



I residui della produzione olearia stato della ricerca

Maurizio Servili, Esposito Sonia, Taticchi Agnese, Urbani Stefania, Veneziani Gian Luca, Selvaggini Roberto.

Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari ed Ambientali Sezione di Tecnologie e Biotecnologie degli Alimenti

Università degli Studi di Perugia Via San Costanzo, s.n.c. 06126 - Perugia – Italy

Tel. +390755857942 ; Fax +390755857916

e-mail maurizio.servili@unipg.it

Credo che nell'affrontare le problematiche relative alla filiera olivicolo-olearia dobbiamo porci delle domande di fondo alle quali dare delle risposte a medio e a lungo termine. Il primo aspetto che andrebbe definito è il seguente cioè cosa possiamo ottenere dal frutto dell'oliva. Al momento la risposta a tale domanda è una sola olio vergine o extravergine ottenuto per estrazione meccanica dal frutto ed avente come risultato del processo la produzione di sottoprodotti quali le acque di vegetazione e le sanse vergini; sottoprodotti questi che presentano un costo per il settore ed in alcuni casi possono anche rappresentare un problema a livello di impatto ambientale. Alla luce di queste problematiche ci potremmo porre altre domande come ad esempio perché continuare a fare olivicoltura e che cosa contiene di particolare questo frutto utilizzato da millenni dall'uomo, che lo rende quasi insostituibile in una dieta alimentare di tipo mediterraneo e non solo. La risposta è da ricercare nella composizione particolare del suo olio ricco di acidi grassi monoinsaturi, squalene e vitamine liposolubili, e particolarmente legata al suo contenuto in sostanze fenoliche bioattive presenti in forma esclusiva nel frutto dell'oliva (1,2). Si fa riferimento alla classe chimica dei secoiridoidi che comprendono molecole molto conosciute quali l'oleuropeina, la demetiloleuropeina il ligustroside ed alcuni loro derivati (Tab.1, Fig. 1). Tali molecole, ampiamente presenti nel frutto dell'oliva, sono i precursori dei principali composti fenolici dell'olio extravergine di oliva e su di esse si sono concentrati gli studi degli ultimi trenta anni per valutarne le attività biologiche (3,4). Attività biologiche che, come riportato in Tab. 2 vanno dalla prevenzione delle malattie cardiovascolari ad alcuni effetti positivi legati alla prevenzione del cancro oltre ad attività antiossidanti ed antinfiammatorie. Dai risultati di tali ricerche si è ottenuto, per le sostanze fenoliche dell'olio extravergine di oliva il claim sulla base del reg. UE 432/2012 che permette di indicare in etichetta l'effetto positivo sulla riduzione delle malattie cardiovascolari dei composti fenolici contenuti negli oli extravergini di oliva, quando il contenuto in molecole bioattive (idrossitirosolo e derivati) supera i 5 mg in 20g di olio. Concentrazione che, di fatto corrisponde ad un contenuto minimo in sostanze fenoliche totali nell'olio extravergine non inferiore a 250-300mg/kg. Questa indicazione della comunità europea porta ad una prima evidente considerazione e cioè che dal punto di vista del rapporto olio salute dire olio extravergine non vuol dire nulla e non garantisce al consumatore il fatto di poter beneficiare delle attività biologiche che quest'olio può avere. Va infatti osservato che sulla base di esperienze ventennali sul contenuto fenolico negli oli extravergini di oliva quello che se ne deduce è che la loro concentrazione è estremamente variabile all'interno della stessa classe commerciale "olio extravergine di oliva" ed è compreso tra 40mg/Kg ed oltre i 1000 mg/kg. Da qui la necessità di fare chiarezza, anche a livello di normativa Comunitaria, sul concetto stesso di olio extravergine e sui parametri analitici limitanti una classe commerciale evidentemente troppo ampia per restare unica.

Segreteria organizzativa: Viale del Lavoro 52 – 37135 Verona - Italy

Tel. +39 045 8678260 fax +39 045 8034468 www.aipoverona.it info@aipoverona.it



Un secondo punto è che i composti fenolici bioattivi contenuti nel frutto dell'oliva solo in forma minoritaria vengono trasferiti, in fase di processo di estrazione meccanica, all'olio extravergine, si stima infatti che soltanto tra il 2% ed il 3% del contenuto fenolico totale viene a trasferirsi dal frutto all'olio, il restante 97%-98% rimane nelle acque di vegetazione e nelle sanse vergini. Da qui la domanda iniziale e cioè dobbiamo continuare a produrre solo olio o forse sarebbe opportuno sfruttare queste sostanze fenoliche, contenute nel frutto dell'oliva, in modo più ampio ed economicamente favorevole. In questo contesto va osservato che i prodotti secondari dell'estrazione meccanica non dovrebbero essere più visti come sottoprodotti o addirittura come qualche disinvoltata interpretazione della normativa al momento fa "rifiuti", ma fonte di composti fenolici bioattivi da valorizzare in campo in diversi potenziali campi d'azione. In questo contesto, sono state messe in atto insieme ad alcune associazioni alle associazioni di produttori (Unaprol, Aipol ed Aipo) una serie di studi volti a valorizzare tali prodotti secondari del frutto dell'oliva sia in campo umano zootecnico o agricolo in generale. Gli studi relativi all'utilizzo quali integratori zootecnici sviluppati sulle sanse e sui concentrati di acque di vegetazione ottenuti mediante processi su membrana hanno visto coinvolti diversi istituti di ricerca insieme ad aziende operanti nel settore. Gli animali interessati appartenevano a diverse specie ovina bovina bufalina e suina in particolare. I risultati ottenuti hanno evidenziato in ogni caso un miglioramento della qualità del latte e della carne in termini di composizione in acido grasso e stabilità all'ossidazione, a parità di performance produttive. Per quanto riguarda poi i concentrati da acqua di vegetazione un potenziale utilizzo nel breve periodo potrebbe essere quello dell'uso agricolo diretto quale fonte di microelementi per le piante. Va infatti osservato che il concentrato fenolico ottenuto dai trattamenti su membrana, oltre ad un buon livello in azoto totale, contiene anche alti livelli di fosforo potassio ed alcuni microelementi quali il boro che potrebbero renderlo interessante nella concimazione fogliare di colture come la vite. La parte più promettente e stimolante dal punto di vista della ricerca scientifica, però riguarda l'utilizzo a livello di alimentazione umana di prodotti ottenuti dall'oliva e caratterizzati dalla presenza di sostanze fenoliche bioattive. In questo contesto il trattamento delle acque di vegetazione mediante tecnologie su membrana rappresenta un elemento di grande interesse per il recupero dei composti fenolici in campo alimentare umano. Va infatti considerato che le acque di vegetazione contengono da sole circa il 50% dei composti fenolici presenti nell'intero frutto dell'oliva per questo il loro recupero è auspicabile particolarmente in Italia dove prevalgono ancora impianti di estrazione meccanica dell'olio a tre fasi. Le tecnologie su membrana oltre a recuperare i composti fenolici permettono di produrre dei permeati da osmosi inversa a bassissimo carico inquinante, rispetto all'acqua di vegetazione di partenza, che potrebbero essere riciclati nel sistema di estrazione quali acque di lavaggio permettendo così di chiudere il ciclo di lavorazione senza il refluo di partenza. I concentrati ottenuti contengono un livello di composti fenolici compreso tra i 20g/l ed i 50g/l a seconda delle cultivar e dello stato di maturazione delle olive. Circa il loro utilizzo sono stati sviluppati studi sia come ingredienti nell'industria alimentare ad azione antiossidante e danti microbica che per la produzione di alimenti funzionali. Esempi del primo potenziale uso sono quelli sviluppati nel settore delle carni lavorate nelle quali tali composti, opportunamente purificati sono stati inseriti su insaccati di carne di suino sia freschi che stagionati. L'effetto è stato quello di controllare in entrambi i casi, la flora microbica patogena in forma selettiva e di ridurre, al contempo, lo stato di ossidazione del grasso contenuto negli insaccati. La prospettiva che si può intravedere è quella di sostituire/ridurre l'utilizzo nella filiera delle carni lavorate ed insaccati di antiossidanti ed antimicrobici di sintesi (nitriti e nitrati). Altri studi sono stati rivolti agli oli di frittura, attualmente

Segreteria organizzativa: Viale del Lavoro 52 – 37135 Verona - Italy

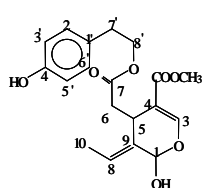
Tel. +39 045 8678260 fax +39 045 8034468 www.aipoverona.it info@aipoverona.it



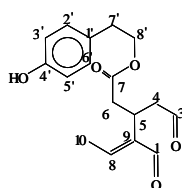
addizionati di antiossidanti di sintesi. L'aggiunta dei composti fenolici da acque di vegetazione, in questo contesto, ha permesso di stabilizzare l'olio da frittura, utilizzando sostanze naturali, che aumentano la stabilità alla termossidazione dell'olio e riducendo fortemente la genesi dei composti della termodegradazione del grasso quali le acroleine ed altri. Particolarmente interessante è poi l'utilizzo dei concentrati fenolici per l'ottenimento di alimenti funzionali aspetto questo che parte dalla constatazione che, al momento le uniche fonti per l'uomo di tali composti bioattivi sono gli oli extravergini di alta qualità ed alcune tipologie di olive da tavola. La produzione di alimenti funzionali arricchiti di composti fenolici bioattivi potrebbe ampliare la gamma di alimenti contenenti tali sostanze, normalmente consumati anche da popolazioni che non seguono la dieta mediterranea. Questo al fine di ampliare il numero di consumatori che potrebbero usufruire degli effetti positivi sulla salute dei composti fenolici bioattivi presenti nel frutto dell'oliva. In questo contesto sono stati condotti studi che hanno portato ad ottenere oltre che oli extravergini di oliva con proprietà funzionali, latte fermentato, formaggi freschi sughetti pronti e bevande analcoliche arricchite di sostanze fenoliche bioattive (5,6). I risultati in termini di opportunità produttive e scalabilità industriale dei prodotti sono al momento molto positivi e lasciano ben sperare per una risposta al plurale alla domanda che ci siamo fatta all'inizio di questa breve trattazione.

Tabella 1. Composti fenolici presenti nel frutto dell'oliva.

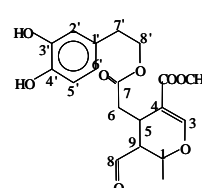
Flavonoidi	Acidi fenolici e derivati	Alcoli Fenolici
<p>Antocianine</p> <p>Cianidina-3-glucoside Cianidina-3-rutinoside Cianidina-3-caffeilglucoside Cianidina-3-caffeilrutinoside</p> <p>Flavonoli</p> <p>Quercetina-3-rutinoside</p> <p>Flavoni</p> <p>Luteolina-7-glucoside Luteolina-5-glucoside Apigenina-7-glucoside</p>	<p>Acido Clorogenico Acido Caffeico Acido <i>p</i>-Idrossibenzoico Acido Protocatechico Acido Vanillico Acido Siringico Acido <i>p</i>-Cumarico Acido <i>o</i>-Cumarico Acido Ferulico Acido Sinapico Acido Benzoico Acido Cinnamico Acido Gallico</p>	<p>(3,4-Diidrossifenil)etanolo (3,4 DHPEA) (<i>p</i>-Idrossifenil)etanolo (<i>p</i>-HPEA)</p> <p>Secoiridoidi</p> <p>Oleuropeina Demetiloleuropeina Ligustroside Nüzhenide</p> <p>Derivati dell'acido idrossicinnamico</p> <p>Verbascoside</p>



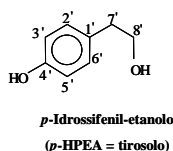
LIGUSTROSIDE AGLICONE
(*p*-HPEA-EA)



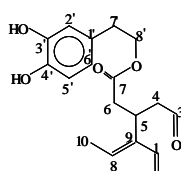
FORMA DIALDEIDICA DELL'ACIDO DECARBOSSIMETIL-
ELENOLICO LEGATO AL *p*-HPEA (*p*-HPEA-EDA) =
OLEOCHANTAL



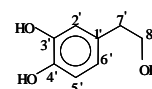
OLEUROPEINA AGLICONE
(3,4-DHPEA-EA)



p-Idrossifenil-etanolo
(*p*-HPEA = tirosolo)



FORMA DIALDEIDICA DELL'ACIDO DECARBOSSIMETIL-
ELENOLICO LEGATO AL 3,4-HPEA (3,4 DHPEA-EDA)



(3,4-DIHYDROXYPHENYL) ETHANOL
(3,4-DHPEA = hydroxytyrosol)

Figura 1. Strutture chimiche dei secoiridoidi derivati e dei fenil alcoli dell' olio extra vergine di oliva .

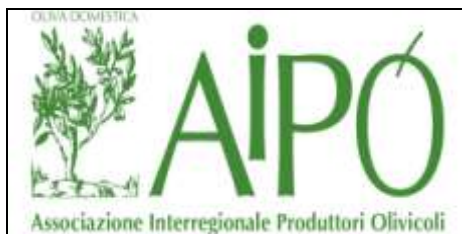


Tabella 2. Proprietà farmacologiche dei biofenoli del frutto dell'oliva. (Fonte: Obied et al., 2012.)

1. Antiossidante:	hanno attività RONS scavenging, potere riducente, chelante di metalli ed inducono l'attività di enzimi endogeni ad azione "antiossidante" quali catalasi, superossido dismutasi, chinone reductasi, glutadione perossidasi, glutadione reductasi, glutadione S-transferasi e glutamilcisteina-sintetasi.
2. Anti-infiammatoria:	agiscono contro malattie cardiovascolari e alcuni tipi di cancro attraverso l'inibizione di enzimi pro-infiammatori quali fosfosinositide-3-chinasi e tirosina-chinasi, la soppressione di varie citochinine proinfiammatorie, il fattore alfa della necrosi dei tumori, interleukine incluse e proteina-1 nociva chemotattica.
3. Cardiovascolare:	attività anti-ipertensiva e di regolazione della pressione sanguigna; funzione piastrinica ed endoteliale; 3.3. contro aterosclerosi; 3.4. altre proprietà cardioprotettive.
4. Immunomodulatrice:	hanno mostrato capacità di modulare funzioni immunitarie, in particolare modo i processi infiammatori legati al sistema immunitario.
5. Gastrointestinale:	effetto gastroprotettivo; modulazione degli enzimi digestivi.
6. Endocrina:	effetti antidiabetici; effetti osteoprotettivi; altri effetti endocrini.
7. Respiratoria:	hanno mostrato effetti antinfiammatori ed antiossidanti nel contrastare malattie dei polmoni.
8. Autonome:	effetti colinergici ed adrenergici.
9. Sistema nervoso centrale:	effetti neuroprotettivi; effetti analgesici e antinocicettivi; effetti comportamentali.
10. Antimicrobica e chemioterapica:	antibatterica; antifungina; antivirale; antiprotozoica e antiparassitaria.
11. Anticancro e chemopreventiva:	possono direttamente controllare la crescita cellulare a differenti stadi di cancerogenesi, attraverso l'apoptosi o l'inibizione della proliferazione cellulare, tramite vari meccanismi.



Bibliografia

1. Montedoro GF., Servili M., Baldioli M., Selvaggini R., Miniati E., Macchioni A. Simple and hydrolyzable compounds in virgin olive oil. 3. Spectroscopic characterizations of the secoiridoid derivatives. *J. Agric. Food Chem.*, 1993, 41 (11), 2228-2234.
2. Servili M., Baldioli M., Selvaggini R., Miniati E., Macchioni A., Montedoro GF. High-Performance Liquid Chromatography evaluation of phenols in olive fruit, virgin olive oil, vegetation waters, and pomace and 1D- and 2D-Nuclear Magnetic Resonance characterization, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1999, 7 (76) 873-882.
3. Servili M., Esposto S., Fabiani R., Urbani S., Taticchi A., Mariucci F., Selvaggini R., Montedoro GF. "Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and sensory activities according to their chemical structure". *Inflammopharmacology*, 2009, 17, 1-9.
4. Obied, H.K., Prenzler, P.D., Omar, S. H., Ismael, R., Servili, M., Esposto, S., Taticchi, A., Selvaggini, R., and Urbani, S. (2012). *Pharmacology of Olive Biophenols*. pp 195-223. In *Advances in molecular toxicology* Vol. 6. Eds. James C. Fishbein and Jacqueline M. Heilman.
5. Servili M., Esposto S., Veneziani G., Urbani S., Taticchi A., Di Maio I., Selvaggini R., Sordini B., Montedoro GF. "Improvement of bioactive phenol content in virgin olive oil with an olive-vegetation-water concentrate produced by membrane treatment". *Food Chem.*, 2011, 124, 1308–1315.
6. Servili M., Rizzello C.G., Taticchi A., Esposto S., Urbani S., Mazzacane F., Di Maio I., Selvaggini R., Gobbetti M., Di Cagno R. "Functional milk beverage fortified with phenolic compounds extracted from olive vegetation water, and fermented with γ -aminobutyric acid (GABA)-producing and potential probiotic lactic acid bacteria". Accepted for publication, with minor revisions, in *Int. J. Food Microb.*, 2010, 147, 45–52.