

N.G. FREGA¹, D. PACETTI¹,
E. BOSELLI¹, M. R. LOIZZO²

Il ruolo degli acidi grassi $\omega 3$ e degli antiossidanti negli alimenti

PROGRESS IN NUTRITION
VOL. 11, N. 3, 134-142, 2009

Introduzione

L'insorgenza di patologie derivanti dalle cattive condizioni di conservazione degli alimenti, dalla presenza di contaminanti negli alimenti e da diete carenti in alcune sostanze nutritive, ha stimolato la ricerca nel settore scientifico della nutrizione che, negli ultimi anni, ha acquistato un ruolo chiave nella comprensione dell'interazione della dieta nella modulazione delle varie funzioni metaboliche.

Lo sviluppo delle acquisizioni scientifiche, l'aumento del reddito pro-capite, la diversa struttura sociale, il differente stile di vita hanno condotto ad una modifica sostanziale del concetto di alimentazione: se, fino al secolo scorso, alimentarsi significava soddisfare solo un bisogno primario, oggi la società orienta le sue scelte verso alimenti che, oltre ad apportare l'energia necessaria per lo svolgimento dei normali processi metabolici, sono in grado di preservare un buono stato di salute dell'organismo e di ridurre il rischio di insorgenza di alcune patologie. Studi effettuati nell'ultimo decennio hanno permesso di individuare nutrienti capaci di influenzare positivamente l'andamento di malat-

tie cardiovascolari, prima causa di morte nel mondo occidentale, dell'obesità, del diabete, delle malattie epatiche, dell'apparato digerente e delle patologie scheletriche. In tale contesto, sempre maggior rilievo stanno assumendo gli acidi grassi polinsaturi $\omega 3$ (PUFA $\omega 3$), capaci di ridurre i livelli circolanti di colesterolo, fattore di rischio cardiovascolare, e di svolgere un'azione preventiva/curativa su alcune patologie epatiche, obesità, diabete e ipertensione. Non di minore importanza sono i nutrienti che svolgono azione antiossidante, ovvero che difendono l'organismo dall'azione dei radicali liberi. Tra questi si possono annoverare la vitamina E (α -tocoferolo), la vitamina C (Acido ascorbico) e le sostanze fenoliche che apportano benefici nel trattamento delle malattie infiammatorie croniche e del cancro.

L'evoluzione del concetto di alimentazione è stata accompagnata dall'evoluzione, nelle filiere dell'industria alimentare, dei sistemi di produzione, di trasformazione e di distribuzione degli alimenti. Le procedure attualmente adottate, oltre a rendere l'alimento sempre più sicuro dal punto di vista alimentare, hanno permesso la for-

¹Dipartimento di Scienze degli Alimenti, Facoltà di Agraria, Università Politecnica delle Marche

²Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Facoltà di Farmacia e Scienze della Nutrizione e della Salute, Università della Calabria

Indirizzo per corrispondenza:
Prof. Natale G. Frega
E-mail: n.g.frega@univpm.it

mulazione di una nuova categoria di alimenti denominata *Alimenti Funzionali (Functional Food)*. A questa categoria appartengono gli alimenti arricchiti con PUFA ω 3 e con antiossidanti.

Gli acidi grassi polinsaturi ω 3

L'interesse per gli effetti favorevoli degli acidi grassi polinsaturi ω 3 (PUFA ω 3), quali l'acido α -linolenico (C18:3 ω 3, ALN), l'ac. eicosapentaenoico (C20:5 ω 3, EPA), l'ac. docosapentaenoico (C22:5 ω 3, DPA) e l'ac. docosaesaenoico (C22:6 ω 3, DHA) sullo stato di salute, è nato verso la fine degli anni '70 da studi di Dyerberg e Bang, riguardanti la connessione tra l'elevato consumo di pesce e di mammiferi marini e la bassa incidenza di malattie cardiovascolari nelle popolazioni eschimesi.

Da allora, numerosi studi epidemiologici, aventi come oggetto le popolazioni con diete ricche di pesce, hanno mostrato, e quindi confermato, che i PUFA ω 3 svolgono un ruolo protettivo nei confronti di malattie cardiovascolari, in quanto riducono la concentrazione dei trigliceridi e del colesterolo nel sangue, aumentano la fluidità delle membrane cellulari e mostrano effetti anti-trombotici, convertendosi in eicosanoidi. Inoltre l'EPA e il DHA sono in grado di contrastare lo sviluppo di meta-

stasi e di proteggere l'organismo dall'instaurarsi e dalla proliferazione di carcinomi colon-rettali.

La molteplicità di patologie, la cui incidenza viene ridotta, o il cui decorso viene influenzato favorevolmente, in associazione a consumi elevati di PUFA ω 3 e la diversità di sistemi biologici e di tipi cellulari, in cui tali composti svolgono un ruolo funzionale potrebbe, a prima vista, sorprendere. In realtà, la limitata disponibilità di tali composti nell'alimentazione convenzionale, la scarsa efficienza della sintesi, soprattutto di DHA, a partire dal precursore e la localizzazione di tali acidi grassi in membrane, altamente specializzate, dove essi svolgono importanti ruoli funzionali, rendono conto del coinvolgimento dei PUFA ω 3 nella regolazione di molteplici processi fisiologici.

Nonostante l'importanza di tali acidi grassi, le diete delle popolazioni economicamente avanzate non garantiscono, attualmente, un'adeguata copertura del fabbisogno giornaliero di questi nutrienti, che secondo il *Scientific Committee for Food* dell'Unione Europea dovrebbe essere pari a 1 g, ossia allo 0.5% dell'energia nutrizionale totale.

Per poter supplire a tale carenza, negli ultimi anni la ricerca si è indirizzata verso lo studio di fonti naturali di PUFA ω 3 da poter, anche, utilizzare nella formulazione

di integratori alimentari e di alimenti arricchiti di tali acidi grassi. Il pesce costituisce la fonte alimentare preponderante di EPA e DHA, mentre i vegetali costituiscono la fonte più importante dell'acido linolenico, ovvero del precursore di EPA e DHA.

Tra i vari tipi di pesce vi sono notevoli diversità nel contenuto lipidico e nel contenuto di EPA e di DHA. Queste diversità sono strettamente connesse alla specie del pesce, al loro ambiente di crescita e al tipo di alimentazione. Prendendo in esame la composizione acidica di alcuni pesci e molluschi del Mare Adriatico (Tab. 1), si evidenzia che nei pesci la frazione dei PUFA ω 3 costituisce dal 37.8% degli acidi grassi totali nella sogliola al 50.5% nell'alice, mentre nei molluschi i valori sono più uniformi e si attestano intorno al 40%. Tra i pesci presi in esame, la sardina risulta la più ricca di PUFA ω 3 e contiene 1560 mg PUFA ω 3/100 g di parte edibile. Considerando che il fabbisogno giornaliero di tali acidi grassi è di 1 g, per soddisfarlo è sufficiente mangiare poco meno di 100 g di sardine. Tra i molluschi, l'ostrica risulta la più ricca, contenendo 548 mg di PUFA ω 3/100g di parte edibile. Prendendo in esame il contenuto dei singoli acidi grassi ω 3 si può notare che, sia nei pesci, che nei molluschi, la quantità di DHA risulta sempre maggiore a quella

Tabella 1 - Composizione acidica (mg/100 g di parte edibile) della frazione lipidica di alcuni pesci e molluschi del Mare Adriatico

| Acidi grassi | pesci | | | | | | molluschi | | |
|--|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | sardina | alice | nasello | suro | sogliola | sgombro | vongola | cozza | ostrica |
| Saturi | | | | | | | | | |
| 14:0 | 221.5 | 19.9 | 10.9 | 13.9 | 32.3 | 16.6 | 6.9 | 30.0 | 35.0 |
| 15:0 | 38.0 | 4.8 | 3.3 | 3.4 | 6.3 | 5.4 | 1.1 | 6.3 | 7.7 |
| 16:0 | 918.7 | 134.6 | 97.8 | 112.5 | 147.5 | 185.4 | 59.9 | 172.4 | 224.4 |
| 17:0 | 35.5 | 5.8 | 4.3 | 5.0 | 8.1 | 8.1 | 6.7 | 10.2 | 16.1 |
| Iso 17:0 | 43.8 | 5.0 | 5.6 | 4.4 | 4.7 | 6.9 | 3.5 | tr | tr |
| 18:0 | 206.5 | 32.2 | 32.5 | 53.1 | 45.7 | 75.3 | 20.7 | 35.9 | 68.2 |
| 20:0 | 36.1 | 2.9 | 2.6 | 3.7 | 2.1 | 5.0 | 0.3 | tr | tr |
| 21:0 | tr | tr | tr | tr | tr | tr | tr | 20.8 | 6.1 |
| 22:0 | 5.5 | tr | tr | tr | tr | tr | tr | 3.1 | tr |
| 24:0 | tr | tr | 1.5 | 1.4 | tr | tr | tr | 5.3 | tr |
| Totale | 1505.6 | 205.2 | 158.5 | 197.4 | 246.7 | 302.7 | 99.1 | 284.0 | 357.5 |
| Monoinsaturi | | | | | | | | | |
| 16:1 Δ^9 | 173.9 | 13.7 | 15.2 | 14.6 | 81.3 | 19.1 | 11.6 | 52.6 | 23.9 |
| 16:1 Δ^{11} | 24.4 | 1.4 | 2.7 | 1.7 | 6.3 | 3.5 | 4.3 | 2.6 | 4.1 |
| 17:1 Δ^8 | 4.3 | 0.2 | 2.5 | 1.4 | 6.1 | 2.5 | tr | tr | tr |
| 18:1 Δ^{9trans} | 4.6 | tr | 0.6 | tr | 6.3 | tr | 1.9 | 4.4 | 8.4 |
| 18:1 Δ^{9cis} | 339.3 | 27.2 | 47.7 | 52.9 | 101.7 | 62.1 | 15.1 | 25.9 | 48.0 |
| 18:1 Δ^{11} | 107.9 | 16.3 | 15.9 | 15.8 | 28.2 | 34.7 | 9.4 | 19.8 | 41.8 |
| 20:1 Δ^{11} | 45.9 | 4.4 | 3.8 | 6.7 | 30.4 | 5.8 | 4.9 | 21.9 | 6.6 |
| 20:1 Δ^9 | 63.3 | tr | 3.6 | 3.8 | 3.4 | 0.9 | 3.1 | 17.1 | 24.4 |
| 20:1 Δ^{13} | 10.4 | tr | 1.4 | 1.2 | 0.4 | 5.8 | 11.3 | 10.8 | 39.6 |
| 22:1 Δ^{15} | 12.3 | tr | tr | tr | tr | tr | tr | tr | tr |
| 22:1 Δ^{13} | 10.1 | 3.6 | 1.3 | tr | tr | tr | 0.3 | 0.6 | tr |
| 24:1 Δ^{15} | 32.5 | 4.5 | 3.2 | 9.4 | tr | 1.8 | tr | tr | tr |
| Totale | 828.9 | 71.3 | 97.9 | 107.5 | 264.1 | 136.2 | 61.9 | 155.7 | 196.8 |
| Polinsaturi $\omega 6$ | | | | | | | | | |
| 18:2 $\Delta^{9,12}$ | 66.9 | 8.5 | 7.0 | 9.4 | 8.7 | 13.9 | 4.9 | 20.3 | 25.4 |
| 18:3 $\Delta^{6,9,12}$ | tr | tr | tr | tr | tr | tr | tr | tr | tr |
| 20:2 $\Delta^{11,14}$ | 16.4 | 2.4 | 1.9 | 2.3 | 2.5 | 2.6 | 3.7 | 5.5 | tr |
| 20:3 $\Delta^{8,11,14}$ | tr | tr | tr | tr | tr | r | 0.9 | tr | tr |
| 20:4 $\Delta^{5,8,11,14}$ | 47.7 | 9.5 | 13.0 | 12.2 | 21.6 | 25.6 | 13.1 | 19.6 | 34.9 |
| 22:2 $\Delta^{7,16}$ | tr | tr | tr | tr | tr | tr | 15.9 | 17.9 | 39.8 |
| 22:4 $\Delta^{7,10,13,16}$ | tr | tr | 2.2 | 3.0 | 9.9 | 2.1 | 4.7 | 2.5 | tr |
| 22:5 $\Delta^{4,7,10,13,16}$ | 29.3 | tr | 6.6 | 9.6 | 5.1 | 14.6 | 8.5 | tr | tr |
| Totale | 160.3 | 20.4 | 30.7 | 36.5 | 47.8 | 58.8 | 51.7 | 65.8 | 100.1 |

(continua)

Tabella 1 (continua) - Composizione acidica (mg/100 g di parte edibile) della frazione lipidica di alcuni pesci e molluschi del Mare Adriatico

| Acidi grassi | pesci | | | | | | molluschi | | |
|--|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | sardina | alice | nasello | suro | sogliola | sgombro | vongola | cozza | ostrica |
| Polinsaturi $\omega 3$ | | | | | | | | | |
| ALn | tr | 4.1 | 0.9 | 2.5 | 27.1 | tr | 14.6 | 14.4 | 26.7 |
| 18:4 $\Delta^{6,9,12,15}$ | 89.2 | 4.8 | 3.8 | 3.9 | 2.4 | 5.4 | 3.4 | 22.7 | 35.9 |
| EPA | 404.9 | 47.2 | 46.1 | 35.6 | 117.0 | 74.3 | 32.6 | 114.5 | 202.0 |
| DPA | 53.8 | 5.4 | 7.9 | 15.5 | 75.9 | 18.5 | 11.5 | 11.9 | 14.4 |
| DHA | 1012.4 | 261.2 | 187.0 | 191.4 | 142.8 | 348.5 | 86.3 | 195.1 | 268.6 |
| Totale | 1559.4 | 322.7 | 245.7 | 248.9 | 365.2 | 446.7 | 148.4 | 358.6 | 547.6 |

m:n = numero di atomi di carbonio: numero di doppi legami (abbreviazione per gli acidi grassi); ac. linolenico (ALn, C18:3 $\Delta^{9,12,15}$); ac. eicosapentaenoico (EPA, 20:5 $\Delta^{5,8,11,14,17}$); ac. docosapentaenoico (DPA, 22:5 $\Delta^{7,10,13,16,19}$); ac. docosaesanoico (DHA, 22:6 $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$)

dell'EPA, tranne nel caso dell'ostrica, dove i due acidi grassi sono equamente rappresentati.

Tra le fonti vegetali di PUFA $\omega 3$ (Tab. 2) l'olio di soia, per l'elevata produzione, ricopre un ruolo molto importante, in quanto contiene da 5.5% a 9.5% di ALn, mentre l'olio di canapa, utilizzato già da alcuni anni negli Stati Uniti, ne contiene da 6.4 a 14.1%.

Elevate quantità di ALn si riscontrano anche nell'olio di semi di lino (oltre il 50%) che, essendo particolarmente sensibile all'ossidazione, non viene solitamente impiegato nell'industria alimentare ma, una volta raffinato, viene venduto come prodotto farmaceutico. Sono stati effettuati studi sull'olio di semi di girasole, su quello di *Salvia hispanica* che contiene oltre il 60% di ALn, su *Perilla ocimoides* i cui semi contengono oltre il 65%

di ALn e su altre piante oleacee tra cui la *Camelina Sativa*, un'antica coltura erbacea i cui semi risultano ricchi soprattutto in ALn.

Altre fonti di PUFA $\omega 3$, soprattutto di ALn, sono costituite da muschi, felci, legumi, finocchio, cumino e da parti verdi di vari vegetali quali broccoli, spinaci, etc.

LnA è contenuto anche nella bietola rossa, nella cicoria, nella scarola, nel cavolo rosso, nella rapa ed in alcuni tipi di frutta secca, come le noci (6,8%).

Tutte queste fonti vegetali di PUFA $\omega 3$ permettono ai vegetariani, e a quei consumatori che non includono nella dieta pesci, di mantenere in equilibrio il rapporto tra PUFA $\omega 6$ e PUFA $\omega 3$ nel loro metabolismo.

Nell'ambito della formulazione di integratori alimentari e di alimenti funzionali ricchi in PUFA $\omega 3$,

Tabella 2 - Fonti vegetali di acido α -linolenico (C18:3 $\omega 3$, ALn)

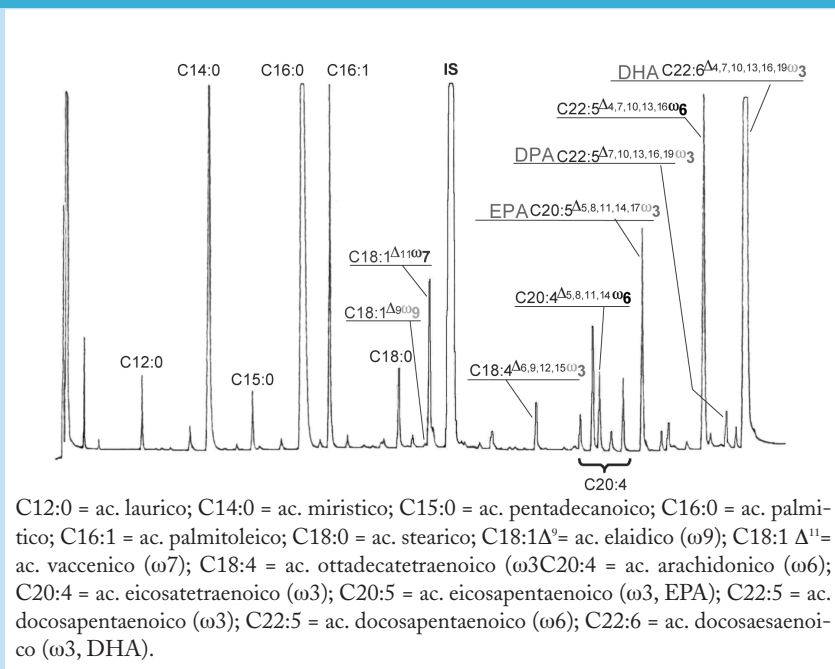
| Oli | ALn (g/100 g) |
|------------------------|---------------|
| Menta | 44-64 |
| Lino | 52 |
| <i>Camelina sativa</i> | 33 |
| Canapa | 6.4-14.1 |
| Noce | 13-14 |
| Soia | 5.5-9.5 |
| Polpa di mango | 5-9 |
| Germe di grano | 3.5-7.0 |
| Semi di basilico | 44-65 |
| Erba medica | 11-32 |
| Tiglio | 15-30 |
| Pompelmo | 5-6 |

l'instabilità delle risorse marine e l'eccessiva suscettibilità all'ossidazione degli oli hanno condotto alla ricerca di fonti alternative di PUFA come le alghe, e i funghi. Le microalghe che vengono impiegate

nella produzione di oli ricchi in PUFA $\omega 3$ sono molteplici e appartengono a diverse classi. Il contenuto totale di PUFA $\omega 3$ nelle alghe varia con la specie e può essere compreso tra il 20 e il 50% degli acidi grassi totali. Anche la quantità relativa dei diversi acidi grassi $\omega 3$ è influenzata notevolmente dalla specie. Ad esempio le alghe appartenenti alla classe delle Rodoficee (alghe rosse) sono ricche in EPA e povere in DHA mentre le Dinoficee sono ricche in DHA e povere in EPA. In ogni caso, il contenuto di PUFA $\omega 3$ non varia esclusivamente con la specie, ma dipende anche da fattori legati alle condizioni di coltura della biomassa, come ad esempio, la composizione del mezzo di coltura, il tempo e la temperatura di coltura, l'intensità della luce nell'ambiente di coltura. Nella figura 1, a titolo di esempio, viene riportato un tipico tracciato gascromatografico della frazione lipidica estratta dalle alghe. Come si può osservare, gli acidi grassi polinsaturi costituiscono la parte preponderante. Tra questi predomina il DHA.

In studi recenti è stato osservato che EPA e AA sono largamente prodotti da alcuni generi di funghi (*Mortierella*, *Saprolegnia* e *Phytium*) aventi come substrato di crescita l'olio di soia. Altri studi hanno riguardato specie di funghi quali *Thraustochytrium* e *Pythium*

Figura 1 - Tracciato gas-cromatografico (GC-FID) della frazione lipidica estratta dalle alghe



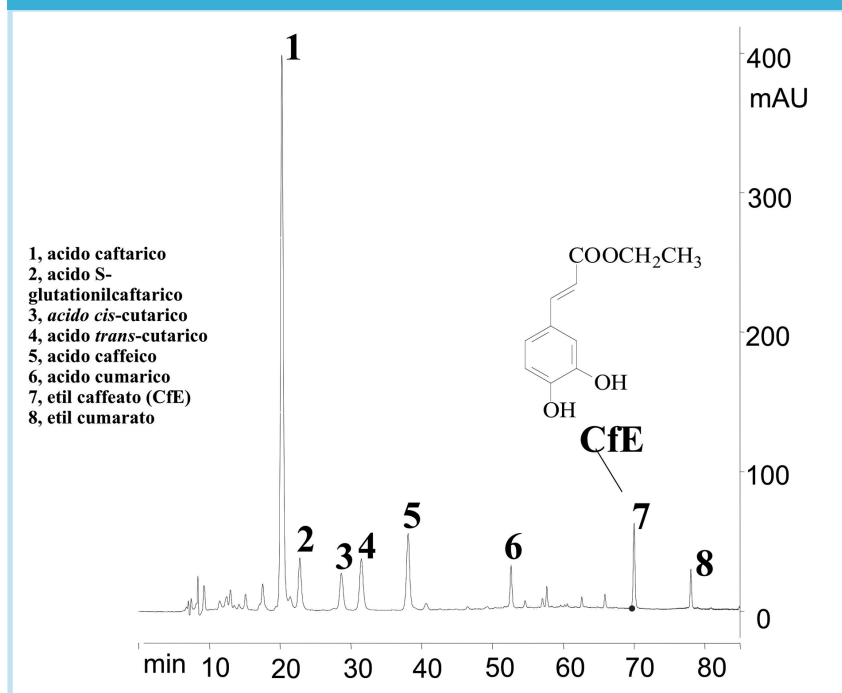
ultimum che dimostrano una spiccata attitudine nella produzione di DHA; dopo un periodo di incubazione di tredici giorni il DHA costituisce il 25-32% degli acidi grassi totali.

Gli antiossidanti

Negli alimenti sono presenti nutrienti che svolgono un'attività antiossidante, ovvero sono capaci di difendere l'organismo dall'azione dei radicali liberi. Tra questi possiamo annoverare i tocoferoli (vitamina E), i carotenoidi (vitamina

A), l'acido ascorbico (vitamina C) e le sostanze fenoliche (fenoli, flavonoidi isoflavoni). I radicali liberi, chiamati anche *specie reattive dell'ossigeno* (ROS), sono molecole altamente instabili, caratterizzate dalla presenza di un solo elettrone nell'orbitale di legame, anziché due. Esempi di radicali sono: anione superossido ($O_2^{\cdot -}$), nitrossiradicale (NO^{\cdot}), idrossiradicale (OH^{\cdot}), perossiradicale (ROO^{\cdot}), ossigeno singoletto ecc. L'elettrone spaiato li porta continuamente a ricercare un equilibrio, appropriandosi dell'elettrone delle altre molecole, con le quali vengono a

Figura 2 - Tracciato HPLC-UV (322 nm) dei composti cinnamici di vino Verdicchio



contatto, molecole che diventano instabili e che a loro volta ricercano un elettrone, innescando così una reazione d'instabilità a catena. Questa serie di reazioni può durare da, frazioni di secondo, ad alcune ore e può essere ridimensionata o arrestata dalla presenza di vari agenti antiossidanti.

L'organismo umano si difende naturalmente dai radicali liberi producendo antiossidanti endogeni, quali superossidodismutasi (SOD), l'enzima catalasi (CAT) ed il glutathione. Quando l'entità dell'attacco radicalico è molto forte, le difese naturali dell'organismo non risultano più sufficienti, quindi si rende necessario l'ausilio degli antiossidanti provenienti dalla dieta.

La frutta e i vegetali rappresentano la principale fonte alimentare di sostanze antiossidanti.

Studi epidemiologici mostrano, infatti, che il consumo di alimenti ottenuti da vegetali ricchi di composti fenolici bioattivi è positivamente correlato con una diminuita incidenza del cancro e con benefici effetti nella prevenzione delle patologie cardiache e neurodegenerative.

La *dieta mediterranea*, un'alimentazione basata sul consumo di numerose porzioni giornaliere di frutta e verdura fresche, pesce, olio di oliva vergine ed una moderata dose sia di vino, che di grassi saturi ed elaborati è una pratica alimentare corretta, al fine di limitare lo stress ossidativo indotto dai ROS.

Molti studi epidemiologici annoverano, fra i componenti più attivi nella protezione antiossidante, i composti fenolici naturali. Questi sono metaboliti secondari presenti nelle differenti parti delle piante, come i frutti, i semi, i bulbi, le parti legnose, le radici, i fiori e le foglie. Nelle piante possono costituire fattori di risposta contro l'attacco di parassiti o contro i processi di ossidazione, come la fotosidazione indotta dalla radiazione UV. Inoltre, il loro ruolo nella valutazione sensoriale degli alimenti ottenuti dai vegetali è cruciale, poiché i polifenoli sono coinvolti nella percezione del gusto amaro ed astringente e nel colore.

Un'elevata concentrazione di composti fenolici bioattivi è stata riscontrata nel succo dell'uva, e di conseguenza nel vino. Nonostante

i numerosi dati in letteratura sugli effetti benefici di un moderato consumo di vino rosso, normalmente più ricco di flavonoidi e stilbeni, c'è un interesse sempre maggiore nello studio dei composti fenolici bioattivi dei vini bianchi. Un incremento nel contenuto di composti fenolici nei vini bianchi può essere ottenuto per mezzo del contatto con le vinacce, che permette la diffusione del tirosolo e degli acidi fenolici dalle vinacce al vino, oppure operando in ambiente riducente, che rallenta l'ossidazione dei polifenoli stessi.

Le sostanze fenoliche sono classificate, da un punto di vista strutturale, in fenoli non flavonoidi e flavonoidi. Fra i composti non flavonoidi, gli acidi fenolici sono largamente diffusi nei cereali, nel tè, caffè, nelle spezie, nei succhi di

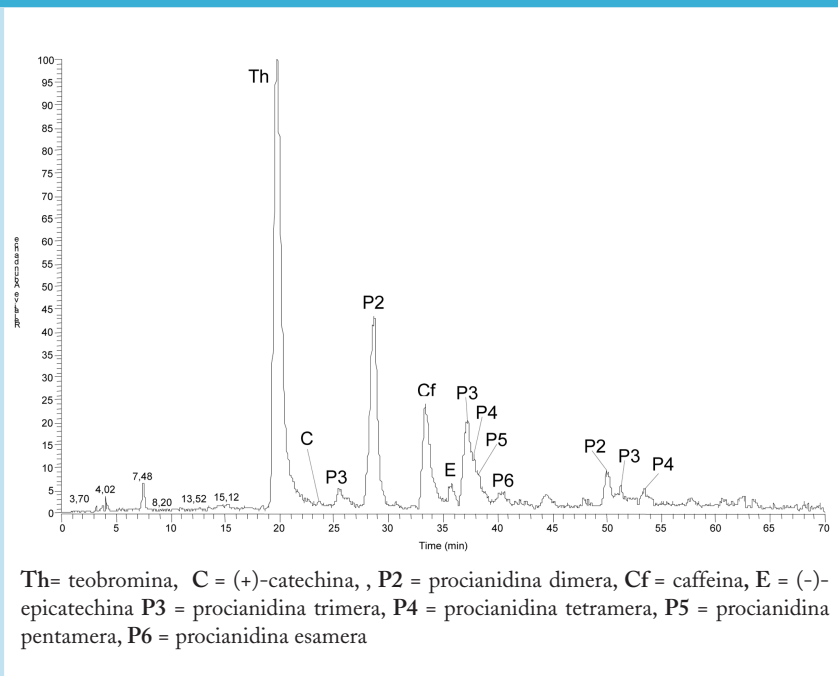
frutta (pere, mele, pesche) e frutti di bosco. Gli acidi idrossicinnamici sono noti per essere degli efficaci antiossidanti naturali, per la presenza del gruppo orto-difenolico, che stabilizza il radicale fenile dopo la scissione omolitica dell'idrogeno durante il processo di ossidazione. L'acido caffeico è il più importante acido cinnamico del mosto d'uva ed è presente come estere tartarico o come glucoside.

Durante la fermentazione del mosto, ma soprattutto durante l'invecchiamento del vino, la reazione di condensazione fra l'etanolo formato dai lieviti e l'acido caffeico proveniente dall'uva porta alla formazione di un antiossidante di neoformazione, non presente nell'uva, l'etilcaffeoato, o caffeato di etile (Fig. 2).

Nella sua forma libera o come derivato (etilcaffeoato), l'acido caffeico inibisce l'ossidazione delle lipoproteine a bassa densità (LDL) catalizzata dagli ioni Fe^{2+} e riduce la formazione di lisofosfatidilcolina, agendo come sequestratore di radicali, in modo simile al butilidrossianisolo (BHA) ed all' α -tocoferolo. Studi recenti mostrano che gli acidi fenolici ed i flavonoidi sono assorbiti dall'uomo e dal topo, e vengono ritrovati nell'urina e nel plasma, in particolare le forme libere e non coniugate.

Il cacao è invece particolarmente ricco di fenoli flavonoidi, quali i flavan-3-oli, come catechina, epi-

Figura 3 - Componenti minori polari della pasta di cacao: tracciato RP-HLPC-ESI-MS



catechina e procianidine (Fig. 3), il cui contenuto è del 6-8% in peso nei semi secchi. Sono presenti anche luteolina, apigenina, naringenina, e loro glucosidi. Il contenuto di acidi fenolici della serie idrossibenzoica e idrossicinnamica viene influenzato dal processo di tostatura delle fave. Sperimentazioni recenti hanno evidenziato che un consumo a lungo termine di polifenoli del cacao incrementa il potere antiossidante del plasma ed inibisce l'ossidazione delle LDL.

I composti fenolici rivestono grande importanza anche nella valutazione della qualità dell'olio vergine d'oliva, in quanto sono responsabili, sia della stabilità ossidativa, che delle caratteristiche sensoriali. Tali molecole sono considerate antiossidanti di tipo I (come i tocoferoli ed i fenoli di sintesi BHA e BHT),

perchè operano come donatori di idrogeno nei confronti dei radicali perossidici e alcossilici, che si producono durante le prime fasi del processo ossidativo, formando, a loro volta, radicali più stabili. Alla componente fenolica sono legati anche gli attributi sensoriali di amaro e piccante, che si riscontrano comunemente negli oli vergini di oliva. In particolare la sensazione di amaro è stata attribuita principalmente al contenuto di oleuropeina aglicone e ligstroside aglicone nelle forme aldeidiche e dialdeidiche, mentre il gusto piccante sembrerebbe derivare dalla forma dialdeidica del decarbossimetil-ligstroside aglicone.

Malgrado numerosi studi sperimentali dimostrano che gli antiossidanti sono fondamentali nello sviluppo delle normali funzioni

biologiche, le diete delle popolazioni economicamente avanzate, essendo povere di frutta e verdura, non garantiscono attualmente un'adeguata copertura del fabbisogno giornaliero di questi nutrienti.

Bibliografia

- Andrews P, Busch JLH, De Joode T, et al. Sensory properties of virgin olive oil polyphenols: identification of deacetoxy-ligstroside aglycon as a key contributor to pungency. *J Agric Food Chem* 2003; 51: 1415-20.
- Arnous A, Makris D, Kefelas P. Effect of principal polyphenolic components in relation to antioxidant characteristics of aged red wines. *J Agric Food Chem* 2001; 49: 5736-42.
- Azuma K, Ippoushi K, Nakayama M, et al. Absorption of chlorogenic acid and caffeic acid in rats after oral administration. *J Agric Food Chem* 2000; 48: 5496-500.
- Beauchamp GK, Keast RSJ, Morel D, et al. Ibuprofen-like activity in extra-virgin olive oil. *Nature* 2005; 437: 45-6.
- Boselli E, Minardi M, Giomo A, et al. Phenolic composition and qualità of white d.o.c. wine from Marche (Italy). *Analitica Chimica Acta* 2006; 563: 93-100.
- Bruinsma K, Taren DL. Chocolate: food or drug? *J Am Diet Assoc* 1999; 99: 1249-53.
- Careri M, Corradini C, Elviri L, et al. HPLC analysis of quercetin and trans-resveratrol in red wine, grape and wine-making byproducts. *J Agric Food Chem* 2003; 51: 5226-31.
- Cartron E, Carbonneau MA, Fouret G, et al. Specific antioxidant activity of caffeoyl-derivates and other natural phenolic compounds: LDL protection against oxidation and decrease in the proinflammatory lysophosphatidylcholine production. *J Nat Prod* 2001; 64: 480-6.
- Cave TW Jr. Omega-3 polyunsaturated fatty acids in rodent models of breast cancer. *Breast Cancer Research and Treatment* 1997; 46: 239-46.
- Chen JH, Ho CT. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. *J Agric Food Chem* 1997; 45: 2374-8.
- Chen RS, Wu PL, Chiou RYY. Peanuts roots as a source of resveratrol. *J Agric Food Chem* 2002; 50: 1665-7.
- Cheng MH, Walker TH, Hulbert GJ, Raman DJ. Fungal production of eicosapentaenoic and arachidonic acids from industrial waste streams and crude soybean oil. *Bioresource Technology* 1999; 67: 101-10.
- Chun OK, Kim DO, Lee CY. Sopperoxide radical scavenging activity of the mayor polyphenols in fresh plums. *J Agric Food Chem* 2003; 51: 8067-72.
- Cook NC, Samman S. Flavonoids: chemistry, metabolism, cardioprotective effects and dietary sources. *J Nutr Biochem* 1996; 7: 66-76.
- Choudhury R, Srai KS, Debnam E, et al. Urinary excretion of hydroxycinnamates and flavonoids after oral and intravenous administration. *Free Rad Biol Med* 1999; 27: 278-86.
- Boulton RB, Singleton VL, Bisson LF, et al. Principles and Practices of Winemaking. Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland, 1998: 42.
- Del Rio D, Steward AJ, Mullen W, et al. HPLC-MS analysis of phenolic compounds and purine alkaloids in green and black tea. *J Agric Food Chem* 2004; 52: 2807-15.
- Dommels Y, Alink G, Van Bladeren P, Van Ommen B. Dietary n-6 and n-3 polyunsaturated fatty acids and colorectal carcinogenesis: results from cultured colon cells, animal models and human studies. *Environmental Toxicology*
- Galli C. Recenti acquisizioni sugli effetti favorevoli degli acidi grassi polinsaturi n-3 sulla salute umana. *Progress in nutrition* 1999; 1: 3-4.
- Dyerberg J, Bang AO. Homeostatic function and platelet polyunsaturated fatty acids in Eskimos. *Lancet* 1979; ii: 433-5.
- Fernández-Pachón MS, Villaño D, García-Parrilla MC, et al. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. *An Chim Acta* 2004; 513: 113-8.
- Frega NG, Boselli E, Bendia E, Minardi M, Benedetti A. Ethyl caffeoate: Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis in Verdicchio wine and effects on hepatic stellate cells and intracellular peroxidation. *Analytica Chimica Acta* 2006; 563: 375-81.
- Frega N, Mozzon M, Pacetti D. Composizione degli acidi grassi in pesci e molluschi edibili del mare adriatico. *Riv Italiana Sostanze Grasse* 2002; 79: 301-4.
- Frega NG, Strabbioli R, Boselli E, Pacetti D. Caratterizzazione chimica e sensoriale dell'olio estratto dalla cultivar Leccino in funzione della tecnologia e della gramolatura. *Riv It Sost Grasse* 2003; 80: 71-80.
- Fuhrman B, Volkova N, Suraski A, et al. White wine with red wine-like properties: increased extraction of grape skin polyphenols improves the antioxidant capacity of the derived white wine. *J Agric Food Chem* 2001; 49: 3164-8.
- Gaziano JM, Hennekens CH. Update on dietary antioxidants and cancer. *Path Biol* 1996; 44: 42-5.
- Gutierrez-Rosales F, Rios JJ, Gomez-Rey ML. Main polyphenols in the bitter taste of virgin oil. Structural confirmation by on-line High Performance Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *J Agric Food Chem* 2003; 51: 6021-5.
- Huang SC, Yen GC, Chang LW, et al. Identification of an antioxidant, ethyl protocatechuate, in peanut seed testa. *J Agric Food Chem* 2003; 51: 2380-3.
- Kampa M, Hatzoglou A, Notas G.

- Wine antioxidant polyphenol inhibits the proliferation of human prostate cancer cell lines. *Nutrition and Cancer* 2000; 37: 223-33.
30. Kammerer D, Claus A, Carle R, et al. Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *J Agric Food Chem* 2004; 52: 4360-67.
 31. Kealey K, Snyder RM, Romanczyk LJ, et al. Patent Corporation Treaty (PCT) WO 98/09533, Mars Incorporation, USA, 1998.
 32. Kuti JO, Konuru HB. Antioxidant capacity and phenolic content in leaf extracts of tree spinach (*Cnidioscolus* spp.). *J Agric Food Chem* 2004; 52: 117-21.
 33. Landraut N, Poucheret P, Azay J, et al. Effect of a polyphenols-enriched Chardonnay white wine in diabetics rats. *J Agric Food Chem* 2003; 51: 311-8.
 34. Leger AS, Cochrane AL, Moore F. Factors associated with cardiac mortality in developed countries with particular reference to the consumption of wine. *Lancet* 1979; 1: 1017-20.
 35. Liu HC, Biliaderis G, Przybylski R, Eskin NAM. Effects of Crystallization Conditions on Sedimentation in Canola Oil. *J Am Oil Chem Soc* 1994; 71 (4): 409-15.
 36. Llópiz N, Puiggrós F, Céspedes E, et al. Antigenotoxic effect of grape seed procyanidin extract in foam cells submitted to oxidative stress. *J Agric Food Chem* 2004; 52: 1083-7.
 37. Macht M, Ellgring RH. Chocolate eating in healthy men during experimentally induced sadness and joy. *Appetite* 2002; 39: 147-54.
 38. Makris DP, Psarra E, Kallithraka S, et al. The effect of polyphenolic composition as related to antioxidant capacity in white wines. *Food Res Int* 2003; 36: 805-14.
 39. Meyer AS, Donovan JL, Pearson DA, et al. Fruit Hydroxycinnamic acids inhibit human low-density lipoprotein oxidation in vitro. *J Agric Food Chem* 1998; 46: 1783-7.
 40. Mikkonen T P, Määttä KR, Hukkanen AT, et al. Flavonol content varies among black currant cultivars. *J Agric Food Chem* 2001; 49: 3274-7.
 41. Montedoro GF, Servili M. I parametri di qualità dell'olio di oliva ed i fattori agronomici e tecnologici che li condizionano. *Riv It Sost Grasse* 1992; 64: 563-70.
 42. Ou F, Kwok KC. Ferulic acid: pharmaceutical functions, preparation and applications in foods. *J Sci Food Agric* 2004; 84: 1261-9.
 43. Podlaha O, Töregård B, Püschl B. TG-type composition of 28 cocoa butters and correlation between some of the TG-type components. *Lebensm. Wiss Technol* 1984; 17: 77-81.
 44. Robbins RJ. Phenolic acids in food: an overview of analytical methodology. *J Agric Food Chem* 2003; 51: 2866-87.
 45. Rokka T, Alen K, Valaja J, Ryhanen EL. The effect of a *Camelina sativa* enriched diet on the composition and sensory quality of hen eggs. *Food Research International* 2002; 35: 253-6.
 46. Sanders TH, McMichael RW, Hendrix J, et al. Occurrence of resveratrol in edible peanuts. *J Agric Food Chem* 2000; 48: 1243-6.
 47. Scalbert A, Williamson G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *J Nutr* 2000; 130: 2073S-2085S.
 48. Sellapan S, Akoh CC. Flavonoids and antioxidant capacity of Georgia-grown *Vidalia* onions. *J Agric Food Chem* 2002; 50: 5338-42.
 49. Silva FAM, Borges F, Guimarães C. Phenolic acids and derivatives: studies on the relationship among structure, radical scavenging activity and physicochemical parameters. *J Agric Food Chem* 2000; 48: 2122-26.
 50. Sobolev VS, Cole R. Trans-resveratrol content in commercial peanuts and peanut products. *J Agric Food Chem* 1999; 47: 1435-9.
 51. Soleas GJ, Diamandis EP, Goldberg DM. Wine as a biological fluid: history, production and role in disease prevention. *J Clin Lab An* 1997; 11: 287-313.
 52. Souquet JM, Labarbe B, Le Guernevé C, et al. Phenolic composition of grape stems. *J Agric Food Chem* 2000; 48: 1076-80.
 53. Steinberg FM, Bearden MM, Keen CL. Cocoa and chocolate flavonoids: implications for cardiovascular health. *Journal of the American Dietetic Association* 2003; 103: 215-23.
 54. Sun AY, Simonji A, Sun GY. The "French Paradox" and beyond: neuroprotective effects of polyphenols. *Free Radic Biol Med* 2002; 32: 314-8.
 55. Teissedre P, Landraut N. Wine phenolics: contribution to dietary intake and bioavailability. *Food Res Int* 2000; 33: 461-7.
 56. Tokalov SV, Kind B, Wollenweber E, et al. Biological effects of epicuticular flavonoids from *Primula denticulata* on human leukemia cells. *J Agric Food Chem* 2004; 52: 239-45.
 57. Vinson JA, Hontz BA. Phenol antioxidant index: comparative antioxidant effectiveness of red and white wines. *J Agric Food Chem* 1995; 43: 401-3.