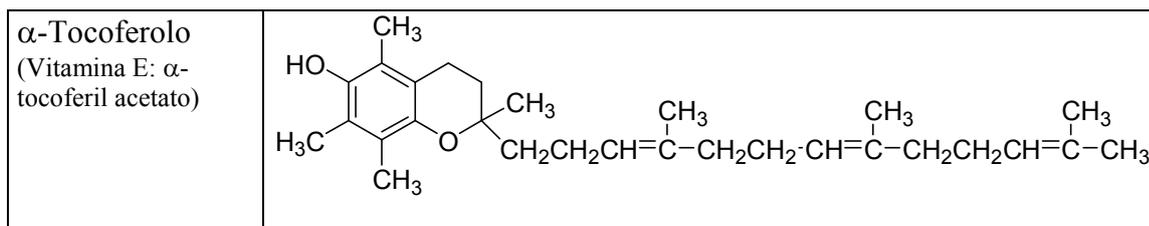
Sostanze non saponificabili

Vi è anche una parte di *sostanze non saponificabili*, costituita principalmente da *acidi grassi liberi* (derivanti dall'idrolisi die TG), *steroli*, ma anche da *idrocarburi* e, negli oli vegetali, da *polifenoli*, *tocoferoli* e *pigmenti clorofillinici*.

L'idrocarburo più diffuso è lo *squalene* (C₃₀). I polifenoli e i tocoferoli sono inibitori di reazioni radicaliche, quindi hanno azione antiossidante e contribuiscono a prolungare la durata di conservazione di questi prodotti. L'estere acetico dell' α -tocoferolo è noto anche come vitamina E (α -tocoferil acetato; vedi oltre).

Principali sostanze non saponificabili

Colesterolo	
Campesterolo	
Stigmasterolo	
β -Sitosterolo	
Δ^5 -Avenasterolo	
Δ^7 -Stigmasterolo	
Brassicasterolo	



La composizione in triacilgliceroli e steroli dipende, spesso in modo sostanziale, dalla specie di origine; pertanto questi parametri risultano importantissimi nel rivelare la miscelazione tra grassi di varia origine.

Miscele di grassi

Gli oli commestibili vengono spesso miscelati fra loro in proporzioni variabili. Dato che il loro costo è molto variabile, è evidente che possono essere perpetrate frodi legate alla miscelazione non dichiarata, o in misura diversa dal dichiarato, di oli di poco pregio in oli pregiati (tipicamente l'olio di oliva e l'olio di cocco).

Analisi degli acidi grassi

Dato che la biosintesi dei grassi vegetali e animali è specifica per ogni specie, la composizione in acidi grassi può rivelare l'adulterazione. È importante sia la composizione percentuale, sia il rapporto tra certi acidi specifici. La composizione in acidi grassi dipende fortemente dalla specie di origine, ma anche dal tipo di allevamento (grassi animali) e dalle cultivar e dall'ambiente di crescita (grassi vegetali). Pertanto, le composizioni qui sotto riportate debbono intendersi come valori medi.

Composizione media di vari tipi di grassi

Origine	Non saponif. (%)	Acidi grassi saturi (%)				Acidi grassi insaturi (%)			
		12:0 Laurico	14:0 Miristico	16:0 Palmitico	18:0 Stearico	16:1 Palmitoleico	18:1 Oleico	18:2 Linoleico	18:3 Linolenico
Cocco	0.2-0.6	41-46	18-21	9-12	2-4	-	5-9	0.5-3	-
Mais	1.3-2.0	< 0.5	< 0.4	9-12	1-3	< 0.5	25-35	40-60	1
Oliva	< 1.4	-	-	7-16	2.4	1-2	64-86	4-15	0.5-1
Soia	0.5-1.5	-	< 0.5	8-12	3-5	-	-	-	18-25*
Girasole	0.4-1.4	-	< 0.1	5-6	2.5-6.5	< 0.5	14-34	55-73	< 0.4
<i>Sego di manzo</i>	0.3-0.8	-	2-4	23-29	20-35	0.5	2-4	26-45	2-6
<i>Aringa</i>	0.7-1.0	-	7.5	18	2	8	17	1.5	0.5

*50% di C_{20:1}.

- L'olio di oliva contiene solo tracce di acidi grassi a catena corta (C₁₂, C₁₄; laurico, miristico); l'adulterazione con grassi animali, che ne contengono quantità maggiori, viene rivelata tramite GC.
- L'olio di cocco differisce dalla maggior parte degli altri oli vegetali per il suo alto contenuto in acidi grassi a catena corta (C₁₂, C₁₄) e la scarsità di acidi insaturi.
- La presenza di grassi di animali marini negli oli vegetali viene rivelata sfruttando il fatto che negli oli vegetali gli acidi grassi con più di quattro doppi legami sono praticamente assenti. Il caratteristico assorbimento UV di questi ultimi attorno a 315 nm ne consente la quantificazione.

Analisi della frazione non saponificabile

In molti casi, l'analisi degli acidi grassi non dà risposte chiare, sia perché vi sono variazioni dovute all'origine geografica e alla varietà delle cultivar, sia perché alcuni oli vegetali hanno una composizione molto simile. Ad esempio, l'adulterazione dell'olio di oliva con olio di colza, girasole o nocciolo non può essere rivelata in tale modo.* Perfino l'adulterazione con certi grassi animali è difficile da determinare in questo modo.

Si ricorre quindi all'analisi della frazione non saponificabile, tipicamente degli steroli. La composizione sterolica è strettamente correlata alla specie vegetale di origine, e meno all'origine geografica e al trattamento.

Composizione sterolica percentuale degli oli vegetali

Sterolo	Girasole	Arachide	Soia	Mais	Oliva	Colza
Colesterolo	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1	0.9
Brassicasterolo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	12.7
Campesterolo	8.3	15.2	21.8	20.2	2.3	27.5
Stigmasterolo	8.1	7.9	21.8	3.8	0.1	0.0
β -Sitosterolo	67.6	62.6	51.0	70.0	88.1	58.9
Δ^7 -Stigmasterolo	10.3	0.0	3.6	0.7	0.1	0.0

La tabella mostra chiaramente che l'adulterazione dell'olio di oliva con olio di girasole innalza fortemente il tasso di Δ^7 -stigmasterolo. Analogamente, la presenza di olio di colza viene svelata dalla grande quantità di uno sterolo caratteristico delle Crucifere (*brassicasterolo*). Infine, la presenza di grassi animali viene evidenziata dall'alto contenuto di colesterolo di questi ultimi. Fa eccezione però l'olio di palma, in cui il colesterolo può raggiungere l'8%.

Deterioramento dei grassi

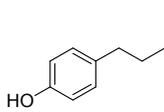
Il deterioramento dei lipidi durante la conservazione non è solo un problema economico. Infatti, in seguito all'irrancidimento anche il valore nutritivo diminuisce a causa della degradazione delle vitamine e degli acidi grassi. Pertanto, la stabilità nei confronti dell'ossidazione è uno dei parametri che determinano il suo impiego nell'industria alimentare. Il deterioramento avviene per dissoluzione dell'ossigeno atmosferico e sua successiva reazione (*autoossidazione*), principalmente (ma non esclusivamente), con il doppio legame C=C degli acidi grassi insaturi nei triacilgliceroli. Il processo è una reazione radicalica a catena, che viene iniziata dalla luce. È per questo motivo che la durata di conservazione dei grassi è maggiore se vengono conservati al buio.

I prodotti dell'autoossidazione sono: *idroperossidi* R-OOH, *aldeidi* e *chetoni* (che conferiscono odore di rancido). Queste sostanze sono spesso dotate di forte odore proprio, per cui la loro presenza viene facilmente svelata anche in presenza di quantità molto piccole dal noto odore di "rancido", ecc.

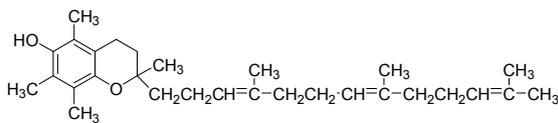
La presenza di prodotti di ossidazione e degradazione, nonché dell'acidità libera, provoca un aumento nell'assorbimento UV.

Gli alimenti naturali contengono piccole quantità di sostanze strutturalmente riconducibili ai fenoli (polifenoli, tocoferoli), che fungono da *antiossidanti* (inibitori di reazioni radicaliche) e quindi stabilizzano i lipidi. Sono usati anche antiossidanti artificiali, come il BHT.

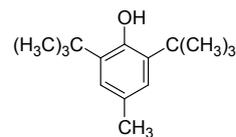
* Va ricordato che l'olio di colza (*Brassica campestris*, *Brassica napus*) normalmente contiene acido erucico (C_{22:1}), che è nocivo, in quanto provoca lesioni del muscolo cardiaco; sono state però selezionate varietà in cui l'acido erucico è quasi assente (*canola*).



Tirosolo
(olio di oliva)



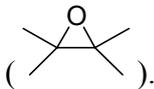
α -Tocoferolo (olio di oliva)



BHT (sintetico)

Cambiamenti indotti dal riscaldamento

Una gran parte dei grassi alimentari viene usata nella frittura dei cibi. Durante questo processo, avvengono reazioni che portano al loro deterioramento, con conseguenze sulle proprietà sia organolettiche che nutrizionali. I processi in questione sono l'ossidazione termica, l'idrolisi e la polimerizzazione. I prodotti principali sono aldeidi ($-CHO$) ed epossidi



È quindi desiderabile stabilire se un dato tipo di olio sia adatto alla frittura. Allo scopo, vengono analizzate le proprietà fisiche alterate dalla frittura (viscosità, schiumeggiamento dovuti alla formazione di polimeri) e ricercati i prodotti di degradazione: composti carbonilici α,β -insaturi, dieni e trieni coniugati, perossidi e acidi grassi liberi. Alcuni prodotti di decomposizione sono volatili, ed è quindi necessario analizzare anche la fase gassosa sovrastante.

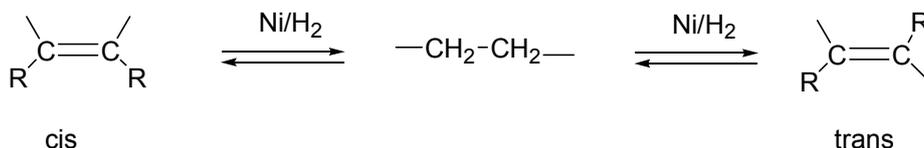
Occorre notare che le alterazioni nell'olio sono dovute in gran parte all'alimento che viene fritto, piuttosto che al trattamento termico di per sé.

I prodotti di degradazione considerati maggiormente tossici sono i monomeri ciclici derivanti dagli acidi grassi poliinsaturi, come l'acido linolenico. Quindi, i grassi ricchi di acido linolenico (che pure ha un alto valore biologico) non dovrebbero essere usati in preparazioni ad alta temperatura.

Grassi idrogenati: margarina

Nel 1902, W. Normann brevettò un metodo (denominato "indurimento dei grassi") per convertire gli oli (liquidi) in grassi solidi. All'epoca il metodo era rivolto alla sostituzione del burro, molto costoso, con grassi di simile consistenza ma più economici, ma ha tuttora grande importanza economica (ad es., anche gli oli marini diventano adatti al consumo umano dopo l'indurimento). I grassi così ottenuti sono noti come "margarina".

Il processo è essenzialmente l'idrogenazione del doppio legame degli acidi insaturi in presenza di catalizzatori, ad es. il nichel.



La reazione è reversibile, e in certe condizioni gli acidi grassi saturi possono perdere H_2 per riformare un doppio legame. In tal caso, però, tende a formarsi l'isomero *trans*, più stabile del *cis*, dando luogo alla formazione di acidi grassi *trans*. Queste sostanze sono ora al centro dell'attenzione in quanto probabilmente nocive.

I PUFA possono essere parzialmente idrogenati (ad es. idrogenando selettivamente l'acido linolenico), dando luogo a grassi di maggiore stabilità all'ossidazione. È anche possibile

mantenere intatto l'acido linoleico, che in quanto acido grasso essenziale dovrebbe essere preservato.

L'idrogenazione provoca anche cambiamenti nella frazione non saponificabile: i carotenoidi (vitamina A) vengono anch'essi idrogenati, ma gli steroli e i tocoferoli normalmente non vengono alterati.

La preoccupazione dei consumatori ha spinto l'industria a proporre margarina non più derivante da idrogenazione: si tratta invece della frazione solida dei grassi vegetali, opportunamente frazionata.

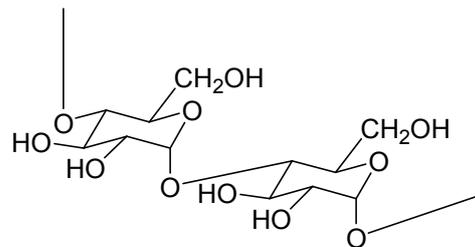
Carboidrati

I carboidrati sono i composti organici più abbondanti e più distribuiti sulla Terra, e svolgono un ruolo fondamentale nel metabolismo di animali e vegetali. La biosintesi dei carboidrati da parte delle piante verdi da anidride carbonica e acqua in presenza di energia luminosa (fotosintesi) consente, in effetti, l'esistenza di tutti gli altri organismi.

I carboidrati vengono suddivisi in *monosaccaridi*, *oligosaccaridi* e *polisaccaridi*. I monosaccaridi sono poli-idrossi-aldeidi o -chetoni (ad es. glucosio, fruttosio e galattosio). Gli oligosaccaridi sono carboidrati ottenuti da 2-4 molecole di monosaccaridi per eliminazione di acqua (ad es. saccarosio, maltosio e lattosio). Mono- e oligo-saccaridi posseggono, generalmente, sapore dolce in varia misura.

I polisaccaridi derivano invece dalla condensazione di un numero molto maggiore di molecole di monosaccaridi (da centinaia a migliaia) e hanno proprietà molto differenti (sono inerti, insolubili in acqua e non hanno sapore dolce). Sono ampiamente distribuiti in natura, dove adempiono a ruoli quali: formazione dei tessuti di sostegno (*cellulosa* e *pectine* nelle piante, *chitina* negli animali); sostanze di riserva assimilabili (*amido* e *glicogeno*); sostanze in grado di legare l'acqua (agar, pectine, alginati, mucopolisaccaridi).

L'amido è un omopolisaccaride costituito da unità di glucosio unite da un legame α -1,4 glicosidico. L'*amilosio* è costituito da 250-300 unità, mentre l'*amilopectina* ha un peso molecolare più elevato ed una struttura ramificata (ogni 25 unità di glucosio vi è un legame α -1,6 glicosidico).



Amiliosio

Nella cellulosa, invece, il legame glicosidico è β -1,4 ed il peso molecolare è molto superiore (>3000 unità). I pentosani derivano dalle pareti cellulari vegetali, e non sono ben caratterizzati.

I carboidrati sono un alimento fondamentale; forniscono infatti la maggior parte dell'apporto totale di sostanze nutrienti.

Persino i carboidrati non digeribili (fibre), i quali agiscono puramente da riempitivo, rivestono una certa importanza in una dieta equilibrata. Le *fibre dietetiche* possono essere definite come i componenti dell'alimento che non vengono digeriti nel tratto intestinale in sostanze a più basso peso molecolare assorbibili. Comprendono *emicellulose*, *pectine*, *cellulosa*, *mucillaggini*, *lignina* (in realtà alcune di queste sostanze sono solubili e non fibrose). Il ruolo

delle fibre dietetiche nella dieta è ben noto (mantenimento della peristalsi intestinale), ed è ora considerato importante nella nutrizione.

A parte il lato strettamente nutrizionale, i carboidrati svolgono altre importanti funzioni nella preparazione e lavorazione degli alimenti. Ad esempio, agiscono da dolcificanti, gelificanti, stabilizzanti, e sono anche precursori di sostanze aromatiche e coloranti.

In virtù della loro diffusione, i polisaccaridi si ritrovano in molti alimenti, in cui spesso continuano a svolgere il loro ruolo naturale. Vengono quindi utilizzati ampiamente nella lavorazione degli alimenti, come agenti ispessenti, gelificanti, stabilizzanti (cioccolato, gelati, formaggi) o riempitivi inerti (alimenti dietetici).

Additivi e aromi

Gli additivi sono sostanze aggiunte agli alimenti durante il ciclo produttivo, senza esserne un ingrediente principale. L'uso di additivi per la conservazione del cibo è antico (sale, olio, aceto, alcool, fumo...).

Al giorno d'oggi, la produzione, preparazione, confezionamento e distribuzione del cibo è un'industria sempre più complessa. I vari stadi sono assistiti dall'uso di additivi chimici e materiali da imballaggio, per cui il prodotto finito può contenere varie quantità di materiale non nutritivo introdotto deliberatamente o accidentalmente. Con il termine *additivi* si intendono (a differenza dei *contaminanti*) le sostanze intenzionalmente introdotte nell'alimento posto in vendita, e sono utilizzati per raggiungere uno specifico obiettivo tecnologico. Ad esempio per incrementare:

- Il valore nutritivo (aggiunta di vitamine, sali minerali, amminoacidi).
- Il valore sensoriale (colore, odore, sapore, consistenza), che può diminuire durante la lavorazione. A questo si può ovviare con additivi come *pigmenti*, *aromi*, *esaltatori di sapidità*.
- La durata di conservazione (*shelf life*). Infatti, nei Paesi industrializzati la crescente domanda di cibi preparati rende desiderabile un allungamento della disponibilità dell'alimento. Inoltre, la situazione alimentare mondiale richiede comunque la conservazione, per ridurre al massimo il deterioramento. Questo implica protezione dall'attacco microbico, stabilizzazione del pH, stabilizzazione della consistenza con agenti ispessenti o gelificanti.

È implicito che gli additivi (e i loro prodotti di degradazione) non debbono essere tossici ai livelli in uso, per quanto riguarda la tossicità sia acuta che cronica (in particolare potenziali effetti cancerogeni, teratogeni e mutageni). Per questi motivi, il loro uso è regolato per legge in tutti i Paesi, con limiti qualitativi e quantitativi agli additivi consentiti.

Sostanze aromatiche

Le sensazioni olfattive e gustative che vengono provate durante il consumo dei cibi sono dovute ad un insieme complesso di sostanze che vi contribuiscono, note come *aromi*. Alcune sostanze sono responsabili solo del gusto o dell'odore, mentre altre contribuiscono ad entrambe le sensazioni. Le prime sono generalmente meno volatili. Occorre in primo luogo notare che la stessa sostanza può contribuire al tipico aroma di un cibo e impartire qualità negative ad un altro.

Sebbene gli alimenti siano aromatizzati da secoli, ai nostri tempi la produzione industriale richiede un uso sempre maggiore di sostanze aromatiche, sia perché alcuni aromi naturali sono rari e costosi, sia perché durante il ciclo produttivo si hanno perdite di queste sostanze.

Gli alimenti maggiormente aromatizzati sono le bevande analcoliche, i prodotti dolciari, gli spuntini.

Il numero dei composti aromatici negli alimenti è molto alto (> 6000), sebbene queste sostanze siano presenti in piccole quantità (10-15 mg/kg).

Ciascuna sostanza ha una propria concentrazione di soglia, al di sopra della quale comincia ad impartire l'aroma. Ad esempio, la soglia minima di percezione in soluzione acquosa è di 100 mg/l per l'etanolo, 0.02 mg/l per la vanillina, e 2×10^{-5} mg/l per il metantiolo (CH_3SH).

I cibi preparati per fermentazione e/o trattamenti termici (es. caffè, tè, prodotti da forno) sono particolarmente ricchi di sostanze aromatiche. Infatti, durante questo trattamento avviene una serie molto complessa di reazioni, nota come *reazione di Maillard*.

Cenni sulla reazione di Maillard

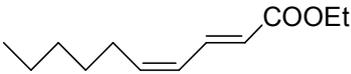
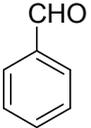
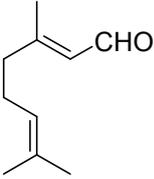
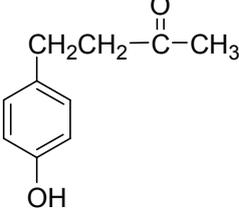
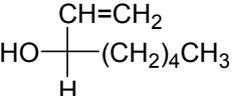
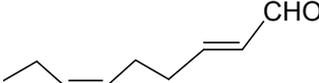
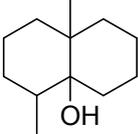
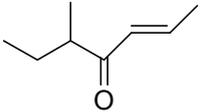
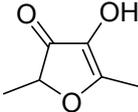
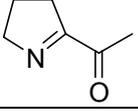
Questa reazione richiede come reagenti iniziali un gruppo amminico ed il gruppo ossidrilico di un carboidrato. Il gruppo amminico viene fornito da amminoacidi come la lisina, l'arginina o la prolina. Lo zucchero è generalmente glucosio o fruttosio. Avviene principalmente per riscaldamento. La reazione può avvenire lentamente anche a temperatura ambiente, purché in condizioni di bassa umidità. Pertanto è un processo generale durante la conservazione degli alimenti, soprattutto se disidratati.

Il risultato di queste reazioni è la formazione di:

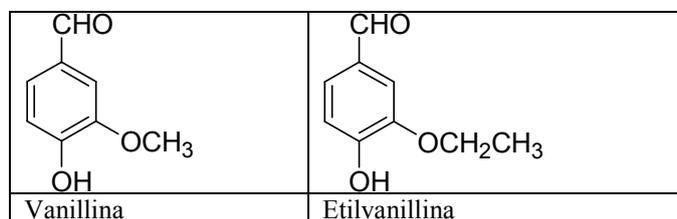
- Pigmenti bruni (*melanoidine*), di struttura poco caratterizzata (contengono quantità variabili di azoto, e sono di peso molecolare variabile). Questi pigmenti sono responsabili dell'imbrunimento dei prodotti farinacei in seguito alla cottura. Per contro, l'imbrunimento di altri alimenti poco colorati o di colore proprio caratteristico (ad es. latte, pomodoro, minestre in polvere) è indesiderabile e deve essere evitato.
- Composti volatili e sostanze aromatiche, spesso componenti essenziali dell'aroma, ma anche responsabili di caratteristiche organolettiche negative. Ad esempio, la reazione di Maillard fa parte integrante del processo di panificazione; il 4-idrossi-2,5-dimetil-3(2H)-furanone e la 2-acetil-1-pirrolina (vedi Tabella) sono prodotti di questa reazione presenti in alimenti quali pane, biscotti, birra, caffè.
- Composti fortemente riducenti che possono contribuire alla stabilità dei cibi verso l'ossidazione
- Composti mutageni

Si ha anche perdita di amminoacidi essenziali e reticolazione delle proteine.

Struttura e fonti di alcune sostanze aromatiche

Composto	Aroma	Sorgenti
estere etilico dell'acido 2-trans,4-cis-decadienoico 	pera	pere
benzaldeide 	mandorle amare	mandorle, ciliegie, prugne
geraniale 	limone	limoni
1-(p-idrossifenil)-3-butanone (<i>raspberry ketone</i>) 	lampone	lamponi
(R)-(-)-1-otten-3-olo 	funghi	champignon, camembert
2-trans,6-cis-nonadienale 	cetriolo	cetrioli
geosmina 	terra	barbabietola
trans-5-metil-2-epten-4-one (filbertone) 	nocci	noccioline
4-idrossi-2,5-dimetil-3(2H)-furanone 	caramello	biscotti, birra, caffè
2-acetil-1-pirrolina 	abbrustolito	crosta del pane

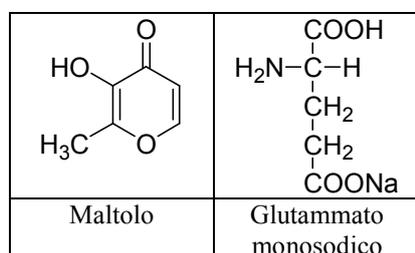
Alcuni aromi naturali sono stati completamente caratterizzati, e per quelli più importanti sono state messe a punto procedure di sintesi per permetterne la disponibilità a prezzi molto più bassi. Così, la *vanillina* (3-metossi-4-idrossibenzaldeide) può essere preparata per sintesi ad un prezzo molto minore.



Accanto a questi aromi, vi sono gli *aromi artificiali*, cioè sostanze non presenti naturalmente. Dove consentito, possono essere aggiunte agli alimenti, purché questo venga dichiarato sull'etichetta. I requisiti sono molto severi: deve essere assolutamente esclusa la nocività, ed inoltre le sostanze devono essere accuratamente purificate per eliminare eventuali impurezze con aroma estraneo. Uno degli aromi artificiali più importanti è l'*etilvanillina* (3-etossi-4-idrossibenzaldeide), usata in sostituzione della vanillina a causa del suo aroma 3-4 volte più intenso.

Esaltatori di sapidità

Queste sostanze esaltano l'aroma del cibo pur senza avere un proprio odore o gusto caratteristico. Quello usato più di frequente è il *glutammato monosodico* (MSG) nei cibi a base di carne e minestre. Il *maltolo* (3-idrossi-2-metil-4-pirone) esalta il sapore dolce dei cibi a base di carboidrati (es. succhi di frutta, marmellate), per cui consente di ridurre il tenore di zuccheri.

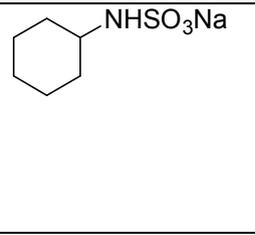
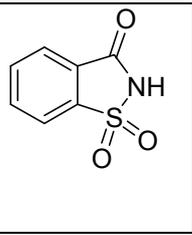
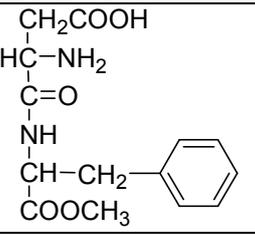


Sostituti dello zucchero ed edulcoranti

I *sostituti dello zucchero* sono sostanze capaci di conferire sapore dolce come gli zuccheri (saccarosio, glucosio) ma vengono metabolizzati senza l'intervento dell'insulina. I più importanti sono gli alcoli ottenibili per riduzione degli zuccheri, come il *sorbitolo*, lo *xilitolo* ed il *mannitolo*. Vengono usati negli alimenti dietetici, e hanno proprietà cariogene inferiori agli zuccheri.

Gli *edulcoranti* sono composti naturali o sintetici in grado di conferire sapore dolce ma possiedono un valore nutritivo scarso o nullo in rapporto al sapore dolce. La loro importanza è notevolmente cresciuta negli ultimi decenni, in conseguenza dell'aumento della popolazione obesa e quindi alla crescente richiesta di alimentazione ipocalorica.

Attualmente un edulcorante molto usato è l'*aspartame* (*NutraSweet*®, estere metilico del dipeptide L-aspartil-L-fenilalanina, L-Asp-L-Phe-OMe). Uno dei problemi connessi al suo uso è la scarsa stabilità all'idrolisi nelle condizioni di conservazione.

		
Sodio ciclammati	Saccarina	Aspartame

Coloranti

La perdita del colore naturale durante la lavorazione è frequente. Vi sono numerosi coloranti e pigmenti naturali che vengono quindi impiegati allo scopo, tipicamente i colori giallo (carotenoidi) e rosso (barbabietola). Attualmente, vi sono pochissimi coloranti sintetici ammessi, ma la legislazione varia da Paese a Paese.

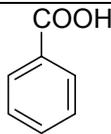
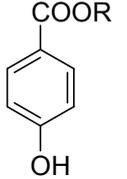
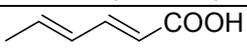
Conservanti

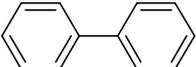
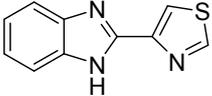
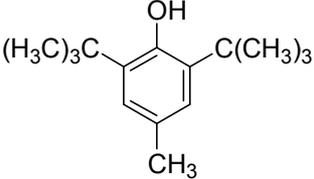
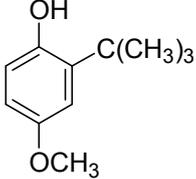
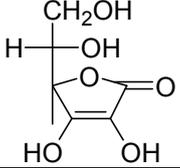
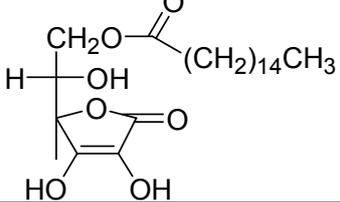
Gli *antimicrobici* vengono utilizzati per inibire la crescita di microorganismi quali batteri, muffe e lieviti. Il gruppo degli *antiossidanti* (inibitori di reazioni radicaliche) previene invece l'autoossidazione dei lipidi, che porta all'irrancidimento. Esempi: Acido L-ascorbico e sali, BHA, BHT.

Uso dei conservanti

Antimicrobico	Efficace contro	Alimento	Note
Anidride solforosa (SO ₂)	muffe, lieviti e batteri	vari; molto usato nei vini	rottura dei ponti disolfuro, disattiva vitamina B
Nitrati e nitriti (NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻)	<i>Clostridium botulinum</i>	carni	formazione di nitrosammine NO ₃ ⁻ → NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻ presente naturalmente. nei vegetali mantiene il colore rosso della carne
Acido benzoico e sali <i>p</i> -Idrossibenzoati (paraben) Acido propionico e sali	muffe e lieviti muffe e lieviti muffe	vari vari pane, farinacei	presente naturalmente in certi formaggi (Emmental)
Acido sorbico Bifenile, tiabendazolo Ossido di etilene	muffe e lieviti muffe tutti i microorganismi e virus	formaggi agrumi e loro imballaggi sterilizzazione di nocciole, amidacei, cibi disidratati, spezie	estremamente tossico, deve essere eliminato alcuni prodotti di degradazione sono tossici

Conservanti

Acido benzoico	
<i>p</i> -Idrossibenzoati	 R = CH ₃ , <i>n</i> -C ₄ H ₉
Acido sorbico Acido propionico	

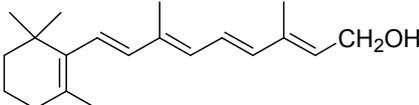
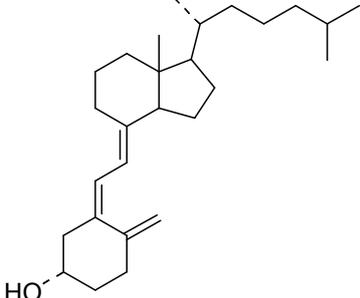
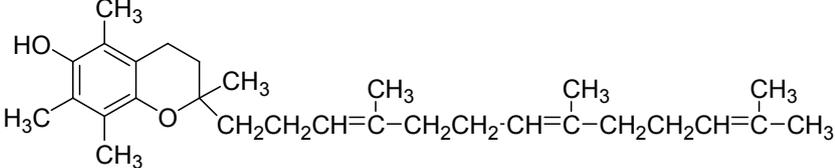
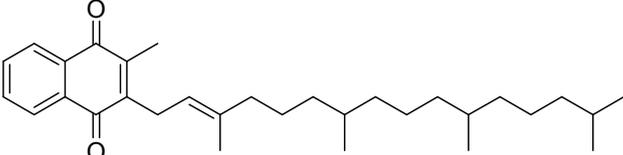
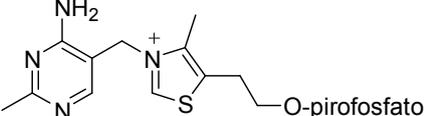
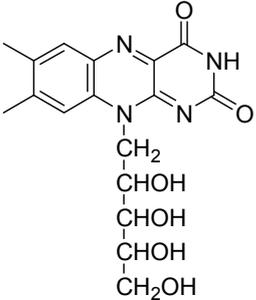
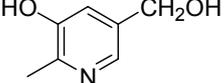
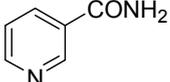
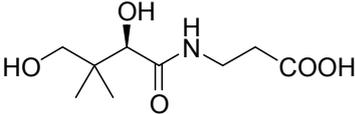
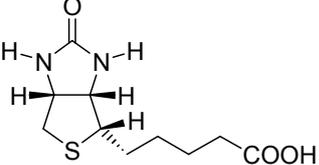
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
Bifenile	
Tiabendazolo	
Ossido di etilene (ossirano)	
2,6-di- <i>t</i> -butil-4-idrossitoluene (BHT)	
3- <i>t</i> -butil-4-idrossianisolo (BHA)	
Acido L-ascorbico	
Ascorbile palmitato	

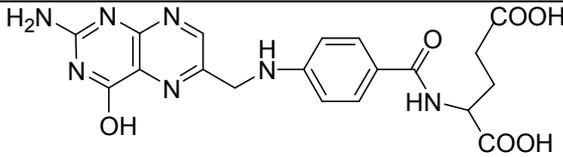
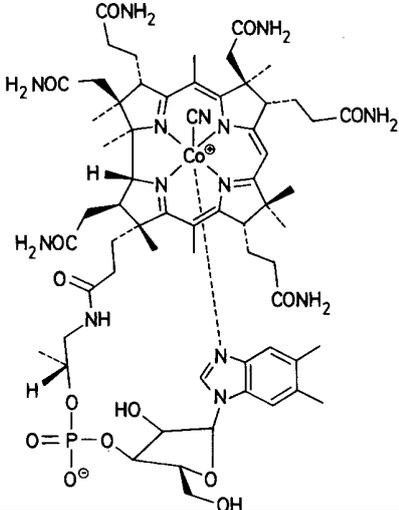
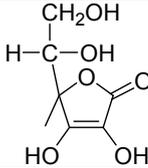
Vitamine

Le vitamine sono costituenti minori, ma importanti, degli alimenti: sono necessarie per la crescita, il mantenimento ed il funzionamento del corpo umano. Una dieta equilibrata garantisce normalmente il necessario apporto di vitamine. Pertanto, la loro salvaguardia durante la lavorazione e l'immagazzinamento degli alimenti è un problema di fondamentale importanza. La perdita di vitamine avviene per reazioni chimiche, per estrazione o rilascio. La perdita è dell'ordine del 20-30% nei prodotti vegetali surgelati, ma può raggiungere il 50-60% in seguito a sterilizzazione. Di conseguenza, alcune vitamine a volte vengono aggiunte per compensare queste perdite di lavorazione, o per aumentare il valore nutritivo. Alcune vitamine hanno anche altri effetti benefici, ad es. la *vitamina C* (acido ascorbico) viene utilizzato come conservante, a causa delle sue proprietà antiossidanti.

Le vitamine vengono suddivise in due famiglie: liposolubili (A, D, E, K₁) e idrosolubili (B₁, B₂, B₆, nicotinamide, acido pantotenico, biotina, acido folico, B₁₂ e C).

Struttura delle vitamine

A (retinolo)	
D ₃ (colecalfiferolo)	
E (α-tocoferil acetato)	
K ₁ (fitomenadione)	
B ₁ (tiamina)	
B ₂ (riboflavina)	
B ₆ (piridossina)	
Niacina (nicotinamide)	
Acido pantotenico	
Biotina	

Acido folico	
B ₁₂ (cianocobalamina)	
C (acido L-ascorbico)	

Fonti principali, attività biologica e apporto giornaliero delle vitamine

Vitamina	Funzione	Fonti	Apporto giornaliero
A (retinolo)	metabolismo proteico (pelle, mucose)	fegato, grassi del latte, tuorlo d'uovo	1.5-1.8 mg
D (calciferolo)	metabolismo del calcio	fotolisi del 7-deidrocolesterolo nella pelle	10 µg
E (α-tocoferolo)	antiossidante	oli vegetali	15 mg
K ₁ (fitomenadione)	coagulazione del sangue	verdure a foglia verde (spinaci, cavoli), fegato	1-4 mg
B ₁ (tiamina)	coenzima di molti enzimi, metabolismo dei carboidrati	Cereali, lievito, carne, pesce, uova	1-2 mg
B ₂ (riboflavina)	metabolismo delle proteine	Molto diffusa	2-3 mg
B ₆ (piridossina)	metabolismo delle proteine	Uova, carne, formaggi	2 mg
Niacina (nicotinamide)	coenzima delle deidrogenasi	Latte, uova (contengono triptofano)	12-20 mg
Acido pantotenico	coenzima A, metabolismo cellulare	Carne, uova	6-8 mg
Biotina	biosintesi acidi grassi	carne, uova	150-300 µg

Acido folico	Cofattore di vari enzimi	fegato, verdure, glutine	0.4-0.8 mg
B ₁₂ (cianocobalamina)	varie reazioni metaboliche	Organi interni animali	3-4 µg
C (acido L-ascorbico)	Reazioni di ossidrilazione	Tutte le cellule; fragola, ribes, prezzemolo, agrumi	45-80 mg

Sali minerali

I sali minerali sono i componenti che rimangono come ceneri dopo il trattamento a 500 °C dei tessuti animali e vegetali. Possono essere suddivisi in due categorie: *elementi principali* (Ca, P, K, Cl, Na, Mg) ed *elementi in tracce (oligoelementi)*; Fe, Zn, Cu, Mn, I, Mo, etc.). Possono essere suddivisi anche in base al loro ruolo biologico in *elementi essenziali*, per i quali il ruolo biologico è conosciuto; *elementi non essenziali*, dalla funzione sconosciuta, ed *elementi tossici*. Gli elementi essenziali, sia principali che in tracce, svolgono svariate funzioni (elettroliti, componenti di enzimi, o materiali di sostegno come denti e ossa). La loro importanza, comunque, non è legata solo al valore nutrizionale: essi contribuiscono all'aroma degli alimenti, e possono attivare o inibire reazioni enzimatiche, che a loro volta ne modificano la consistenza.

Il contenuto di sali minerali negli alimenti grezzi è soggetto a forti fluttuazioni, in relazione a fattori genetici e climatici, procedure agricole, composizione del suolo, maturazione del raccolto. Altre variazioni possono avvenire durante la lavorazione.

L'apporto di minerali non dipende solo dall'assunzione, ma principalmente dalla loro *biodisponibilità*, cioè dalla effettiva possibilità di assorbimento da parte dell'organismo.

Questa è legata a fattori quali il pH, lo stato di ossidazione, la solubilità. Inoltre, molti componenti alimentari (proteine, amminoacidi, carboidrati) possono legarsi ai sali minerali ed aumentarne o diminuirne l'assorbimento.

Fonti principali, attività biologica e apporto giornaliero dei sali minerali

Minerale	Funzione	Fonti	Apporto giornaliero
Minerali essenziali			
Sodio	mantenimento della pressione osmotica, attivazione enzimi	molto diffuso (formaggi, corn flakes)	2-7 g (min 460 mg)
Potassio	mantenimento della pressione osmotica, attivazione enzimi	fegato, farina, glutine, verdure	2-6 g (min 780 mg)
Magnesio	costituente ed attivatore di enzimi, stabilizzazione delle membrane	dieta normale	300-350 mg
Calcio	mantenimento delle ossa, coagulazione del sangue, contrazione dei muscoli	latte e derivati	0.8-1.0 g
Cloro	controione di Na e H ⁺	sale	sconosciuto (apporto normale 3-12 g)
Fosforo	metabolismo generale	formaggi, fegato, glutine	0.8-1.2 g

Minerali in tracce

Ferro	emoglobina, mioglobina, molti enzimi	carne (max biodisponibilità)	1-2.8 mg (necessari 5-28 mg)
Rame	molti enzimi	dieta normale	1-2 mg
Zinco	molti enzimi	dieta normale	6-22 mg
Manganese	molti enzimi	dieta normale	2-48 mg
Cobalto	vitamina B ₁₂	dieta normale	tracce
Vanadio	sconosciuto	dieta normale	12-30
Cromo	utilizzo del glucosio	dieta normale	5-200 µg ?
Selenio	antiossidante, glutatione perossidasi - molto tossico	dieta normale	0.05-0.1 mg
Molibdeno	alcuni enzimi - tossico ad alti livelli	dieta normale	ca. 0.3 mg
Nichel	alcuni enzimi	dieta normale	35-500 µg ?
Fluoro	prevenzione della carie - tossico	aggiunta all'acqua potabile	tracce
Iodio	ormoni tiroidei	alimenti di origine marina	100-200 µg

L'aggiunta di sali di *ferro* è frequentemente impiegata per supplire alla mancanza di disponibilità nei generi alimentari. Tuttavia, da un punto di vista tecnologico la sua presenza è indesiderabile, dato che promuove reazioni dannose per gli alimenti.

Altri minerali aggiunti spesso sono il *calcio*, *magnesio*, *rame* e *zinco*. L'aggiunta di *iodio* al sale ha importanza in regioni carenti di iodio per prevenire il gozzo. L'effetto benefico dell'aggiunta di fluoro all'acqua potabile per la prevenzione della carie è oggetto di discussione.

Contaminanti

Sostanze tossiche che si possono trovare accidentalmente negli alimenti per vari motivi:

- Inquinanti derivati da combustibili fossili o scarichi industriali (elementi in tracce, idrocarburi aromatici policiclici, diossine)
- Componenti degli imballaggi, detersivi, disinfettanti (formaldeide)
- Metaboliti di microorganismi (micotossine)
- Residui di composti chimici usati in agricoltura (pesticidi e fertilizzanti)
- Residui dell'allevamento (medicinali, additivi ai mangimi)
- Sostanze tossiche formate nella digestione di alcuni cibi o additivi (nitrosammine)

È ovviamente indispensabile analizzare continuamente la qualità degli alimenti, determinare le fonti di contaminazione, e così adeguare costantemente la legislazione a stabilire livelli ammessi, divieti e controlli.

Elementi in tracce

Sono elementi pesanti presenti in piccole quantità nel suolo e nel mare. Quelli di maggior interesse sono piombo e mercurio.

Piombo

La principale sorgente di contaminazione è rappresentata dai residui della combustione della benzina contenenti piombo. Questi effetti vengono maggiormente osservati nelle piante che

crescono vicino alle strade. Data la diminuzione nell'uso di queste benzine, questo tipo di contaminazione è in calo. I maggiori livelli di Pb si riscontrano nei vegetali a foglia larga (soprattutto le foglie esterne) e nel fegato.

Mercurio

Mentre il mercurio metallico (così come il piombo) è relativamente poco assorbibile ed inerte, i derivati organici del mercurio, tipicamente dimetil mercurio $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, sono estremamente tossici e solubili nei lipidi. Le sorgenti di contaminazione sono:

- Alcuni tipi di fungicidi per sementi (le sementi così trattate non devono essere usate in alimentazione, ma solo per la semina)
- Accumulo nel tessuto adiposo dei pesci di composti mercurio-organici, derivanti dalla trasformazione del mercurio inorganico naturale presente nei sedimenti ad opera della microflora
- Inquinamento (caso "Minimata", tonni al mercurio). Il progressivo abbandono di certi processi industriali ha reso i livelli di Hg nell'ambiente stabili negli ultimi 50 anni. Gli alimenti con più alto tenore di Hg sono comunque i pesci, sia d'acqua dolce che marini.

Pesticidi

Si intendono le sostanze usate in agricoltura per proteggere le piante da infestazioni varie. Il loro uso è regolamentato (dosi massime, tempi di applicazione prima del raccolto...) in modo da ridurre al massimo la loro presenza sui prodotti agricoli e quindi negli alimenti. La contaminazione può anche avvenire in seguito al trattamento sul raccolto, o durante l'immagazzinamento.

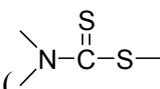
Insetticidi

Idrocarburi clorurati, organofosfati e carbammati. I primi destano le maggiori preoccupazioni a causa della loro stabilità nell'ambiente, e il loro accumulo nel grasso animale. Il loro uso è continuamente in calo. I carbammati e gli organofosfati, invece, se utilizzati correttamente, vengono degradati e non danno residui, così come insetticidi naturali come i piretroidi.

Erbicidi

Generalmente non lasciano residui, e la loro tossicità è bassa per i mammiferi.

Fungicidi

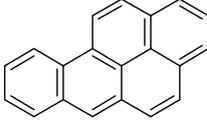
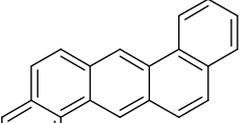
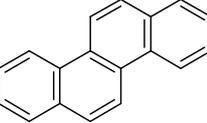
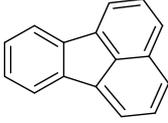
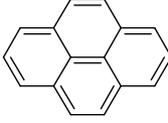
Ditiocarbammati () , mercurio-organici (R-Hg-X). I loro residui sono presenti nelle verdure, soprattutto la lattuga.

Antibiotici

Usati per combattere o prevenire malattie animali; i loro residui sono presenti nelle uova e nel latte. Pongono un rischio per la salute umana, dato che basse dosi, assunte per lungo tempo, possono favorire la comparsa di ceppi resistenti. Per questo motivo, se ne limita l'uso ad antibiotici non usati in terapia umana.

Idrocarburi aromatici policiclici (PAH)

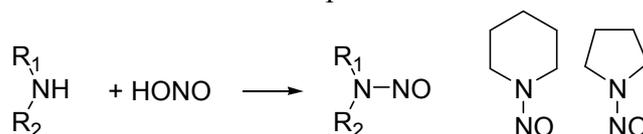
Sono idrocarburi contenenti 3 o più anelli benzenici fusi assieme.

				
benzo[α]pirene	1,2-dibenzoantracene	crisene	fluorantene	pirene

Hanno tutti proprietà cancerogene, e si formano in quantità variabile durante la combustione delle sostanze organiche. La contaminazione degli alimenti può derivare indirettamente dall'atmosfera (nelle zone industrializzate), o durante l'essiccazione dei cereali. Una contaminazione diretta si ha invece durante l'arrostitimento (di carne, pesce, caffè su fuoco di carbone o legna) e l'affumicatura (di carne, pesce). Gli impianti di affumicatura industriale sono oggi progettati in modo da minimizzare questa contaminazione. Il tenore in PAH viene riferito allo standard benzo[α]pirene e non deve superare 1 µg/kg.

Nitrosammine

Le nitrosammine (R_2N-NO) sono potenti cancerogeni. La più nota è la dimetilnitrosammina (*N*-nitrosodimetilammina, $(CH_3)_2N-NO$), ma sono attive anche la nitrosopiperidina e la nitrosopirrolidina. Queste sostanze si formano per azione dell'acido nitroso sulle ammine.



Questa contaminazione ha origine sia esogena che endogena. Nel primo caso, le nitrosammine si formano durante l'arrostitimento e la frittura della carne. Così, ad esempio, la nitrosopirrolidina si forma per nitrosazione della prolina e successiva decarbossilazione alla temperatura di cottura. Nel processo, il contenuto di nitrosammine aumenta di 10 volte.

L'origine endogena deriva da reazione dello ione nitrito (e soprattutto nitrato, che viene ridotto a nitrito dalla flora batterica della saliva) con ammine, entrambi abbondanti nel cibo. Molte verdure contengono di per sé notevoli quantità di ioni nitrato, che può essere ulteriormente aumentato dall'uso di nitrati come fertilizzanti.

La diminuzione della quantità di nitrosammine può essere ottenuta aggiungendo inibitori (ad es. acido L-ascorbico, che riduce NO_2^- a NO) o riducendo il contenuto di ioni nitrito aggiunti come conservanti alla carne (ma l'eliminazione completa espone al pericolo di botulismo).

Tossine batteriche

La maggior parte delle intossicazioni alimentari è di natura batterica. Le più tipiche sono: intossicazione da *Clostridium botulinum* o *Staphylococcus aureus*, malattie causate da contaminazione da batteri quali *Clostridium perfringens*, *Bacillus cereus*, infezioni da *Salmonella* o *Shigella*. Gli alimenti sorgente di infezioni sono le uova, il pollame surgelato, la carne tritata.

Micotossine

Sono un gruppo molto vasto di tossine prodotte da funghi microscopici e muffe. Storicamente, una fonte diffusa di grave contaminazione era l'infezione dei cereali, soprattutto la segale, da *Claviceps purpurea* (*segale cornuta*). In assenza di controlli, i chicchi infestati

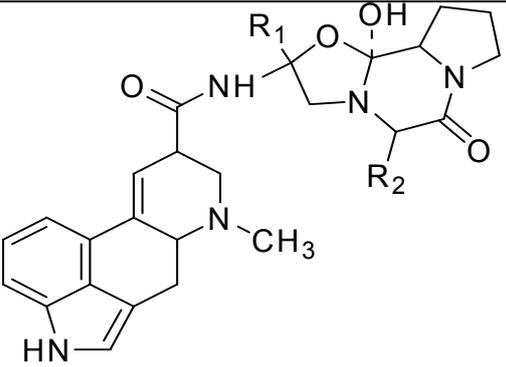
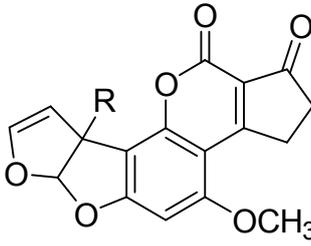
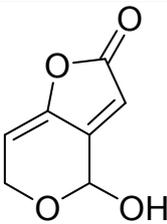
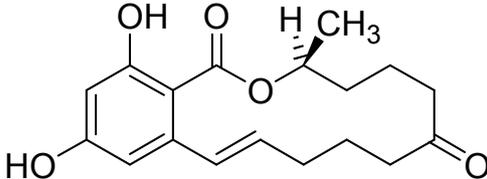
venivano macinati nella farina. Le tossine così prodotte danno un quadro tossicologico (ergotismo) caratterizzato da convulsioni, disturbi nervosi, cancrena. Grazie al trattamento con agenti antifungini, e alla selezione dei grani prima della macinazione, questa infestazione è ora praticamente debellata.

Al giorno d'oggi, dal punto di vista della conservazione degli alimenti, le più importanti sono le micotossine prodotte dal genere *Aspergillus* (aflatossine). Questi funghi infestano principalmente mais, riso e arachidi. Il materiale contaminato (aflatossine B) può entrare in mangimi animali e di qui al latte, dove vengono metabolizzate in altre sostanze (aflatossine M) anch'esse tossiche.

Le aflatossine sono di tossicità estrema. L'aflatossina B₁ è il più potente cancerogeno conosciuto; 10 µg/kg provocano cancro al fegato o cirrosi epatica. Per confronto, basti pensare che una sostanza nota per le sue proprietà cancerogene come la dimetilnitrosammina ha effetto solo a concentrazioni di 750 µg/kg.

Questa contaminazione è attualmente oggetto di controllo analitico e di severe misure legislative, che la mantengono sotto controllo (solo 1 arachide su 10000 è oggi contaminata da aflatossine).

Vi sono comunque numerosi altri funghi microscopici (*A. versicolor*, *A. ochraceus*, *Fusarium spp.*) che producono tossine pericolose (sterigmatocistina, ocratossine, zearalenone), responsabili di contaminazioni domestiche, dovute ad es. a frutta o pane ammuffiti.

 <p> $R_1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (Ergocristina) $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (Ergostina) $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (Ergotamina) $R_1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Ergocriptina) </p>	 <p>Aflatoxina B₁ (R = H) da <i>Aspergillus flavus</i></p>
 <p>Patulina da <i>Penicillium expansum</i>, <i>Blaesochlamys nivea</i>. Citotossica</p>	 <p><i>trans</i>-Zearalenone da <i>Fusarium graminearum</i> Estrogeno, infertilità</p>

Principali classi di alimenti

Olio di oliva



L'olio di oliva è il prodotto della premitura delle olive (*Olea europaea sativa*). Il termine "olio extra vergine" è riservato all'olio estratto con metodi esclusivamente meccanici e fisici (molitura, centrifugazione, pressatura) senza alcun trattamento termico o chimico (International Olive Oil Council, *Resolution RIS-2/74-IV-96*, Madrid, 1996; Regulation no. 2568/91, *Off. J. Eur. Commun. L248*, 1991).

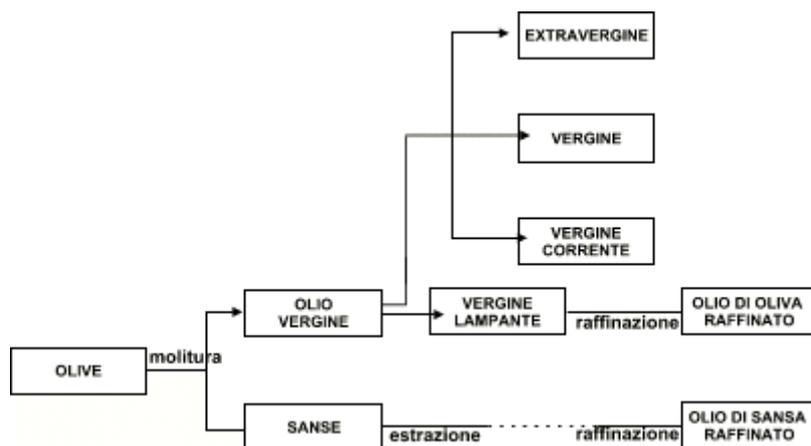
L'olio extravergine viene quindi ottenuto per spremitura a freddo, a cui segue una ulteriore pressatura a moderata temperatura (40 °C). Gli oli ottenuti per trattamenti via via più drastici (pressatura a caldo, estrazione con solventi, raffinazione) sono meno pregiati, perché il lasso di tempo che trascorre tra raccolta e lavorazione è più lungo. In tale periodo intervengono processi di degradazione ossidativa e fermentativa, che portano alla formazione di acidi grassi liberi e di perossidi, ed inoltre alla perdita di alcuni componenti minori come tocoferoli e polifenoli. Pertanto, questi oli debbono essere sottoposti a *raffinazione* (detta anche *rettificazione*) per trattamento con alcali.

L'alto valore commerciale dell'olio extra vergine rende appetibile l'adulterazione con oli di minor qualità.

Classificazione degli oli di oliva

Gli oli di oliva sono classificati in:

- Oli direttamente commestibili (da operazioni puramente meccaniche sull'oliva) → *oli vergini*
- Oli ottenuti per estrazione con solventi dalle sanse → *oli di sansa*
- Oli resi commestibili per raffinazione



Dalle olive all'olio.

Da: Ministero delle Politiche Agricole, ICRF.

I parametri secondo i quali vengono classificati sono

- Acidità libera (% acido oleico)

- Quantità di perossidi (in meq di ossigeno/kg)
- Assorbimenti specifici nell'UV
- Valutazione organolettica

Categorie (Normativa CEE 2568/91 e successive modifiche)

Categoria	Acidità libera	Perossidi (*)	K_{232} (**)	K_{270} (**)	Indice di rifrazione	Destinazione
extra vergine	< 1.0%	< 20	< 2.50	< 0.20		Consumo diretto
vergine	< 2.0%	< 20	< 2.60	< 0.25	1.4665-1.4679	Consumo diretto
vergine corrente	< 3.3%	< 20	< 2.60	< 0.25		Solo all'ingrosso
vergine lampante	> 3.3%	> 20	< 3.70	> 0.25	1.4665-1.4682	Raffinazione

(*) meq di ossigeno attivo/kg. (**) Coefficiente di estinzione specifica a 232 e 270 nm. $K_{232} = A_{232}/C \cdot s$, dove A_{232} è l'assorbanza misurata, C la concentrazione (in g/100 ml) e s lo spessore (in cm) della cella.

Componenti principali:

(a) Sostanze saponificabili

- Triesteri del glicerolo (glicerina) con acidi carbossilici a catena lineare, saturi o insaturi (acidi grassi) (triacilgliceroli, TG)
- In misura molto minore, di- e mono-acilgliceroli (DG, MG). Il contenuto di DG e MG è notevolmente maggiore negli oli di sansa o raffinati, dato che derivano dall'idrolisi parziale dei TG

(b) Sostanze non saponificabili

- Steroli
- Idrocarburi
- Polifenoli (tirosole, idrossitirosole, acido 4-idrossifenilacetico)
- Pigmenti clorofillinici
- Componenti odorosi

Principali sostanze non saponificabili caratteristiche dell'olio di oliva

Squalene	
Tirosole, Idrossitirosole, Acido 4-idrossifenilacetico	

I polifenoli presenti nell'olio di oliva:

- Conferiscono stabilità all'ossidazione (inibitori di reazioni radicaliche)
- Partecipano alle qualità organolettiche (sapore pungente/amaro)
- Vengono perduti nei processi di estrazione con solventi (oli di sansa) o di raffinazione

Composizione sterolica percentuale degli oli vegetali

Sterolo	Girasole	Arachide	Soia	Mais	Oliva	Colza
Colesterolo	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1	0.9
Brassicasterolo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	12.7

Campesterolo	8.3	15.2	21.8	20.2	2.3	27.5
Stigmasterolo	8.1	7.9	21.8	3.8	0.1	0.0
β -Sitosterolo	67.6	62.6	51.0	70.0	88.1	58.9
Δ^7 -Stigmasterolo	10.3	0.0	3.6	0.7	0.1	0.0

La sofisticazione con olio di girasole porta ad alte quantità (8%) di Δ^7 -stigmasterolo. L'olio di colza contiene grandi quantità di uno sterolo caratteristico delle Crucifere (*brassicasterolo*).



Cereali

I cereali sono uno degli alimenti più importanti, dal momento che forniscono il 50% del fabbisogno giornaliero di carboidrati, il 30% delle proteine, e il 50% della vitamina B, oltre a sali minerali e oligoelementi. Nei Paesi meno sviluppati sono la principale fonte di energia, proteine, vitamine e sali minerali.

I cereali vengono coltivati a scopo alimentare da più di 7000 anni. Al giorno d'oggi, quelli più comunemente coltivati sono frumento, riso, mais, orzo, segale e sorgo; di questi, solo il frumento e la segale sono adatti per la panificazione. L'importanza dei cereali nell'alimentazione umana e animale è chiara dal fatto che la loro coltivazione comprende il 60% della terra coltivata nel mondo.

Le varietà di cereali differiscono nelle loro proprietà chimico-fisiche rispetto all'uso finale (preparazione di pane, biscotti, pasta, etc.). La qualità è determinata dalla specie, varietà, stagione e località di raccolto, miscelazione, durata e condizioni di conservazione, contaminazione da polvere, pietre, altri semi, presenza di residui tossici o pesticidi, etc. La qualità deve quindi essere valutata rispetto al tipo, genuinità, stagionatura, adattabilità all'uso richiesto.

La composizione e le proprietà nutrizionali dei cereali sono simili; sono composti principalmente di amidi, fibre grezze, proteine (5-15%), e quantità minori di grassi e polisaccaridi non amidacei.

Il componente principale, ed il più importante, è ovviamente l'amido, a sua volta presente come amilosio (ca. 25% dell'amido totale) e amilopectina (ca. 75%). Nei cereali e nelle loro farine l'amido si presenta sotto forma di granuli dall'aspetto caratteristico.

La *cellulosa* e i *pentosani* (noti anche come lignina) costituiscono invece la parte indigeribile (fibra grezza o dietetica).

Per aggiunta di acqua alla farina di frumento, si ottiene un impasto (*dough*) il quale, dopo lavaggio, lascia come residuo la frazione proteica, nota in genere come *glutine*. Queste proteine vengono classificate in quattro gruppi: *albumine* e *globuline*, solubili in acqua o sale; sono il 15% del totale e costituiscono la frazione non-glutine; *prolammine* (*gliadine*) e *gluteline* (*glutenine*), solubili in etanolo e acidi diluiti, rispettivamente; sono l'85% del totale e costituiscono il glutine.

Le proprietà viscoelastiche (consistenza) dell'impasto per la panificazione, e quindi dei prodotti derivati dalla cottura in forno, sono dovute alla presenza dell'amido, sebbene la creazione delle strutture che consentono la lievitazione dipenda dal contenuto di glutine. Nel caso della segale, che non produce glutine, la panificazione dipende dalla presenza dei pentosani, che hanno la proprietà di rigonfiarsi in acqua.

Qualità nella lavorazione

Una delle proprietà più importanti a livello industriale è legata al comportamento delle farine nel processo di panificazione. Infatti, nella lievitazione l'idratazione del glutine deve dare luogo ad un impasto elastico, estensibile, impermeabile ai gas. Nell'industria moderna, la struttura dell'impasto viene sviluppata tramite il forte apporto di energia meccanica per un breve periodo (contrariamente alla panificazione manuale, molto più lenta). Sfortunatamente, non vi è alcun semplice indicatore biochimico in grado di prevedere la qualità della farina a questo riguardo. Pur tuttavia, la consistenza dell'impasto sembra essere legata ad un alto rapporto glutenine/gliadine e alla presenza di certe subunità della glutenina ad alto peso molecolare. In particolare, l'ossidazione dei gruppi tiolici (-SH) a disolfuro (-S-S-) (che

avviene spontaneamente per ossidazione della farina durante la conservazione) provoca la reticolazione delle catene proteiche, con conseguente aumento del peso molecolare e migliore consistenza dell'impasto.

Qualità microbiologica

I cereali possono essere conservati senza perdita di qualità per 2-3 anni, purché il contenuto di acqua venga ridotto dal valore naturale del 20-24% a non più del 14%. Il basso tenore di umidità è necessario per evitare la proliferazione di microorganismi e per ridurre il metabolismo intrinseco dei semi. I cereali così preparati vengono poi fumigati con AIP o Mg_3P_2 (che vengono idrolizzati a PH_3), HCN, etilene ossido per controllare la proliferazione di microorganismi.

Ciò nonostante, circa il 2% della produzione mondiale di cereali viene danneggiato da microorganismi, che provocano cambiamenti nei grassi (lipolisi), proteine, carboidrati (saccarolisi), minerali e vitamine; l'infestazione da funghi è generalmente accompagnata da un forte aumento nell'acidità.

Il problema principale è però dato dalla potenziale formazione di *micotossine* (aflatossine, ocratossine). Ad esempio, le ocratossine (da *Aspergillus ochraceus*) si formano nei cereali se l'umidità è eccessiva, e lo zearalenone viene prodotto da *Fusarium graminearum*. La grande tossicità di queste sostanze ne rende indispensabile il controllo.

Uno dei metodi per rivelare la contaminazione da muffe è basato sull'analisi del contenuto di *ergosterolo*, il principale componente strutturale della membrana citoplasmatica dei funghi. Anche l'analisi dello spazio di testa si è rivelata un metodo utile per rivelare la presenza di infestazioni fungine.

Infestazione da insetti

Durante la conservazione dei cereali è frequente l'infestazione da parte di insetti, per cui i prodotti relativi (farina e derivati) possono essere contaminati dagli insetti stessi, uova, larve, nonché pelo di roditori, con ovvie implicazioni legate alla cattiva conservazione e la conseguente sporcizia. Per di più alcuni eterotteri, nutrendosi dei chicchi di cereali vi lasciano residui salivari che contengono proteasi. Questi enzimi distruggono la struttura del glutine; le farine così preparate danno impasti molli e appiccicosi, al punto da non essere più adatte alla panificazione.

La rivelazione di questa contaminazione è in primo luogo basata sull'esame visivo, microscopico o radiografico del materiale, potendosi evidenziare la presenza di frammenti degli insetti stessi etc. Questo metodo però è in grado di rivelare solo la presenza di insetti sviluppati, cioè una infestazione in grado avanzato.

Metodi più sensibili sono basati sulla ricerca di materiale derivato dalle cellule degli insetti (chitina) o di roditori e uccelli (cheratina nei peli e nelle penne). È inoltre possibile ricercare i prodotti di escrezione degli insetti, principalmente l'acido urico.



Caffè

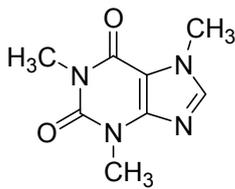
Questa bevanda stimolante, a causa del contenuto di caffeina, fa parte della dieta di quasi tutte le popolazioni. Il caffè deriva dai frutti di piante tropicali del genere *Coffea*. Il caffè in grani viene ottenuto per torrefazione dei semi della pianta, ed è solo dopo questo processo che acquista le sue proprietà organolettiche.

Delle oltre 70 specie solo tre vengono coltivate, e solamente due hanno importanza economica: *Coffea arabica* (75% della produzione mondiale) e *Coffea canephora* o *robusta* (25%). Tra le due, l'*arabica* è la specie più pregiata a causa delle migliori proprietà organolettiche del caffè ottenuto. Per contro, la *robusta* dà un caffè dall'aroma più forte ma meno raffinato, ed è pertanto meno pregiata. La chimica analitica del caffè è, quindi, in massima parte rivolta ad evidenziare la miscelazione di *robusta* nell'*arabica*.

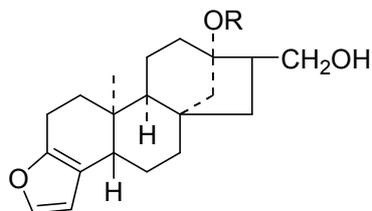
Miscele di caffè

Nel caso dei chicchi non torrefatti, la rivelazione è basata sulla differente dimensione dei chicchi, ma soprattutto sull'alto contenuto di saccarosio in *arabica*, mentre *robusta* contiene maggiormente glucosio e fruttosio.

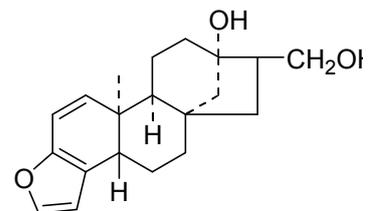
Dopo la torrefazione, le due specie vengono distinte con vari metodi, basati sull'analisi della frazione non saponificabile dei lipidi. I più importanti sono il cafestolo, il 16-O-metilcafestolo, ed il kahweolo. Il kahweolo è presente solo in piccola quantità in *robusta*, ma è soggetto a degradazione in seguito alla torrefazione. Un indice più significativo è il contenuto di 16-O-metilcafestolo, il quale non viene degradato, ed è presente solo nella *robusta*. L'analisi (HPLC) consente di rivelare fino al 2% della specie estranea, persino nel caffè solubile.



Caffeina



Cafestolo (R = H)
16-O-metilcafestolo (R = CH₃)



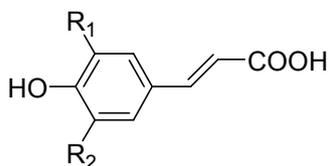
Kahweolo

Le due specie differiscono anche per il contenuto medio di caffeina (0.8-2.5% per *arabica* e fino al 4% per *robusta*), ma questo parametro è molto variabile.

Anche le caratteristiche legate ai componenti aromatici vengono utilizzate per la distinzione. A tale riguardo, viene applicata l'analisi dello spazio di testa; le due specie differiscono grandemente sotto molti aspetti. Ricordiamo che l'aroma del caffè non è stabile; alcuni componenti importanti, come il metantiolo (CH₃SH) e il 2,3-pentandione (CH₃-C(O)-C(O)-CH₂CH₃) sono molto volatili e vengono rapidamente perduti (soprattutto nel caso del caffè macinato); la loro concentrazione è pertanto un indice di freschezza.

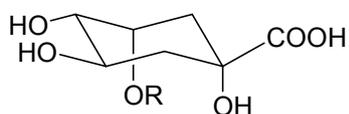
Origine geografica

La produzione del caffè è regolata da norme internazionali che assegnano quote di produzione ai vari Paesi produttori. È pertanto possibile avere truffe legate al contrabbando di caffè di origine geografica diversa verso altre regioni, la cui origine geografica risulta pertanto falsamente descritta. È quindi desiderabile possedere indicatori affidabili dell'origine geografica. A questo riguardo, la composizione in *acidi clorogenici* (acidi idrossicinnamici) risulta indicativa.

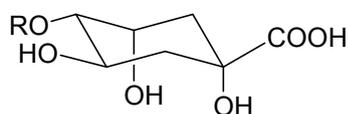


$R_1, R_2 = H, OH, OCH_3$

Struttura di alcuni acidi clorogenici. Acido *p*-cumarico ($R_1 = R_2 = H$); acido ferulico ($R_1 = H, R_2 = OCH_3$); acido caffeico ($R_1 = H, R_2 = OH$); acido sinapico ($R_1 = R_2 = OCH_3$).



Acido 5-caffeoilchinico



Acido 4-caffeoilchinico

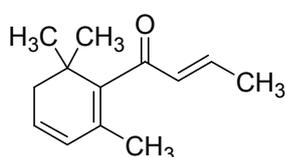


Miele

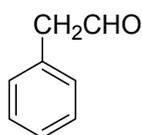


Il miele è una sostanza prodotta dalle api dal nettare dei fiori o da secrezioni zuccherine di insetti; viene usato come dolcificante fin dall'antichità. Viene usato come ingrediente in centinaia di alimenti, come i corn flakes. In termini commerciali, la presenza del miele spesso denota nella pubblicità alta qualità e genuinità non associate ad altri dolcificanti.

Il miele è essenzialmente una soluzione molto concentrata (umidità 16%) di zucchero invertito (69% glucosio + fruttosio), ma contiene anche una varietà di altri carboidrati, principalmente disaccaridi (saccarosio: 1%; maltosio: 7%), enzimi, amminoacidi (principalmente prolina prodotta dalle api), acidi organici, sali minerali (Mn, P, B), sostanze aromatiche (β -damascenone, fenilacetaldeide), pigmenti, cere, polline etc.



β -Damascenone



Fenilacetaldeide

Il miele normalmente contiene una fase cristallina ed una sciropposa, il cui rapporto (e quindi la consistenza) dipende dalla composizione zuccherina e dal contenuto di acqua. La cristallizzazione, cioè la separazione di cristalli di glucosio, è indesiderabile. La probabilità di cristallizzazione è maggiore se il contenuto di glucosio e saccarosio è più alto, o quando è elevato il rapporto glucosio/acqua. Per contro, la cristallizzazione è meno probabile quando il contenuto di polisaccaridi è elevato. In ogni caso, le dimensioni dei cristalli debbono essere le più piccole possibili, per evitare agglomerazione che rende necessario il riscaldamento del miele per poterlo utilizzare nella produzione dolciaria.

Qualità del miele

La qualità del miele viene valutata rispetto all'adulterazione, alla differenziazione dal miele prodotto da api nutrite con zucchero, e all'identificazione dell'origine botanica e geografica. Tutte queste valutazioni sono di notevole importanza, a causa della disponibilità limitata e del notevole prezzo del miele genuino.

Adulterazione del miele

L'adulterazione con zucchero invertito (miscela glucosio-fruttosio da idrolisi del saccarosio) è un problema di vecchia data. L'aggiunta di moderate quantità di zucchero invertito fa restare i livelli di glucosio e fruttosio entro i limiti normali per il miele. Questa frode può essere rivelata sfruttando il fatto che nella produzione dello zucchero invertito si forma anche 5-idrossimetilfurfurale, che viene analizzato per via spettrofotometrica. Nonostante il saggio abbia molte interferenze, un tenore di 5-idrossimetilfurfurale superiore a 50 mg/100 g viene considerato prova di questa adulterazione.

Analogamente, l'adulterazione con sciroppo di mais o di destrosio (*corn syrup*, *dextrose syrup*; prodotti dell'idrolisi dell'amido con acidi e/o enzimi) viene facilmente svelata dal basso rapporto fruttosio:destrosio.

Di recente, questa adulterazione è diventata molto più difficile da evidenziare, a causa della disponibilità commerciale di sciroppo di mais ad alto tenore di fruttosio (*high fructose corn syrup*, HFCS; prodotto per isomerizzazione enzimatica del glucosio). La composizione dell'HFCS rassomiglia fortemente a quella del miele, e può essere purificato accuratamente fino ad eliminare la maggior parte delle sostanze che ne rivelerebbero la presenza. Sono stati provati e scartati numerosissimi metodi analitici; gli unici metodi che sembrano funzionare sono: (a) un metodo TLC che rivela la presenza di oligosaccaridi e maltodestrine nell'HFCS; (b) i metodi isotopici basati sul rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (→ metodi isotopici).

Miele da api nutrite con zucchero

Questa adulterazione può essere dimostrata tramite l'analisi del contenuto proteico: il miele da api nutrite con saccarosio ha un profilo proteico più semplice, non contiene prolina, e possiede una minore conducibilità elettrica.

Origine botanica e geografica

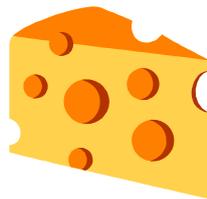
L'origine botanica può essere determinata dall'analisi del polline, oppure da una complessa valutazione del rapporto tra i vari zuccheri. Forse il metodo più potente è però l'analisi HPLC degli esteri fenolici (ad es. acido 2- e 4-idrossibenzoico, vanillico, siringico, *p*-metilcumarico, ferulico, etc.). Invece, il contenuto di flavonoidi è stato proposto come indice dell'origine geografica.

Contaminanti del miele

A parte la presenza di certi materiali (residui vegetali, parti del corpo delle api, e acari), è nota la possibile contaminazione da batteri aerobici, la cui presenza è minima nel caso del miele monoflorale (che viene estratto immediatamente dopo la fioritura). È nota anche la contaminazione da lieviti (*Saccharomyces*) e muffe (*Aspergillus*), che hanno la capacità di ridurre il glucosio a, tra l'altro, glicerolo. Pertanto, la ricerca del glicerolo può essere utilizzata come indicatore.

Ricordiamo infine la possibile contaminazione da pesticidi e acaricidi.

Latte e derivati



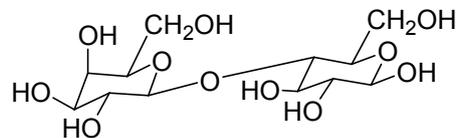
Il latte è il liquido secreto dalle ghiandole mammarie della femmina dei mammiferi; contiene quasi tutte le sostanze nutritive necessarie per il sostentamento. Sebbene l'uomo abbia usato fin dall'antichità il latte di capra, pecora e vacca come alimento, al giorno d'oggi il termine "latte" è sinonimo di "latte vaccino".

Il tipico aspetto bianco opaco del latte deriva dall'assorbimento e diffusione della luce da parte dei globuli di grasso e micelle proteiche (per questo motivo, anche il latte scremato mantiene il colore bianco). Il colore giallo pallido che a volte si osserva è dovuto alla presenza di caroteni ingeriti durante la pastura. Il grasso del latte si trova sotto forma di goccioline o globuli circondati da una membrana ed emulsionati nel *siero*. Questi globuli col tempo si separano dal siero, a meno che il latte non venga omogeneizzato (operazione in cui il diametro dei globuli viene fatto diminuire da 10 μm a $< 1 \mu\text{m}$).

A parte un 60-80% di acqua, il siero è costituito da varie sostanze (proteine, carboidrati, sali minerali); la parte proteica è costituita principalmente da sali di calcio delle caseine.

Le proteine del latte sono una miscela complessa, riconducibile alle proteine chiamate *caseina* (α -, β -, γ -caseina; è la più abbondante), *lattoalbumina* e *lattoglobulina*. Queste ultime possono essere differenziate geneticamente, e costituiscono la base per la determinazione della specie di origine (vedi oltre).

Lo zucchero principale del latte è, ovviamente, il *lattosio* (4-6% del totale), un disaccaride (O- β -D-galattopiranosil-(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosio) il cui sapore dolce è notevolmente minore del fruttosio o del saccarosio.



Il grasso del latte è costituito principalmente da triacilgliceroli (95-96%) e diacilgliceroli (1-2%), più steroli, fosfolipidi, acidi grassi liberi. La caratteristica della loro composizione risiede nella percentuale relativamente alta di acidi grassi a catena corta ($< C_{14}$), soprattutto il butirrico (C_4 , 3%), caproico (C_6 , 2%) e miristico (C_{14} , 9%).

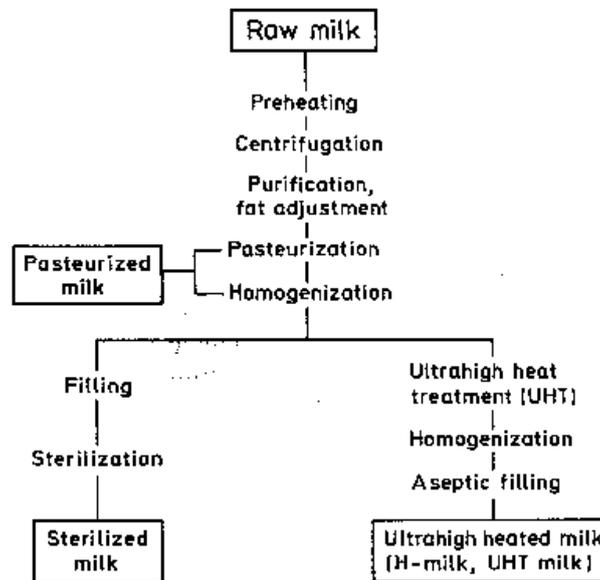
Come accennato prima, il grasso è contenuto in globuli la cui membrana è proteica, che tra l'altro protegge i lipidi dall'azione delle lipasi presenti nel latte. Durante l'omogeneizzazione queste membrane vengono distrutte; pertanto, per evitare una degradazione immediata, le lipasi debbono essere inattivate per pastorizzazione *prima* dell'omogeneizzazione.

Il latte non viene quasi mai commercializzato come tale, ma sottoposto a vari trattamenti termici.

- *Pastorizzazione*: riscaldamento a 85 °C per 2-3 s (oppure 62-65 °C per 30 minuti)
- *Trattamento Ultra High Temperature (UHT)*: 136 °C per 5-8 s, oppure per iniezione di vapore a 140 °C per 2-4 s e successivo confezionamento asettico

In seguito al trattamento termico, si suppone che tutti i microorganismi vengano uccisi. Oltre a questo, avvengono una serie di mutamenti nelle proteine (denaturazione) e, soprattutto, la reazione di Maillard. Nel caso del latte, quando questo viene sottoposto a sterilizzazione, la reazione di Maillard tra lattosio e gruppi amminici porta ad imbrunimento, formazione di maltolo, 5-idrossimetilfurfurale, 4-idrossi-2,5-dimetil-3(2H)-furanone (\rightarrow sostanze aromatiche). Assieme ad altre sostanze (solfuri, chetoni) queste sono responsabili del

caratteristico sapore di "cotto". Per questi motivi sono stati sviluppati dei processi meno aggressivi, come il *Processo Bactotherm*: combinazione di sterilizzazione centrifuga a 65-70 °C e trattamento UHT del sedimento (2-3% del latte totale), seguito dalla ricombinazione; dato che solo una piccola parte del latte viene sottoposta al trattamento termico, il gusto è migliore.



Trattamento del latte.

da: H.-D. Belitz, W. Grosch, *Food Chemistry*, Springer, Berlin, 1999.

Qualità del latte

La qualità del latte e dei suoi derivati comprende una grande varietà di caratteristiche:

- Assenza di sporcizia, antibiotici, agenti patogeni, residui di detersivi
- Certificazione dell'igiene durante la produzione
- Controllo della diluizione con acqua, rimozione del grasso, possibile aggiunta di adulteranti

L'adulterazione del latte implica l'aggiunta di qualsiasi sostanza, o la rimozione di qualunque componente. Le forme di adulterazione più banali (aggiunta di acqua, scrematura, etc.) sono facilmente riconosciute sulla base di semplici procedure, come la misura di densità e contenuto di grassi. Analogamente, adulterazioni accidentali in conseguenza di lavorazioni antiigieniche portano alla presenza di sporcizia, residui di detersivi, peli o letame, che vengono facilmente rivelati da un semplice esame visivo e organolettico.

Ciò nonostante, nel caso del latte la qualità batteriologica è di gran lunga l'aspetto di maggior interesse, mentre per il burro e i formaggi il parametro più importante è organolettico.

Qualità microbiologica dei latticini

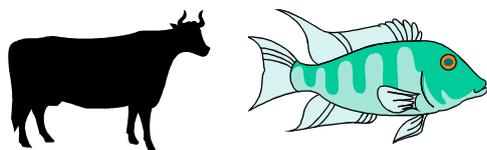
Come già accennato, il grande interesse per il controllo batteriologico dei latticini deriva dal fatto che i batteri nel latte provocano sia deterioramento che malattie. Dal punto di vista della salute pubblica, pertanto, l'importanza di tali controlli è stata ben presto riconosciuta, e ormai è entrata nella prassi standard. In effetti, l'eradicazione della tubercolosi bovina e della brucellosi, unita alla pratica ormai diffusa della pastorizzazione, fa sì che l'interesse per l'esame batteriologico non sia più rivolto tanto all'aspetto sanitario, quanto al controllo della

cura con cui il latte viene prodotto e trasformato. La catena produttiva è tipicamente sottoposta al protocollo HACCP.

Una prima valutazione, ovviamente, consiste nel conteggio delle colonie. Una contaminazione frequente è quella da *Escherichia coli* e *Campylobacter jejuni*, che può avvenire per ricontaminazione del latte pastorizzato, e sembrano essere responsabili delle occasionali comparse improvvise di salmonellosi ed enterite.

Inoltre, durante l'intera catena produttiva il latte viene mantenuto a basse temperature, cosa che può favorire la crescita di batteri psicrofili (in grado di crescere anche a circa 7 °C). Questi batteri sono lipolitici e proteolitici, quindi in grado di produrre variazioni nel gusto ed altri difetti. In effetti, il deperimento del latte pastorizzato è generalmente dovuto alla comparsa di psicrofili; dato che questi vengono distrutti dalla pastorizzazione, la loro presenza indica l'avvenuta ricontaminazione.

Carne e pesce



Vi sono indicazioni certe del fatto che la carne di animali selvatici e domestici abbia giocato un ruolo importante nell'alimentazione umana fin dai tempi più antichi. In senso stretto, il termine "carne" indica il muscolo scheletrico degli animali a sangue caldo, ma

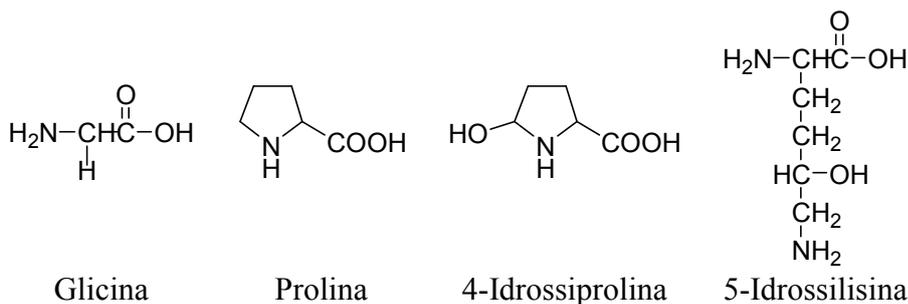
vengono utilizzate anche altre parti, come il tessuto adiposo, alcuni organi interni e il sangue. Pertanto, la definizione del termine può variare secondo l'utilizzo. Ai fini legislativi, per esempio, il termine comprende tutte le parti degli animali a sangue caldo, in forma fresca o lavorata, adatte al consumo umano, mentre in termini colloquiali si intende generalmente il muscolo, con quantità variabili di grasso aderente.

Le carni comunemente in commercio sono quelle bovina, suina, ovina e il pollame. La tendenza odierna è quella di restringere il commercio a pochi ceppi selezionati allo scopo. Il punto è delicato per le popolazioni che si astengono, per motivi religiosi o di altro genere, da certe carni, come le suine, oppure relativamente a certi divieti, come quello di commercializzare la carne equina e di canguro in Australia.

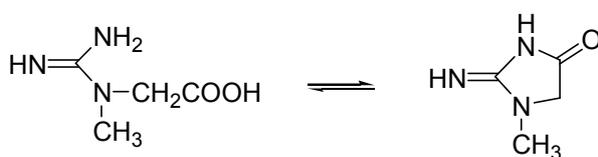
Per quanto riguarda il pesce, ricordiamo che il termine comprende anche specie (molluschi, crostacei) che non appartengono ai Pesci, ma che vengono comunque pescate e lavorate dalla stessa industria.

Carne

Il muscolo privato del grasso aderente contiene, in media, 76% di acqua, 21.5% di sostanze azotate, 1.5% di lipidi e 1% di sali minerali, nonché piccole quantità (< 0.2%) di carboidrati. In gran parte, quindi, la carne è costituita da proteine (in prevalenza miosina e actina, 65-70% del totale proteico). Fra le altre proteine, si trovano quelle del tessuto connettivo (collagene). Una caratteristica del collagene è l'alto tenore in glicina, prolina, 4-idrossiprolina e 5-idrossilisina. Pertanto, la presenza di questi amminoacidi (soprattutto la 4-idrossiprolina) è indicazione della presenza di materiale estraneo (e poco pregiato) nella carne.



Un costituente non proteico del tessuto muscolare è la coppia di derivati guanidinici *creatina/creatinina*. La loro presenza o concentrazione può essere utilizzata per rivelare la presenza di estratti di carne negli alimenti.



Il colore rosso è dovuto al pigmento *mioglobina* (Mb), consistente in una proteina (globina) ed un pigmento (eme) come nell'emoglobina (Fe^{2+} -protoporfirina). (Tuttavia, il colore reale della carne è influenzato anche dalla diffusione della luce sulla superficie). La Mb è color porpora, mentre il complesso covalente tra Fe^{2+} -Mb e l'ossigeno (ossimioglobina, MbO_2) è color rosso vivo. Invece, il prodotto di ossidazione a Fe^{3+} (metmioglobina, MMb^+) è di color bruno. Il rapporto tra questi tre pigmenti determina il colore della carne, e ha un impatto notevole sull'aspetto e quindi sulla sua commerciabilità. MbO_2 è il pigmento che conferisce alla carne il tipico colore rosso considerato di qualità, ma è stabile solo a pressioni parziali di ossigeno relativamente elevate; invece, la formazione di MMb^+ è responsabile dell'imbrunimento, ed è quindi indesiderabile. MbO_2 (e quindi il colore rosso) può essere stabilizzata in presenza di leganti π -acidi (NO , CO , CN^-), in grado di legarsi stabilmente dando luogo a complessi con colore simile. Pertanto, ad esempio, la lavorazione può venire effettuata in atmosfera modificata (aria + CO), oppure trattando la carne con nitriti. Lo ione nitrito inizialmente ossida Mb a MMb^+ con formazione di ossido nitrico (NO) il quale forma complessi rosso brillante sia con Mb che con MMb^+ .

Qualità della carne

Dato il prezzo elevato, l'adulterazione della carne con carni di minor pregio è in aumento, soprattutto per i prodotti lavorati contenenti carne sminuzzata (hamburger, salsicce, etc.). Inoltre, dato che in molti Paesi è consentita l'aggiunta di proteine di soia, è necessario possedere metodi in grado di rivelarne la presenza ed il contenuto.

La qualità gastronomica (e quindi il prezzo) delle carni varia ampiamente in seguito ad età, sesso, provenienza, alimentazione, pratiche di allevamento, macellazione, conservazione, etc. e viene, in definitiva, valutata solo sulla base delle proprietà organolettiche. Questo rende conveniente l'aggiunta fraudolenta di specie meno pregiate (ad es. nel caso della selvaggina). Inoltre, sono intervenuti cambiamenti radicali nella pratica dell'allevamento, come l'uso di ormoni, antibiotici, etc. La crescente consapevolezza dei consumatori in merito alla possibilità che questi agenti possano essere nocivi fa sì che il loro uso sia regolamentato per legge.

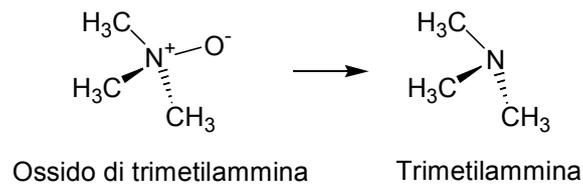
Pesce

La composizione del pesce non è sostanzialmente diversa da quella del muscolo dei mammiferi (sebbene il contenuto di grasso nel pesce sia ampiamente variabile con la specie). Il colore del muscolo è generalmente più tenue che nei mammiferi, e comunque è soggetto a forte degradazione. Inoltre, il contenuto di tessuto connettivo è minore nel pesce (per cui il pesce è più tenero). Il valore biologico dei grassi del pesce è molto elevato, in ragione del forte contenuto in acidi grassi poliinsaturi (PUFA) con 5 o 6 doppi legami ($\text{C}_{20:5}$, $\text{C}_{22:6}$).

Indicatori di igiene e freschezza del pesce

Vi sono diversi fattori che concorrono a rendere il pesce estremamente deperibile. In primo luogo, la pelle dei pesci contiene numerose spore di batteri psicrofili, in grado di crescere anche sotto i -10°C . Questi batteri, assieme a quelli presenti nell'intestino, sono responsabili del veloce deterioramento.

Una caratteristica del pesce di mare è la presenza di trimetilammina ossido [$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{O}^-$; 40-120 mg/kg], che svolge la funzione di regolazione della pressione osmotica. Dopo la morte, la degradazione batterica dà luogo alla formazione di trimetilammina, responsabile del caratteristico odore "di pesce". I pesci d'acqua dolce ne hanno un contenuto molto inferiore.



Un'altra caratteristica indesiderabile è il notevole contenuto di urea nei muscoli (particolarmente degli Elasmobranchi), che viene rapidamente decomposta ad ammoniaca dalle ureasi batteriche durante la conservazione.

Inoltre, il grasso dei pesci è povero di tocoferoli, per cui è facilmente soggetto a degradazione ossidativa a carico dei PUFA. L'accertamento della qualità del pesce in modo rapido e affidabile è quindi un problema molto sentito nell'industria.

Nei pesci e molluschi si formano anche ammine, soprattutto la trimetilammina (responsabile del tipico odore del pesce guasto), che nei pesci marini deriva direttamente dalla degradazione della trimetilammina ossido.

La degradazione dei grassi porta alla formazione di acidi grassi liberi e dei loro prodotti di ossidazione (perossidi, idrocarburi). In alcuni pesci, ad es. le sardine, il deterioramento provoca la comparsa di *chemiluminescenza*.

Contaminazione chimica

La contaminazione di origine chimica nelle carni si riferisce alla presenza di idrocarburi, composti organici clorurati e metalli pesanti.

La contaminazione da idrocarburi è importante per il pesce, che ne assorbe da sedimenti marini contaminati, dal cibo o dall'acqua. Analogamente, la presenza di composti organici clorurati tossici, come esaclorobenzene, DDT, bifenili policlorurati (PCB), dibenzo-*p*-diossina (TCDD) nei sedimenti marini inquinati fa sì che questi entrino nella catena alimentare di pesci e molluschi che si cibano dei sedimenti.

Anche la contaminazione da metalli pesanti riguarda principalmente il pesce. Molti organismi marini commestibili sono in grado di accumulare forti concentrazioni di metalli dalle acque. Così, ad es., le ostriche possono contenere quantità di zinco, cadmio o rame 10000 volte superiori a quella delle acque da cui provengono. Ricordiamo infine che il mercurio viene notoriamente accumulato nel pesce, se presente sotto forma di composti mercurio-organici come il dimetilmercurio.

Additivi e adulteranti

Fra gli additivi di uso più frequente, troviamo nitrati e nitriti (KNO_3 , KNO_2 , o sali sodici). Queste sostanze hanno una duplice azione, conservante e di mantenimento del colore rosato. L'azione viene svolta dal nitrito, a cui il nitrato deve essere ridotto. L'effetto di evitare l'imbrunimento della carne è basato sulla formazione di nitroso derivati dell'emoglobina e mioglobina, come già visto. Tuttavia, i nitriti sono implicati nella formazione di nitrosammine cancerogene).

L'adulterazione della carne riguarda principalmente gli alimenti lavorati, come i salumi. Questi possono venire adulterati con farinacei (amido, pane, riso) e acqua fino a raggiungere la consistenza voluta. Spesso, ma non sempre, questa adulterazione può essere rivelata con i metodi tradizionali, dato che la composizione viene alterata in maniera sostanziale. In alternativa, si può determinare il contenuto di creatinina; tuttavia, la convenienza economica di questa adulterazione fa sì che la creatinina sintetica venga spesso addizionata al prodotto

fino a raggiungere il tenore prescritto dalla legge. Questa adulterazione può essere rivelata solo attraverso l'analisi isotopica del contenuto di ^{14}C .

Infine, è ben nota l'aggiunta di proteine non animali o non carnee ad alimenti carnei, ad es. farine di soia, uova, proteine del latte e plasma sanguigno. Tali aggiunte non pregiudicano le qualità nutrizionali e organolettiche, ma debbono essere controllate dato che possono portare ad una sostituzione delle costose proteine animali con proteine più economiche. Il controllo è basato, tra l'altro, sull'esame microscopico e sulla valutazione dei livelli di glucosammina; livelli elevati di glucosammina sono indicativi della presenza di questi adulteranti.

Uova

Le uova vengono utilizzate nell'alimentazione umana fin dall'antichità. Al giorno d'oggi, il termine "uova" indica, in maniera pressoché esclusiva, le uova di gallina. Le uova sono un alimento molto ricco di proteine e di facile digeribilità. A parte queste proprietà nutrizionali, le uova sono ampiamente usate nell'industria alimentare in virtù di alcune proprietà, cioè: coagulazione in seguito al riscaldamento (capacità di agire da agente legante); formazione di schiume per sbattitura (nei prodotti lievitati); proprietà emulsionanti (maionese, salse) e coloranti.

Qualità delle uova

Uno dei parametri più importanti da controllare è la presenza e le dimensioni di rotture del guscio, che, tra l'altro, espongono l'uovo a facile contaminazione batterica. A questo scopo le uova vengono esaminate in controluce (*candling*), anche in modo automatizzato utilizzando telecamere. Questo sistema non evidenzia però le rotture più minute; queste ultime vengono evidenziate applicando una soluzione amido-iodurata, che penetra nella membrana sotto la frattura e la colora di blu, facilitando così la rivelazione. Un sistema ancor più sofisticato richiede la scansione con un fascio laser a stretta focalizzazione; la luce che penetra nell'uovo viene diffusa all'interno, aumentandone così la luminosità in controluce. Questo sistema consente di rivelare fratture di dimensioni superiori a 50 μm .

Un indice di qualità delle uova, adottato anche legalmente, è dato dall'altezza (o volume) della camera d'aria presente al polo più arrotondato. Durante la conservazione, infatti, si ha perdita di peso ed aumento di volume della camera d'aria.

Riguardo alla qualità microbiologica, occorre ricordare che è frequente la contaminazione batterica attraverso i pori del guscio. Questa contaminazione può avvenire a causa del personale addetto, acque di lavaggio o di condensa. La presenza di batteri Gram-negativi (Enterobatteri) può essere facilmente rivelata tramite il test LAL. La degradazione delle uova è, però, in gran parte dovuta a batteri del genere *Pseudomonas*, che (a differenza della maggior parte degli altri microorganismi) hanno la capacità di penetrare rapidamente attraverso il guscio intatto. In seguito alla contaminazione, viene generalmente prodotto nell'albume un pigmento (pioverdina) che può essere rivelato sfruttando la sua fluorescenza sotto illuminazione con luce UV.

Adulterazione delle uova

L'unica frode importante riguarda la messa in commercio di scarti di incubatrice, cioè di uova fecondate non sviluppate, che è proibita in molti Paesi. Il metodo attualmente migliore per evidenziare la frode è la ricerca dell'acido β -idrossibutirrico, molto scarso nelle uova appena deposte (0.4-0.6 mg/100 g) ma molto più abbondante (16 mg/100 g) negli scarti di incubatrice. L'analisi viene effettuata per estrazione dal materiale e GC.

Indicatori del processo di lavorazione

Le materie prime usate nella produzione dei generi alimentari subiscono vari processi di manipolazione, trasporto, stoccaggio, conservazione a breve termine, etc. Questa storia di lavorazione risulta cruciale nel determinarne le qualità finali, soprattutto dal punto di vista della "genuinità". Risulta quindi importante comprendere i cambiamenti che avvengono durante queste manipolazioni:

- Lo stoccaggio è avvenuto a temperatura ambiente o in *congelamento*?
- Sono stati applicati *processi termici*, come la *pastorizzazione* o la *sterilizzazione*?
- L'alimento è stato sottoposto a *irradiazione* o *fumigazione*?

Trattamento termico

È una delle tecniche più comuni usate nell'industria e nella pratica culinaria, sia per la conservazione dei cibi sia per renderli accettabili per il consumo. Il suo scopo primario è quello di inattivare i microrganismi responsabili del deperimento, in modo da ottenere un alimento sterile, di accettabile durata di conservazione (shelf life) e, per quanto possibile, mantenendone le qualità.

Sterilizzazione

La sterilizzazione è una fase molto importante e delicata nella preparazione di alimenti a base di carne e pollame. L'efficacia di questo trattamento può essere analizzata controllando lo sviluppo di microrganismi (*Bacillus* sp., *Clostridia* sp.). Tuttavia, questo metodo richiede un esame di lunga durata (2-10 giorni), il che lo rende inadatto al controllo di processi in continuo.

Un metodo alternativo è basato sull'attività di alcuni enzimi, che può essere messa in relazione alla presenza di microrganismi. Ad esempio, l'attività dell'enzima *fosfatasi* (determinata usando il sodio *p*-nitrofenil fosfato come substrato) può essere messa in relazione alla quantità di forme microbiche vegetative sopravvissute alla sterilizzazione. Questo saggio viene utilizzato, ad esempio, per verificare la corretta pastorizzazione del latte (o la sua successiva contaminazione).

Il trattamento termico del latte sta alla base di molte delle caratteristiche del prodotto finale. Un sovrariscaldamento provoca perdite di valore nutritivo, nonché la comparsa del sapore "cotto" caratteristico del latte UHT. L'analisi del trattamento subito è basata sulla determinazione del grado di denaturazione delle proteine del siero. Nelle condizioni di "high temperature short time" (HTST: 73 °C, 15 s) si ha una denaturazione della α -lattalbumina (20%), β -lattoglobulina (25%) e albumina del siero bovino (39%), mentre nelle condizioni UHT (135 °C, 6 s) le percentuali di denaturazione sono, rispettivamente, del 46%, 89%, e 100%.

Alimenti freschi e scongelati

La capacità di distinguere tra questi tipi di lavorazione è considerata molto importante nel caso della carne, del pesce e delle verdure. Il processo di congelamento e scongelamento dei tessuti animali porta alla rottura degli organelli cellulari come mitocondri e lisosomi, provocando il rilascio di enzimi in essi contenuti (citocromo C ossidasi, glutammato-aspartato-amminotrasferasi, succinato-deidrogenasi, aril-solfatasi, β -glucuronidasi, fosfatasi, proteinasi, α -glucosidasi, β -N-acetilglucosamminidasi). L'aumento dell'attività enzimatica nei

tessuti può quindi essere messa in relazione al processo di scongelamento. Tuttavia, queste analisi richiedono tecniche specifiche e di lunga esecuzione. Recentemente, è stato dimostrato che il saggio basato sull'enzima HADH (β -idrossiacil-CoA-deidrogenasi) con un metodo colorimetrico riesce a distinguere tra pesci, gamberi e rane freschi o congelati.

Analoghi test, basati sulla β -N-acetilglucosamminidasi sono disponibili per l'esame del pesce con rivelazione a fluorescenza, e possono essere eseguiti semplicemente tramite cartine indicatrici.

Irradiazione degli alimenti

L'irradiazione consiste nell'esporre il materiale a radiazioni ionizzanti (elettroni o raggi γ), allo scopo di

- Inibire il germogliamento
- Ritardare la maturazione della frutta
- Disinfestare da insetti
- Prolungare la durata di conservazione

L'unità di misura della *dose assorbita* è il Gray (Gy; $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1} = 1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$), ma è spesso usata l'unità rad ($1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$).

Secondo la FAO/WHO, l'irradiazione con dosi fino a 10 kGy (= 1 Mrad) non provoca alcun rischio tossicologico. Tuttavia, la preoccupazione espressa dai consumatori ha reso indispensabile lo sviluppo di metodi tesi ad individuare, ad esempio, un possibile sovradosaggio.

Una difficoltà intrinseca a questo problema sta nel fatto che i cambiamenti provocati negli alimenti irradiati sono scarsi e spesso identici a quelli indotti da altri trattamenti, come quello termico.

Sono stati comunque sviluppati metodi che danno un'indicazione preliminare dell'avvenuta irradiazione, che può poi essere confermata. Questi sono basati sui danni provocati dalle radiazioni ionizzanti in genere, come danni al DNA, cambiamenti nel pigmento della frutta e nei componenti volatili delle verdure, e variazioni nella flora batterica.

Test basati sulle variazioni nella flora batterica

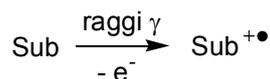
Quest'ultimo metodo è ovviamente basato sul fatto che l'irradiazione viene usata proprio per combattere o eliminare i microorganismi, e pertanto le variazioni nella popolazione microbica possono indicare l'avvenuta irradiazione.

Ad esempio, l'irradiazione del pesce con dosi fino a 5 kGy distrugge completamente *Pseudomonas* sp., mentre *Moraxella* sp. sembra resistere fino a oltre 5 kGy. Anche questo metodo risente della lunga durata di esecuzione.

Un metodo molto più semplice e rapido consiste nel misurare il livello di *acidi volatili* e di *azoto basico volatile* prodotti dai batteri (come *Aeromonas hydrophila*) deliberatamente introdotti nell'alimento da esaminare. Il metodo è basato sull'osservazione che l'irradiazione non influenza la crescita di batteri sul materiale irradiato, ma la produzione di queste sostanze volatili viene abbattuta del 40-50% nel materiale irradiato.

Test basati sulla presenza di sostanze derivanti dalla radiolisi

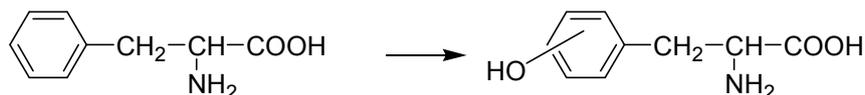
L'irradiazione provoca la formazione di radicali liberi (*radiolisi*); generalmente il processo primario è lo strappo di un elettrone da un substrato neutro, con formazione di un radicale catione.



In soluzione acquosa tipicamente si forma il radicale ossidrile (OH^\bullet), una specie estremamente reattiva.



Pertanto, l'irradiazione degli amminoacidi proteici provoca la formazione di prodotti che si possono considerare derivati dall'azione di radicali ossidrile prodotti dalla radiolisi: così, la fenilalanina (proteine che ne contengono) dà origine a prodotti ossidrilati quali *o*-, *m*- e *p*-tirosina.



Il saggio prevede la preventiva rimozione della tirosina libera naturalmente presente nel materiale, e sua successiva idrolisi per liberare la tirosina formata per irradiazione, che viene poi rivelata tramite HPLC. L'attendibilità di questo saggio è però diminuita dal fatto che la *o*-tirosoina si ritrova anche nella carne non irradiata, e si può formare anche per *fotolisi* (reazione chimica susseguente all'irradiazione con radiazioni non ionizzanti, quali l'UV).

Quindi, è probabile che l'avvenuta irradiazione non possa essere rivelata da un solo saggio, ma piuttosto da un "profilo" complesso, che tenga conto dei risultati provenienti da varie metodiche.

L'irradiazione dei lipidi provoca cambiamenti trascurabili nel profilo di composizione in acidi grassi, esteri e triacilgliceroli. Per contro, l'irradiazione dei fosfolipidi in sospensione acquosa porta alla formazione di vari prodotti, che però si riscontrano anche nei lipidi non irradiati. Invece, la presenza di idrocarburi può essere messa in relazione con la radiolisi: infatti la radiolisi degli acidi grassi comporta la formazione di idrocarburi con un atomo di carbonio in meno, oppure con due atomi di carbonio in meno ed un doppio legame in più rispetto all'acido grasso di partenza. Se consideriamo, ad esempio, un lipide contenente un residuo derivante dall'acido stearico (C_{18}), la radiolisi porterà alla formazione del relativo radicale catione, da cui si possono formare: (a) l'eptadecano e l'1-eptadecene (C_{17}) per rottura del legame C-C estereo e successiva disproporzione del radicale alchilico così formato; oppure (b) l'1-esadecene (C_{16}) per riarrangiamento.

È di particolare importanza il fatto che gli idrocarburi formati per radiolisi non sono presenti negli alimenti non irradiati.

L'esposizione del DNA alle radiazioni ionizzanti dà luogo a rotture di singolo e doppio filamento, lesioni nelle basi puriniche e pirimidiniche, rottura nella catena zuccherina, e a reticolazione DNA-DNA e DNA-proteine. Il glicole timinico (5,6-diidrossidiidrotimina) è uno dei prodotti principali del danno alle basi del DNA, e la sua presenza potrebbe essere utilizzata a scopi analitici. Il problema principale è legato al fatto che simili cambiamenti possono essere indotti da altri trattamenti (come il congelamento), per cui queste prove non hanno molto significato se non in presenza di materiale di controllo.

Infine, ricordiamo che la radiolisi dà come prodotto primario vari radicali liberi, che in linea di principio potrebbero essere presi come indicatori dell'irradiazione. Tuttavia, come appena visto, la maggior parte di questi radicali ha vita troppo breve per poter essere rivelato come tale (ed infatti vengono ricercati i prodotti di queste reazioni). Una eccezione è però costituita dagli alimenti con un contenuto di acqua relativamente basso, come le ossa, la frutta secca, le conchiglie, i gusci d'uovo e le spezie. In tali casi, i radicali vengono intrappolati nel reticolo

cristallino e possono essere rivelati tramite la spettroscopia EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*). La tecnica è principalmente applicata alle ossa; sebbene il campo di applicazione sia limitato, è importante perché il tipo di spettro EPR che si ottiene è caratteristico degli alimenti irradiati, e non si riscontra nei materiali non irradiati, comunque trattati.