

1.

INTRODUZIONE

1.1 IL MAIS

Dopo il frumento e il riso, il mais è tra i cereali maggiormente coltivati nel mondo.

E' una materia prima di fondamentale importanza per l'alimentazione umana e viene utilizzato per la preparazione di numerosi alimenti tradizionali.

Nel nostro paese il mais è coltivato su circa 1,1 milioni di ettari, pari oltre al 25% della superficie a cereali e la produzione rappresenta circa il 50% di quella di tutti i cereali. Le superfici sono costantemente aumentate e la crescita delle rese ha condotto la produzione totale di granella a valori superiori a 10 milioni di tonnellate/anno. La contrazione delle rese nel 2003 a causa della siccità ha portato ad un calo significativo delle disponibilità (tabella 1).

I consumi, d'altra parte, si attestano a 10 milioni di tonnellate. La maggior disponibilità di prodotto nazionale incoraggia il volume delle esportazioni che per l'attuale campagna di commercializzazione viene stimato a 1 milione di tonnellate (Fonte EUROSTAT, 2003).

La granella di mais, al di là di essere apprezzata essenzialmente per il suo valore energetico a fini zootecnici (80%), è anche una pianta preziosa, perché assicura la materia prima da impiegarsi per una molteplicità di prodotti alimentari e industriali; ciò è evidenziato dalle riguardevoli quantità di granella di mais che tutti gli anni vengono lavorate dalle industrie di trasformazione.

Anno	Nord ovest	Nord est	Centro	Sud e isole	Italia
2001	4,578	5,084	718	292	10,673
2002	4,345	5,261	758	313	10,677
2003	3,899	4,865	737	305	9,806
2003 (%)	39,8%	49,6%	7,5%	3,1%	100%

Tabella 1: Produzione totale di granella di mais in Italia (milioni di tonnellate), negli anni 2001-2003 (Fonte: Elaborazioni su dati congiunturali ISTAT)

1.1.1 Morfologia e composizione delle cariossidi del mais

La cariosside del mais è essenzialmente composta da endosperma (80%) e da embrione (10%), racchiusi da un rivestimento duro e fibroso, il pericarpo, costituito principalmente da cellulosa ed emicellulosa. La composizione chimica delle principali parti che compongono il seme di mais varia notevolmente ed è influenzata da tipo di allevamento, condizioni climatiche, irrigazione, etc.

L'endosperma del seme maturo è formato prevalentemente da amido (70-75%) ed in misura minore da proteine (8-10%) (tabella 2).

Composizione chimica	Pericarpo	Endosperma	Embrione
Proteine	3,7	8,0	18,4
Estratto etereo	1,0	0,8	33,2
Fibra grezza	86,7	2,7	8,8
Ceneri	0,8	0,3	10,5
Amido	7,3	70,0	8,3
Zucchero	0,3	0,6	10,8

Tabella 2: composizione chimica medie delle principali parti che costituiscono la cariosside di mais

L'amido è formato da due tipi di strutture molecolari: l'amilosio, molecola lineare composta da 200 a 2000 unità di D-glucosio legate con legami α 1-4, e l'amilopectina, molecola ramificata che contiene fino a 200.000 unità di D-glucosio

legate sia con legami α 1-4 sia con legami α 1-6 nei punti di ramificazione (White, 2001).

Le proteine della cariosside del mais sono distribuite per il 16% nell'embrione, per l'80% nell'endosperma e per il 4% nei tegumenti (cf. Wilson, 1987).

La maggior parte dei lipidi presenti nella cariosside di mais è concentrata nello scutello embrionale (85%) dove essi sono depositati in corpi oleosi (Earle et al, 1946; Weber, 1987a).

Il mais, nella specie *Zea Mays*, è dotata di notevole polimorfismo sia di tipo vegetativo e fisiologico, che per la forma e la caratteristica delle cariossidi che porta a dividere, il mais coltivato, in 7 gruppi descritti nella tabella 3 (Giardini, 1989).

<i>Zea mays indentata</i>	Mais dentato (dent corn)
<i>Zea mays indurata</i>	Mais vitreo (flint corn)
<i>Zea mays amilacea</i>	Mais tenero (soft corn)
<i>Zea mays saccharata</i>	Mais dolce (sweet corn)
<i>Zea mays everta</i>	Mais da scoppio (pop-corn)
<i>Zea mays ceratina</i>	Mais ceroso (waxy corn)
<i>Zea mays tunicata</i>	Mais vestito (pod corn)

Tabella 3: sottospecie di *Zea mays*

1.1.2 Usi della granella di mais

L'americana Corn Industries Researches Foundation ha schedato ben 500 prodotti di consumo quotidiano fabbricati con mais e suoi derivati. Tra questi si annoverano: olio, semolati per polenta, farine (per pane, biscotti e pasta), corn-flakes, whisky, destrine, ed etanolo.

L'interesse rivolto a questa coltura da parte del settore industriale è riassumibile in tre punti:

- 1) è il cereale che produce maggiori quantità di sostanza secca e di granella per unità di superficie;
- 2) è una preziosa e duttile fonte di materie prime per molte industrie;
- 3) la genetica, che da oltre 80 anni studia questa specie, è in grado, anche con gli apporti delle tecniche genetiche avanzate, di mettere a punto dei "tipi" adatti a numerosissime esigenze industriali di alto valore aggiunto, sia per la qualità dei prodotti sia per la maggior resa nei processi di trasformazione, recuperando la redditività della coltura. Un esempio è lo studio di genotipi con diversi contenuti, in percentuale, di amilosio (tabella 4).

Provenienza	% amilosio	% amilopectina
Mais	25	75
Mais waxy	< 1	> 99
Mais ae	55-70	45-30

Tabella 4: contenuto % della frazioni amilosio e amilopectina in diversi tipi di mais (mais, mais waxy, mais amylose extender)

La granella è generalmente utilizzata come mangime per gli animali e per la produzione di farina, amido, olii da cucina, alcool industriali, bevande alcoliche, snacks, tortillas, alimenti per la prima colazione e altri prodotti. L'uso del mais in prodotti "pronti da mangiare" come corn-flakes, snack e altre miscele, ha fatto aumentare l'attenzione dei consumatori verso cibi che associano ai fattori nutrizionali il miglioramento dello stato di salute.

1.1.3 Contaminazione da micotossine della granella di mais

La granella di mais, durante la stagione di coltivazione e durante il periodo di stoccaggio, può essere contaminata da funghi e da parassiti che possono indurre metaboliti tossigeni quali aflatossine, fumonisine, zearalenone, e altro ancora; pertanto molta attenzione deve essere posta per limitare il livello di contaminazione provocato da questi.

L'Unione Europea ha fino ad oggi fissato limiti massimi per le aflatossine negli alimenti ad uso umano e zootecnico (Regolamenti UE n. 466/01, 2174/03 e 683/04); per quanto riguarda deossinivalenolo, zearalenone e fumonisine, il Regolamento n. 856/05 fissa i limiti negli alimenti per l'uomo.

I limiti fissati per il mais e i prodotti derivanti, destinati al consumo umano e zootecnico, sono riportati in tabella 5.

PRODOTTI	TOSSINA	CONTENUTI MASSIMI AMMISSIBILI ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Cereali (compreso il grano saraceno) e prodotti derivati	Aflatossine	B1 2,0; B1+B2+G1+G2 4,0
Frumento duro, avena e mais	Deossinivalenolo (DON)	1750
Farine di cereali (compreso mais), mais spezzato (grits), semola di mais		750
Biscotti, snacks e cereali da colazione		500
Prodotti a base di cereali per neonati e bambini		200
Mais	Zearalenone (ZEA)	200
Farine di mais, mais spezzato (grits) e olio di mais raffinato		200
Biscotti, snaks e cereali da colazione		50
Prodotti a base di cereali per neonati e bambini		20
Mais	Fumonisine B1+B2	2000
Farine di mais, mais spezzato (grits)		1000
Prodotti a base di mais per il consumo diretto		400
Prodotti a base di mais per neonati e bambini		200

Tabella 5: Livelli massimi di aflatossine (previsti da regolamenti UE n. 466/01, 2174/03 e 683/04), deossinivalenolo, zearalenone e fumonisine (previsti dal regolamento UE n 856/05) in mais e prodotti derivati o a base di mais

1.2 GLI ANTIOSSIDANTI

Gli antiossidanti sono una classe di composti eterogenei: ne fanno parte vitamine, minerali, aminoacidi essenziali.

Tali composti hanno una capacità fondamentale, riescono a diminuire la velocità di ossidazione dei metaboliti nell'organismo. Gli antiossidanti proteggono queste sostanze evitando meccanismi di ossidazione dei costituenti lipidici e fanno in modo che gli acidi grassi saturi non si scompongano e si combinino con altre molecole diventando nocive per l'organismo (Langeseth, 1995).

L'ossidazione del grasso dà origine a radicali liberi, molecole che hanno perduto, nella loro orbita più esterna, un elettrone. Poiché essi tendono spontaneamente a raggiungere una condizione di equilibrio reagiscono con altri atomi o molecole trasferendo questa condizione di instabilità ad altre specie molecolari. Questa reazione a catena è considerata responsabile dei processi di invecchiamento e di conseguenza problemi all'organismo (Palace et al, 1999).

Il mais, è una ottima fonte di antiossidanti naturali quali carotenoidi e tocoli che, come dimostrato da numerosi studi, possono prevenire numerose malattie quali cataratta, diabete, tumore e patologie del tratto intestinale, cronico-degenerative, renali e cardiovascolari (Basu et al, 2001).

1.2.1 I carotenoidi

I carotenoidi sono pigmenti, di colore dal giallo al violetto, molto diffusi in natura (ne sono stati caratterizzati più di 600), privi di azoto nella molecola e solubili nei grassi (Moss et al, 1976).

L'intensità del loro colore è dovuta al sistema cromoforico, costituito da un elevato numero di doppi legami coniugati, responsabili anche della grande instabilità dei carotenoidi, che si ossidano facilmente all'aria e sono notevolmente modificati dalla presenza di acidi minerali. Per esposizione alla luce e ad altri agenti, i carotenoidi naturali, in cui i doppi legami non ciclici sono sempre nella configurazione *trans*, possono trasformarsi in una miscela di stereoisomeri (isomerizzazione *trans-cis*), nei quali uno o più doppi legami si sono spostati in posizione *cis* (Moss et al, 1976).

Lo scheletro della molecola dei carotenoidi consiste, generalmente, di una porzione centrale, con 22 atomi di carbonio, e due terminali di 9 atomi di carbonio ciascuna. Le unità terminali possono essere acicliche, come nel licopene, oppure tutte e due cicliche, come nell' α e β -carotene, o una ciclica e l'altra ciclica, come nel γ -carotene (Goodwin, 1980).

Alla famiglia dei carotenoidi appartengono: i caroteni (α -carotene, β -carotene, licopene) che sono costituiti solo da carbonio ed idrogeno, e le xantofille o ossicarotenoidi che presentano ossigeno all'interno di un gruppo funzionale idrossilico (luteina, zeaxantina, criptoxantina), chetonico (cantaxantina), epossidico (violaxantina), metossilico o carbossilico (Bender, 1992; Groff et al, 1995).

I carotenoidi sono stati isolati dalle piante, dalle alghe, dai batteri e dal mondo animale. Sono responsabili, per esempio, della colorazione rossa dei pomodori (licopene), di quella arancio delle carote (β -carotene), del giallo del seme di mais (zeaxantina), etc. (Goodwin, 1976).

I carotenoidi, nelle piante, sono localizzati nell'apparato fotosintetico e quindi coinvolti nel sistema di trasporto della radiazione luminosa ma sono anche essenziali nella protezione delle stesse dalla produzione di radicali liberi che si verifica durante il processo fotosintetico (fotossidazione) (Goodwin, 1977).

Le specie animali, compreso l'uomo, non sono in grado di sintetizzare questi composti e se ne riforniscono dal mondo vegetale, assumendoli con la dieta, e poi li modificano. Alcuni di questi pigmenti sono quindi importanti come provitamine A e quindi di essere utilizzato come fonte di vitamina A da parte dell'organismo umano (Sandmann, 2001).

I carotenoidi maggiormente contenuti nella granella di mais sono zeaxantina, luteina, β -carotene e β -criptoxantina (Weber, 1987b; Sies et al, 1995) (figura 1).

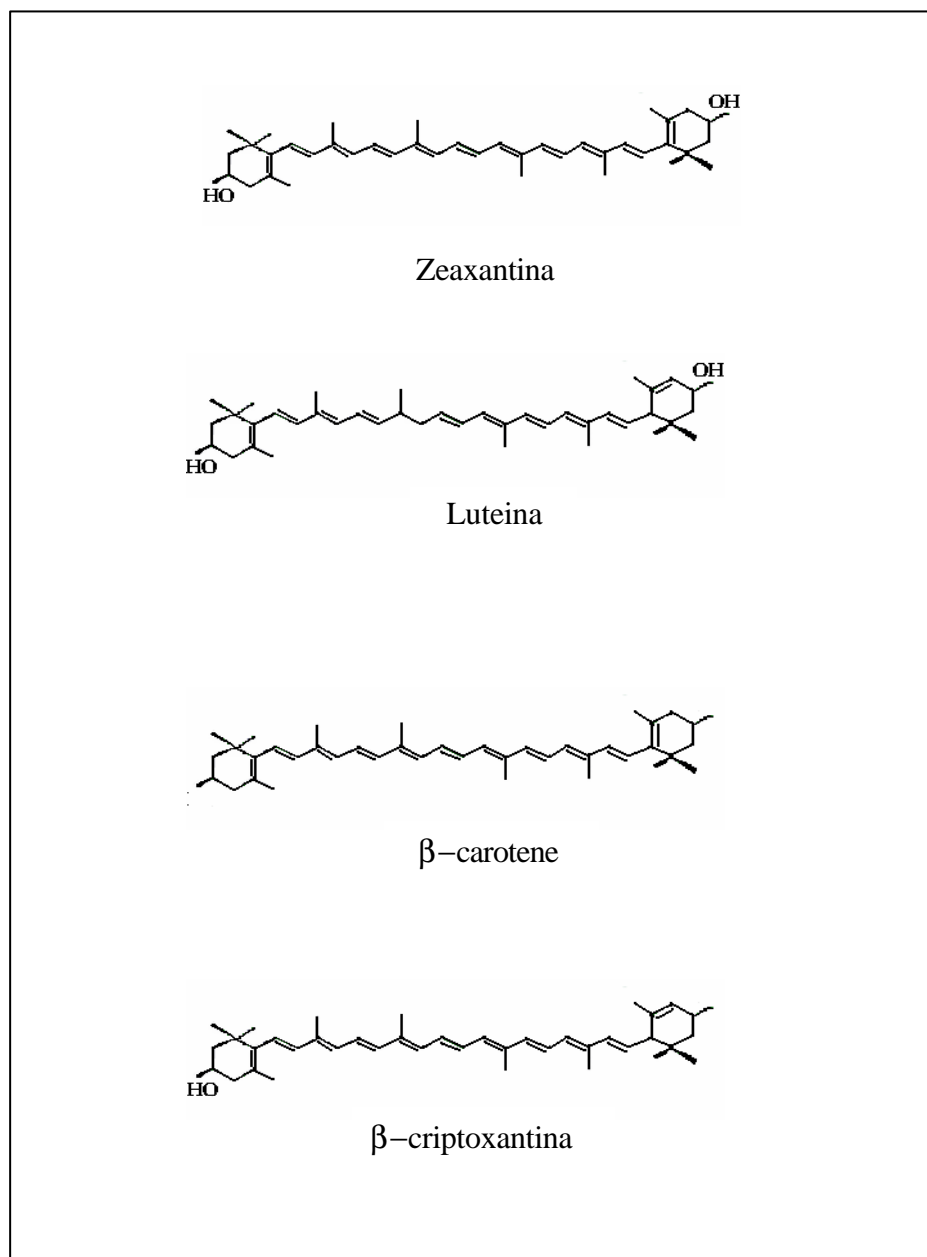


Figura 1: formula di struttura dei principali carotenoidi contenuti nella granella di mais

1.2.2 La vitamina E

Il termine vitamina E indica generalmente i tocoli, che consistono di due classi di molecole: i tocoferoli e i tocotrienoli.

Sia i tocoferoli che i tocotrienoli sono rappresentati da quattro omologhi, α , β , γ e δ (Rupérez et al, 2001) di cui si rappresenta la formula di struttura nella figura 2.

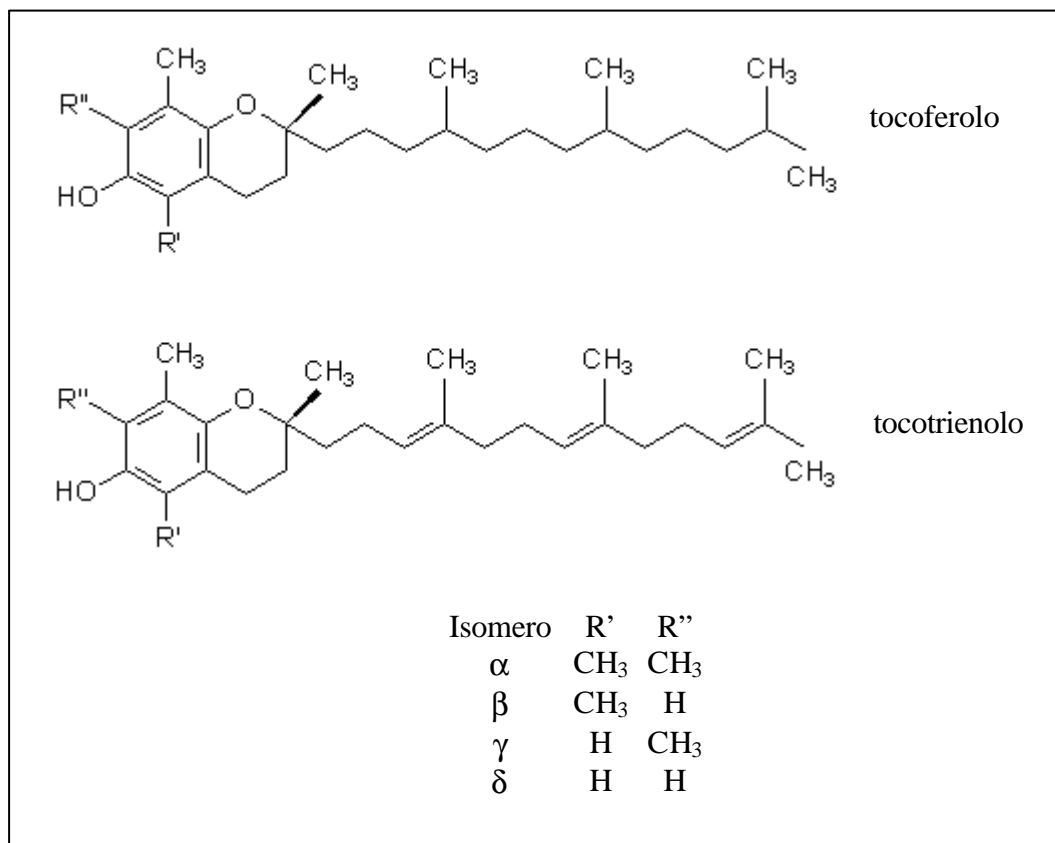


Figura 2: struttura chimica dei quattro isomeri di tocoferoli e tocotrienoli

Non tutte le forme hanno la stessa attività biologica. Infatti nel plasma umano sembra sia presente e attivo il solo α -tocoferolo; ciò dipende dal fatto che la proteina che trasporta la vitamina E (α -TTP) riconosce selettivamente l'alfa-tocoferolo (Suarna et al, 1993; Serbinova et al, 1991).

La vitamina E è un potente antiossidante, fondamentale nella lotta ai radicali liberi (Christen et al, 1997). Grazie a questa sua fondamentale caratteristica svolge diverse funzioni (Combs, 1992; Azzi et al, 1995; Dowd et al, 1995; Meydani, 1995):

- Protegge la vitamina A dalla scomposizione, la vitamina C e quelle del gruppo B dall'ossidazione e migliora la trasportabilità dell'ossigeno da parte dei globuli rossi.
- È coinvolta anche nei processi energetici, aumentando la resistenza del soggetto. Dal punto di vista cardiovascolare, è un leggero vasodilatatore, svolge attività antitrombotica e rinforza le pareti dei capillari.
- Protegge dall'ossidazione diversi ormoni e consente un corretto utilizzo da parte dell'organismo dell'acido linoleico; consente una riduzione del fabbisogno di vitamina A.
- Stimolando la diuresi, migliora la situazione di soggetti cardiopatici e/o ipertesi.
- Migliora la messa a fuoco della vista nelle persone di mezza età.

Da questo breve quadro si comprende come possa essere notevolmente attiva nella difesa della salute e soprattutto nella prevenzione dell'invecchiamento.

Come le altre vitamine liposolubili, viene assorbita in presenza di sali biliari e grassi. Assimilata nell'intestino è trasportata al fegato, dove viene immagazzinata; è

anche depositata in altri organi (tessuti grassi, nel cuore, nei muscoli, nei testicoli, nell'utero, nel sangue e nelle ghiandole surrenali e pituitaria) (Burton et al, 1990).

La vitamina E viene distrutta dal calore della cottura, dai raggi ultravioletti e dall'ambiente alcalino (come il bicarbonato di sodio). Gli alimenti che contengono grandi quantità di vitamina C possono favorire l'assorbimento della vitamina E (Eberlein-Konig, 1998).

I tocoli maggiormente contenuti nella granella di mais sono α -, δ - e γ -tocoferolo (Weber, 1987b; Grams et al, 1970)

1.3 LE MICOTOSSINE

Le micotossine sono delle sostanze chimiche ad azione tossica nei confronti dell'uomo e degli animali (micotossicosi acute e croniche). Queste vengono prodotte, in particolari condizioni ambientali, da numerose specie di funghi filamentosi microscopici. Le muffe tossigene più diffuse in Europa appartengono al genere *Aspergillus*, *Penicillium* e *Fusarium*.

Attualmente, le micotossine rappresentano uno degli aspetti più rilevanti e preoccupanti della contaminazione di alimenti e mangimi, 25% delle derrate alimentari (FAO/WHO, 1995). La loro elevata tossicità e diffusione, il numero crescente delle derrate alimentari passibili di contaminazione e l'impatto delle micotossine sulla salute dell'uomo e degli animali e sull'economia rappresentano alcuni dei parametri causali di questo rischio emergente (Wood, 1992)

Finora sono state identificate più di 300 micotossine (Betina, 1984), ma solo per alcune sono stati riconosciuti effetti tossici.

Le micotossine maggiormente significative per la contaminazione di alimenti e mangimi (Devegowda et al, 1998) troviamo: le aflatossine (AFLs), l'ocratossina A (OTA), le fumonisine (FBs), i tricoteceni, lo zearalenone (ZEA).

La sintesi delle micotossine è strettamente connessa alla crescita fungina (senza crescita del fungo tossigeno, la produzione di tossine non avviene). Le condizioni che influenzano la biosintesi delle micotossine sono peculiari per le singole specie e includono condizioni geografiche ed ambientali, pratiche di coltivazione, stoccaggio e tipo di substrato (Council for Agricultural Science and Tecnology, 2003).

Nella tabella 6 sono riportati i valori relativi ad alcuni fattori ambientali condizionanti lo sviluppo fungino. Una volta prodotte, le micotossine residuano nelle derrate alimentari anche laddove la muffa abbia cessato il suo ciclo vitale o sia stata rimossa dalle operazioni tecnologiche di lavorazione dell'alimento o del mangime. Inoltre, le principali micotossine sono resistenti alle normali operazioni di cottura degli alimenti.

Fattori ambientali	minimo	ottimo	massimo
Temperatura (°C)	- 3,0	20-35	60
Attività dell'acqua (a_w)	0,65	0,80-0,95	0,99
Ossigeno (%)	0,14	> 2,0	-
pH	2,0	4,5-6,5	8,0
Anidride carbonica (%)	-	< 10,0	> 15,0

Tabella 6: Fattori ambientali che influenzano la crescita fungina (Fonte Oldenburg, 1991)

Le matrici alimentari suscettibili all'attacco fungino includono sia materie prime quali cereali, semi oleaginosi, semi di caffè e cacao, spezie, frutta secca ed essiccata (contaminazione diretta), sia prodotti derivati e trasformati quali pasta, vino, birra, uvetta, cacao e cioccolata, caffè tostato e succhi di frutta (contaminazione indiretta).

Talvolta, si possono verificare alterazioni a carico del contenuto in micotossine di un alimento, soprattutto quando l'alimento viene sottoposto a processi di trasformazione. Ad esempio, la molitura dei cereali implica una concentrazione di micotossina nelle parti cruscali e una diminuzione nelle frazioni più raffinate, dipendente dal tipo di micotossina e di cereali. Anche il processo di caseificazione

comporta la concentrazione della aflatossina AFM 1 nei formaggi di un fattore peculiare per ogni tipo di formaggio.

Le derrate alimentari vengono, quindi, contaminate in modo preferenziale da parte di alcune specie fungine (tabella 7).

MICOTOSSINA	DERRATE ALIMENTARI
Aflatossine B1, B2, G1 e G2	Cereali, semi oleaginosi, spezie, frutta fresca e secca, mais, arachidi, cotone, mandorle, pistacchi, nocciole e noci
Aflatossina M 1	Latte e derivati
Ocratossina A	Cereali, spezie, cacao, caffè, carni suine ed avicole, vino, birra
Zearalenone	Mais
Deossinivalenolo, T-2, HT-2	Grano
Fumonisine	Mais

Tabella 7: esempi di derrate alimentari contaminate in modo preferenziale da parte di alcune specie fungine

1.3.1 Micotossine nei cereali

Anche per i cereali le micotossine che si riscontrano più frequentemente sono prodotte da funghi (Moretti et al, 2002) appartenenti ai generi:

- *Fusarium*
- *Aspergillus*
- *Penicillium*

Alcuni di questi organismi produttori di micotossine possono colpire i vari tipi di cereali in pieno campo, altri possono creare problemi alle materie prime mal conservate (Munkvold, 2003). Si può, inoltre, avere contemporaneamente la presenza di più tossine derivate da funghi diversi nella stessa derrata (Moretti et al, 2002). La presenza visibile di ammuffimenti è sempre indice di deterioramento della qualità e di probabile presenza di micotossine, mentre l'assenza visibile di ammuffimenti non garantisce la mancanza.

Nella tabella 8 vengono riportati i funghi produttori, micotossine prodotte e gli effetti clinici che le tossine causano nell'uomo e negli animali.

1.3.1.1 *Fusarium*

Abbiamo diversi funghi appartenenti al genere *Fusarium* che producono differenti tossine nel mais, questi sono:

- *Fusarium culmorum e graminearum* che producono Tricoteceni (DON) e Zearalenone (ZEA);

- *Fusarium verticillioides e proliferatum* che producono fumonisine;

I funghi appartenenti al genere *Fusarium* sono capaci di nutrirsi dei vegetali morti (vita saprofita) e si conservano nei residui delle piante rimaste nel campo dopo la raccolta.

In presenza di *Fusarium graminearum* i marciumi sono caratterizzati dalla comparsa sulle cariossidi di muffa rossastra (Moretti et al, 2002). La muffa può invadere totalmente le brattee e insinuarsi tra queste e la spiga. Questi patogeni possono attaccare anche lo stocco compromettendo la stabilità della pianta. Il fungo entra soprattutto attraverso le barbe della spiga, le setole (Reid et al, 1992).

In presenza di *Fusarium verticillioides e proliferatum* si manifesta, sulle cariossidi, una muffa quasi bianca con tenue sfumature rosa che con il passare del tempo diventano rossastre. In caso di infezione tardiva sulla corona delle cariossidi si manifestano tipiche striature biancastre (CAST, 2003).

1.3.1.2 Aspergillus

Abbiamo diversi funghi appartenenti al genere *Aspergillus* che producono differenti tossine nel mais, questi sono:

- *A. flavus* che produce Aflatossina B1 (nel latte trasformata in M1) e B2;
- *A. parasiticus* che produce Aflatossine (B1, B2, G1, G2);
- *A. ochraceus* e *A. niger* che producono Ocratossine.

Gli aspergilli sono muffe tipiche di località e stagioni con elevate temperature ed umidità relativa. Si sviluppano anche in magazzino in condizioni di umidità superiori al

15% causando deterioramento ed aumento del contenuto di micotossine, per garantire la conservazione del mais lo si deve essiccare portandone l'umidità a valori prossimi del 13% (CAST, 2003).

L'attacco fungino è favorito da danni causati alle spighe da larve di insetti, uccelli, grandine ecc., che provocano lesioni sulle cariossidi (Wildstrom, 1996).

1.3.1.3 *Penicillium*

I funghi di tipo *Penicillium*, detto "Blue eye" (occhio blu), producono Ocratossine. Il marciume da *Penicillium* è favorito dal danneggiamento delle spighe dovuto a lesioni meccaniche o insetti. La sintomatologia tipica è una muffa verde-bluastro sulla parte apicale o sul tutolo della spiga. Il tipico "occhio blu" è dovuto alle spore che si sviluppano sulle cariossidi e sull'embrione invasi dal fungo, che si scoloriscono. Gli aumenti di calore e un tasso di umidità superiore al 15% della granella immagazzinata favoriscono lo sviluppo di questo fungo (CAST, 2003).

Fungo produttore	Cond. di sviluppo: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Temp. dell'aria ▪ % Um. Rel. Aria ▪ % Um. Granella 	Micotossina prodotta	Effetti clinici
<i>Aspergillus flavus;</i> <i>Aspergillus parasiticus</i>	Temp. 10-42°C opt. 32°C Um. Rel. Aria 82% Um. granella 16-30%	Aflatossine B1, B2, G1, G2	Nell'uomo: cancerogene; genotossiche Negli animali: tossiche per il fegato; riduzione crescita e produzioni.
<i>Aspergillus ochraceus;</i> <i>Penicillium s.p.</i>	Temp. 5-35°C opt. 28°C Um. Rel. Aria >80% Um. granella 16-20%	Ocratossina A	Nell'uomo: tossica per rene e sistema immunitario. Negli animali: disturbi digestivi, diarrea e emorragie; in polli e maiali causa nefropatia cronica primaria.
<i>Fusarium graminearum;</i> <i>culmorum</i>	Temp. 4-35°C opt. 25°C Um. Rel. Aria 94% Um. granella 20-21%	Deossinivalenolo (DON), Zearalenone (ZEA)	Nell'uomo: vomito. Negli animali: DON rifiuto del cibo, vomito e emorragie; ZEA turbe riproduttive.
<i>Fusarium verticillioides;</i> <i>proliferatum</i>	Temp. 4-36°C opt. 25°C Um. Rel. Aria 91% Um. granella 18-20%	Fumonisine	Nell'uomo: sospetto cancro all'esofago. Negli animali: meningite tossica (cavalli); pleuropolmoniti (maiali); epatite e immunodepressione (bovini).

Tabella 8: tabella riassuntiva sui funghi produttori, micotossine prodotte ed effetti clinici che le micotossine causano nell'uomo e negli animali

1.4 EFFETTI DELLE MICOTOSSINE SUI SISTEMI ANTIOSSIDANTI

Il delicato equilibrio tra antiossidanti e pre-ossidanti, nell'organismo in generale (e specialmente nelle cellule), è essenziale per la regolazione di vari percorsi metabolici indirizzati al mantenimento, crescita, sviluppo, e protezione dalle condizioni di stress (Groff et al, 1995). L'integrazione nella dieta di antiossidanti, quali vitamina E e carotenoidi, aiuta a mantenerne il corretto equilibrio nel metabolismo cellulare (Galvano et al, 2001). Le micotossine danneggiano e diminuiscono la presenza di tali antiossidanti (Surai et al, 2002).

In generale la sindrome da malassorbimento è un esito molto frequente di tutte le più comuni micotossicosi, le quali, oltre a stimolare la perossidazione lipidica (Yin et al, 1998), possono avere anche un effetto diretto sull'ossidazione cellulare (Abel et al, 1998; Gautier et al, 2001).

Non è ben chiaro se le micotossine stimolino la perossidazione lipidica direttamente aumentando la produzione di radicali liberi o se l'accresciuta suscettibilità dei tessuti alla perossidazione lipidica sia un risultato della compromissione del sistema antiossidante (Surai et al, 2005).

1.5 LA PROTEZIONE DAI RADICALI LIBERI: GLI ANTIOSSIDANTI COME RADICAL SCAVENGERS.

Un radicale libero può essere definito come un frammento di una molecola con uno o più elettroni spaiati, oppure con un numero dispari di elettroni, che può avere una vita indipendente (Pryor, 1976).

I radicali liberi vengono solitamente descritti come specie molto instabili e reattive, questo però non è vero per tutti in generale. La loro reattività dipende sicuramente dalla loro stabilità, ma anche dalla loro concentrazione nell'ambiente, dalla presenza di altre sostanze e dalla temperatura. Per rompere un legame chimico ed avere un radicale libero è necessario fornire alla molecola una certa quantità di energia: energia di dissociazione, che è diversa per legami differenti, e, per uno stesso legame, può variare a seconda della molecola considerata (Pryor, 1976).

L'anione superossido (una molecola di ossigeno cui è stato tolto un elettrone) è il radicale che si forma più comunemente nel metabolismo (Faber et al, 1990). Esso è indispensabile per lo svolgimento del complesso delle reazioni che portano alla produzione di ATP (la molecola che serve ad immagazzinare energia nelle cellule), aiuta a combattere i batteri e facilita la sintesi di estrogeni, testosterone e corticosteroidi. Sfortunatamente però, alcuni radicali sfuggono al controllo, e cercano di riequilibrare la loro struttura elettronica catturando elettroni altrui (Faber et al, 1990), a danno soprattutto di acidi grassi, proteine o DNA, che si trasformano a loro volta in radicali liberi, scatenando reazioni radicaliche incontrollate ed in successione (Muggli, 1993).

Il nostro organismo è costituito da circa 60000 miliardi di cellule che producono costantemente radicali liberi, e un buon 6% di essi sfugge ai meccanismi biologici di controllo, provocando un danno ossidativo. Sono molto numerosi i processi, fisiologici e patologici, negli organismi viventi, sia vegetali che animali, in cui si ha la formazione di specie reattive radicaliche (Halliuel et al, 1989).

L'aumento della produzione di specie radicaliche, o una diminuzione delle difese antiradicaliche, o entrambe le cose assieme, determinano l'attacco, da parte dei radicali formati, di molti costituenti cellulari ed il loro danneggiamento irreversibile. L'ossigeno, in particolare, essenziale per la maggior parte dei processi cellulari, può essere altamente tossico (Langeseth, 1995).

I radicali liberi dell'ossigeno sono potenzialmente in grado di danneggiare tutti i componenti cellulari, quali acidi nucleici, proteine, carboidrati e lipidi, compromettendone l'effettivo funzionamento.

In particolare, l'ossidazione incontrollata dei lipidi, costituenti le membrane (lipoperossidazione), è la più importante espressione della tossicità dell'ossigeno, causa di alterazioni funzionali e strutturali che si riscontrano anche durante intossicazioni da sostanze estranee all'organismo e in alcune fasi della cancerogenesi (Muggli, 1993).

La protezione naturale nei confronti dei radicali liberi si deve essenzialmente all'intervento di enzimi protettivi, quali per esempio: la tioredossina riduttasi, la riduttasi, la glutatione perossidasi, la superossido dismutasi, la catalasi, la lattoperossidasi, presenti sia a livello intracellulare che extracellulare (Halliuel et al, 1989).

Le reazioni radicaliche possono essere inibite anche da alcune sostanze che reagiscono con i radicali, bloccando la serie di reazioni a catena da essi innescata, o rallentandola attraverso la formazione di radicali più stabili. Un inibitore che abbassa la concentrazione di radicali liberi presenti è detto radical scavenger (Atroschi et al, 2002).

Gli antiossidanti sono degli inibitori, che, a basse concentrazioni, impediscono il deterioramento ossidativo di una vasta gamma di substrati (Pompella, 1997).

Alcuni carotenoidi sono potenti antiossidanti, e svolgono un importante ruolo di difesa del nostro organismo dai radicali liberi (Krinsky, 1989 e 1998). In particolare β -carotene, licopene e luteina proteggono la pelle dagli effetti dannosi della luce ultravioletta, inibiscono lo sviluppo di cellule cancerose e prevengono i disturbi circolatori e visivi, con efficacia provata sperimentalmente anche nell'uomo (Langeseth, 1995).

E' stato inoltre dimostrato che i carotenoidi in associazione con vitamine C ed E rappresentano un meccanismo più efficiente per contrastare il deterioramento fisico indotto dai radicali liberi, cioè il risultato che deriva dalla sinergia di questi composti è superiore rispetto a quello ottenuto con gli stessi da soli (Eberlein-Konig, 1998).

La vitamina E è il più potente antiossidante secondario dei sistemi biologici (Christen et al, 1997), ed esplica la sua azione prevalentemente a livello delle membrane plasmatiche e delle lipoproteine plasmatiche, è detto secondario poiché non previene le ossidazioni, ma le rallenta. Il radicale della vitamina E, infatti, possiede la specifica caratteristica degli scavengers, cioè di quelle molecole che interagendo con un radicale libero gli donano un elettrone, trasformandosi in specie radicaliche poco reattive (Esterbauer et al, 1991).

Anche i radicali poco reattivi devono però essere stabilizzati; il riciclaggio della vitamina E sembra avvenire principalmente ad opera della vitamina C (acido ascorbico). L'interazione del radicale vitamina E con l'acido ascorbico, riporta la vitamina E al suo stato molecolare iniziale, ma forma un radicale ascorbato. Due radicali ascorbato possono poi dismutare tra di loro dando luogo ad una molecola di acido ascorbico ed una di acido deidroascorbico, terminando la catena di reazioni (Eberlein-Konig, 1998).