

Evidenze della Tradizione Ayurvedica®

Servizio di aggiornamento, informazione ed approfondimento in Ayurveda

Benefica® - Servizio scientifico

newsletter n°66 Aprile 2021

Profili di prodotto: olio di Sesamo

Produzione dell'olio di Sesamo, olio di Sesamo alimentare, olio di Sesamo per il massaggio, olio di Sesamo deodorato

Olio di Sesamo



Ogni anno il mondo consuma mediamente 120 milioni di tonnellate di grassi e di oli commestibili.

Circa dal 2003 l'olio di Sesamo si attesta su una produzione annua media mondiale di 760.000 tonnellate, ed è il dodicesimo olio vegetale (per volumi) prodotto nel mondo, dopo l'olio d'oliva e l'olio di cartamo (*Carthamus tinctorius*) che sono prodotti in maggiore quantità. L'olio di soia è il principale per produzione mondiale e rappresenta il 30% della produzione mondiale di grassi e oli commestibili seguito da vicino dall'olio di palma, ed dall'olio di colza.^{[24][62][59]}

L'India e la Cina sono i maggiori produttori di olio di Sesamo e insieme rappresentano quasi la metà la produzione mondiale totale di olio di Sesamo. Oltre a Cina e India, Myanmar, Sudan e il Giappone sono tra i primi cinque produttori di olio di Sesamo.^[59]

In India attualmente l'olio di Sesamo è utilizzato ampiamente per usi cosmetici, nell'industria farmaceutica e nella produzione di oli medicinali mentre è meno usato come olio alimentare rispetto a paesi come Cina e Giappone. Come noto l'olio di Sesamo è forse quello più utilizzato in Ayurveda singolarmente per diverse procedure o come base per la preparazione e la diluizione dei taila medicati e l'India ne offre produzioni altamente specializzate. La produzione dell'olio di Sesamo, per uso alimentare o dermocosmetico, è storicamente tuttavia diffusa in gran parte del mondo principalmente in Cina, Giappone, Corea e Africa ma ne esiste una significativa realtà anche negli Stati Uniti (Benne). Nel mondo quindi vengono prodotte molte varietà di olio di Sesamo che sono diverse a seconda del paese di origine e dello specifico uso per cui sono prodotti e cioè quello alimentare/nutraceutico, quello dermocosmetico e quello farmaceutico.^[59]

Alla base della diversità dei vari oli di Sesamo vi sono principalmente la varietà del seme di Sesamo impiegata, il trattamento dei semi prima dell'estrazione dell'olio, le metodiche di estrazione e le procedure di raffinazione a cui gli oli vengono sottoposti prima di essere commercializzati.

Differenze tra Olio di Sesamo alimentare e per uso esterno



Attualmente vengono prodotti e commercializzati nel mondo più tipi di olio di Sesamo (da *Sesamum indicum* L.) che possono essere sostanzialmente divisi in due gruppi e cioè l'olio di Sesamo per uso alimentare e l'olio di Sesamo per uso non alimentare, come quello ad uso tecnico farmaceutico o quello utilizzato per il massaggio ayurvedico.

Sull'argomento è importante premettere che le due tipologie di olio non risultano una migliore dell'altra ma risultano invece diverse secondo le diverse procedure di produzione da cui provengono e sono quindi preferibili l'una all'altra secondo la specificità d'uso. Le due tipologie di olio di Sesamo infatti, pur presentando un contenuto simile di acidi grassi insaturi (acido oleico e linoleico) risultano diverse nel contenuto di altre sostanze bioattive perché sono il risultato di metodiche di produzione diverse con tutte le variabili delle aziende produttrici e dei paesi di origine.

Le fonti storiche dei sistemi medicinali tradizionali di India, Cina, Giappone e di alcuni paesi dell'Africa tramandano le antiche metodiche di produzione e estrazione che tuttavia si dimostrano molto laboriose e non adatte alla produzione di olio di Sesamo in grandi quantità. L'olio di Sesamo grezzo ottenuto dalla tradizionale prima spremitura a freddo è un olio completo di elevata qualità (utilizzabile anche solo dopo una semplice filtrazione o una delicata raffinazione) che possiede tuttavia, sulla base della varietà genetica dei semi di Sesamo utilizzata e del pre trattamento dei semi, un sapore tipico e un forte odore caratteristico oltre a una colorazione molto variabile; queste caratteristiche dell'olio grezzo primitivo non sempre sono apprezzate nel mondo contemporaneo.

Le moderne esigenze produttive dell'olio di Sesamo su larga scala hanno reso quindi necessario l'adottare metodiche più efficienti e specifiche per ottenere un olio di Sesamo che incontri le esigenze del moderno gusto alimentare e dell'uso dermocosmetico/farmaceutico garantendo inoltre un sicuro profilo tossicologico. La quantità e la qualità dell'olio di Sesamo prodotto sono determinate da diversi fattori e dalla

scelta della varietà genetica dei semi; le varietà nere e marrone producono una minore quantità di olio rispetto alla varietà bianca ma presentano un migliore profilo antiossidante (quantità e rapporto di sesamina e sesamolina).^[59]

Le differenze produttive dell'olio di Sesamo per uso alimentare e dermocosmetico/farmaceutico, oltre che dalla metodica estrattiva scelta (per resa e per i quantitativi di produzione ^[108]), dipendono principalmente dalle procedure di pre-trattamento del seme preliminari all'estrazione (decorticazione e/o tostatura), e dai procedimenti di raffinazione più o meno profonda che si rendono necessari, dopo spremitura, per ottenere caratteristiche fisiche e organolettiche desiderate per l'uso (es. limpidezza, profumo, gusto per quello alimentare). Alcuni specifici e moderni processi produttivi prevedono prima dell'estrazione anche la frantumazione dei semi e una fase di essiccazione.^[59]

Nel mondo ed in India, tranne che in Oriente, per la produzione dell'olio di Sesamo alimentare e della farina di Sesamo, i semi del sesamo vengono generalmente decorticati (dehulling) prima dell'estrazione. La decorticazione si rende praticamente indispensabile per eliminare il contenuto del pericarpo di acido ossalico indesiderabile (che per via orale si comporta come antinutriente ed ha un sapore amaro), di fibra indigeribile e per eliminare il gusto amaro e l'odore sgradevole, tuttavia il pericarpo del seme contribuisce alla presenza di sostanze antiossidanti e alla stabilità dell'olio di Sesamo soprattutto per la varietà nera.^{[1][12][23]}

Per la produzione di olio di Sesamo alimentare la decorticazione dei semi migliora alcune caratteristiche dell'olio ma influisce sulla sua stabilità poiché non contiene l'originario profilo fitochimico dell'intero seme; i semi interi (non decorticati) del Sesamo sono una maggiore fonte di calcio e di ferro (280 milligrammi di calcio e 4 milligrammi di ferro da 28,34 g di semi interi essiccati e 20 milligrammi di calcio e solo 1,8 milligrammi di ferro da 28,34 g di semi decorticati essiccati). I semi interi di Sesamo, rispetto a quelli mondati, sono più ricchi di niacina e folati.^[59]

In Cina e Giappone, dove è molto diffuso l'uso alimentare dell'olio di Sesamo, i semi generalmente non vengono decorticati perché successivamente sottoposti a un procedimento di torrefazione per conferire all'olio un piacevole gusto aromatico molto apprezzato; per la torrefazione dei semi la decorticazione non è indicata.^[59]

Il processo di torrefazione, a seconda delle temperature e dei tempi del procedimento, influenza il prodotto finito nel quale determina ad esempio una riduzione della originaria componente fosfolipidica dei semi.^[59]

L'olio di Sesamo da semi torrefatti, in genere dal colore intenso e molto aromatico, in genere viene consumato come tale e non viene particolarmente raffinato.^[59]

Come anticipato, l'olio di Sesamo grezzo, ottenuto con diverse metodiche di estrazione da semi decorticati o non

decorticati ma non tostati, viene generalmente raffinato in modo più o meno profondo a seconda dell'uso specifico di produzione. Per l'uso alimentare, dopo la spremitura a freddo (la prima o la seconda per gli oli di buona qualità) e una prima filtrazione, l'olio grezzo viene sottoposto a raffinazione, sbiancamento e deodorazione per ottenere una limpidezza e aromaticità ideali in special modo per l'utilizzo "a crudo" (è meno frequente l'utilizzo dell'olio di Sesamo per la cottura); il procedimento di raffinazione migliora significativamente alcune caratteristiche dell'aspetto e del gusto dell'olio e contribuisce a migliorare la presenza di antiossidanti nell'olio come sesamolo, sesaminolo, epi-sesaminolo che si formano durante anche la raffinazione per trasformazione della sesamina e della sesamolina che naturalmente non hanno proprietà antiossidanti proprie poiché prive di gruppi fenolici.^[59]

Dash, nel suo libro "Terapia del massaggio nell'Ayurveda" (Edizioni Mediterranee 1995 - p.35), descrive la particolare caratteristica "vyavayin" dell'olio di Sesamo come la sua capacità di subire nell'organismo una trasformazione metabolica e di diffondersi in tutto il corpo. La trasformazione metabolica dell'olio di Sesamo, che è diversa a seconda che l'olio venga somministrato per via orale oppure che venga somministrato attraverso la pelle o le mucose, coinvolge anche sesamina e sesamolina che vengono trasformate in sesamolo, sesaminolo, epi-sesaminolo che sono le sostanze con attività antiossidante propria. La raffinazione mirata dell'olio di Sesamo consente, già nella produzione, una trasformazione (epimerizzazione) di sesamina e sesamolina in sesamolo, sesaminolo, epi-sesaminolo che risultano maggiormente concentrate nell'olio raffinato rispetto all'olio grezzo.^[59]

In India, dove vi è la maggior tradizione dell'uso dell'olio di Sesamo per il massaggio ayurvedico, l'olio di Sesamo viene attualmente prodotto, da aziende specializzate, in modo diverso dall'olio di Sesamo per uso alimentare. Per ottenere un olio di Sesamo di elevata qualità per uso dermocosmetico e per il massaggio ayurvedico i semi del Sesamo (varietà nera o marrone), prima dell'estrazione dell'olio, vengono solo prelavati con acqua tiepida o vapore, non vengono decorticati, non vengono tostati e vengono successivamente spremuti a freddo; l'olio grezzo, ottenuto solo dalla prima o seconda spremitura meccanica, viene sottoposto ad una filtrazione naturale e ad una leggera e specifica raffinazione mirata ad eliminare solo la presenza o l'eccesso di sostanze indesiderate (resine, acidi grassi liberi e sostanze coloranti) o potenzialmente dannose per la pelle come ad esempio l'eccesso di ossalati i cui cristalli, a contatto con l'epidermide, possono provocare irritazioni, dermatiti, edemi. Anche nel caso dell'olio di Sesamo per uso esterno una raffinazione mirata consente una positiva trasformazione di sesamina e sesamolina in sesamolo, sesaminolo e epi-sesaminolo. Successivamente l'olio di Sesamo può essere deodorato con metodiche raccomandate fisiche poiché la deodorazione può essere ottenuta anche chimicamente da profondi processi di raffinazione. Questo procedimento, che non prevede la tostatura preliminare dei semi, consente inoltre di evitare

modificazioni molecolari dei bioattivi presenti nei semi crudi, dipendenti dall'esposizione a calore elevato, come ad esempio i fosfolipidi che hanno un ruolo importante anche come sinergici antiossidanti.^[67]

Questo specifico processo di produzione di olio di Sesamo per il massaggio, rispettoso delle indicazioni tradizionali di preparazione, evitando decorticazione e tostatura dei semi, si dimostra altamente conservativo dell'originale integrità e presenza di tutte le componenti biologicamente attive nel seme di Sesamo e che vengono ritenute utili anche quando assorbite anche dalla pelle e molto apprezzate per il massaggio ayurvedico.^[41] Per la produzione dell'olio di Sesamo in tutti i casi viene altamente raccomandata la spremitura meccanica a freddo e la raffinazione con metodiche fisiche. Analogamente la deodorazione, comune anche per l'olio di sesamo dermocosmetico, deve avvenire con metodiche fisiche, in assenza di solventi e in ambientazione controllata, per non influenzare profondamente il profilo organolettico dell'olio ottenuto. Per i motivi sovraesposti per il massaggio ayurvedico quindi è preferibile un olio di Sesamo specifico per uso esterno (dermocosmetico) poiché diverso dall'olio di Sesamo alimentare. Ogni olio di Sesamo possiede una certificazione della sua composizione qualitativa e quantitativa in acidi grassi fondamentali, del loro reciproco rapporto e di tutte le sostanze bioattive ritenute utili per gli effetti biologici. L'olio di sesamo per il massaggio ayurvedico e per uso dermocosmetico deve essere corredato delle certificazioni previste da regolatorio internazionale per la sicurezza d'uso e l'autorizzazione ad essere commerciato (Regolamento (CE) n. 1223/2009 – CPNP reference). Per quanto relativo alla definizione di "olio biologico" è da intendersi un olio di Sesamo, con relativa certificazione, ottenuto da semi provenienti da colture certificate come "biologiche" secondo i disciplinari dei Paesi in cui la pianta di Sesamo viene coltivata (es. India's NPOP).

Produzione dell'olio di Sesamo



L'Ayurveda tramanda l'importanza del Sesamo e dell'olio di Sesamo (Tila taila) sin dalle sue origini.

In India l'importanza dei semi del Sesamo è legata, già nella mitologia, al loro uso come fonte alimentare e di olio impiegato anche come medicinale e originariamente anche per il suo uso nei riti e nelle cerimonie religiose come testimoniato da *Atharva veda*, in particolare nella cultura dell'India settentrionale, e dalla cultura Indù. Sulla storia dell'uso del Sesamo in India è disponibile un ampio paragrafo dedicato nella monografia aziendale di *Sesamum indicum* L. [<https://www.benefica.it/fitoterapia/sesamo-sesamum-indicum-l/>]. L'olio di Sesamo, come la farina di Sesamo si ottengono dall'omonima pianta del Sesamo (*Sesamum indicum* L., sinonimo di *Sesamum orientale* L.), che è chiamato *benniseed* (Africa), *benne* (Stati Uniti meridionali), *gingelly* (India), *gengelin* (Brasile), *sim-sim*, *semsem* (ebraico) e *tila* (sanscrito) e è ritenuto la fonte di olio più antica del mondo.

Sesamo appartiene all'ordine delle Tubiflorae, alla famiglia delle Pedaliaceae, che comprende di 16 generi e circa 60 specie;^[63] al genere *Sesamo* appartengono 36/37 specie;^[6] tra le 37 specie, il *Sesamum indicum* è quello più ampiamente coltivato. Altre specie selvatiche (es. *Sesamum angustifolium*, *Sesamum calycium*, *Sesamum baumii*) sono rintracciabili in Africa, India o Sri Lanka in aree piccole. Le specie di Sesamo del Medio Oriente sono simili a quelle dell'Africa; si ritiene che si siano diffuse in Africa attraverso l'Egitto;^[63] i semi di Sesamo furono portati in India e in Birmania dall'Africa e dal Medio Oriente^[49] e l'India è ai primi posti per produzione e vastità d'area di coltivazione in diverse stagioni dell'anno.^[9]

La coltivazione incrociata delle specie provenienti da Africa e India ha generato una grande varietà di specie specialmente in l'India che è diventata la seconda principale regione di diversità genetica delle specie. In Cina e Giappone i semi di Sesamo furono introdotti dal Medio Oriente dal 500 al 700 a.C.. Negli Stati Uniti il Sesamo fu portato da schiavi africani alla fine del diciassettesimo secolo e, nelle regioni meridionali degli Stati Uniti, i semi di Sesamo sono ancora chiamati *benne* che è un termine simile al nome africano del Sesamo *Benniseed*. Il Sesamo cresce nelle aree tropicali e subtropicali^[5] e il *Sesamum indicum* L. è la specie di Sesamo comunemente coltivata. Il Sesamo è storicamente coltivato anche in Sicilia (quasi 2.000 ettari) dove è arrivato attraverso gli Arabi.^[54]

Il frutto del Sesamo è una capsula, eretta, oblunga, di colore marrone o viola, di sezione rettangolare, profondamente scanalata con un becco corto e triangolare. Le capsule possono avere quattro, sei o otto file di semi in ogni capsula, per una media di 70 semi. Quando il frutto è maturo, per deiscenza si divide lungo i setti dall'alto verso il basso nel cosiddetto "*open sesame*". Il colore, in una miriade di sfumature, varia dal bianco al giallo al grigio al rosso al marrone al nero. I semi di Sesamo hanno un gusto simile a quello delle noci e si caratterizzano per un delicato scricchiolio quasi impercettibile; i semi provenienti dalle regioni del nord-est la regione dell'India sono neri; quelli provenienti dalle regioni orientali sono marroni o neri e quelli provenienti dalle regioni a sud sono prevalentemente di colore rosso o marrone rossastro; i semi provenienti da altre regioni sono bianchi.^[12] Le varietà seminate sono quelle bianche e nere, che mediamente contengono rispettivamente il 55% e il 47,8% di olio.^[64]

In India, si trovano anche altri due generi di Sesamo: il *Sesamum laciniatum* e il *Sesamum prostratum*. Un altro genere indiano è il *Sesamum alabaricum* che è localmente chiamato "gingelly selvaggio di Malabar".^[11]

Prodotti dal Sesamo



Tra i primi riferimenti storici sull'uso del Sesamo, che risalgono circa a 4000 anni fa, si cita che in Babilonia ed Assiria i semi venivano utilizzati per uso alimentare e come fonte di olio. I babilonesi producevano

vino e dolci con semi di Sesamo, mentre usavano l'olio di Sesamo sia per scopi culinari ma anche medicinali e cosmetici. Gli antichi Indiani impiegavano l'olio di Sesamo come olio anche per l'illuminazione ed i semi di Sesamo venivano comunemente usati nei riti religiosi degli indù. I cinesi credevano che i semi di Sesamo potessero promuovere salute e longevità. I semi del Sesamo hanno un contenuto di olio più elevato (circa il 50%) rispetto alla maggior parte degli altri semi oleosi noti, anche se la sua produzione è molto inferiore rispetto ai principali semi oleosi come la soia o la colza a causa a causa dell'ingente lavoro richiesto dalla sua raccolta. L'olio di Sesamo è generalmente considerato un olio costoso e di alta qualità ed è uno degli oli commestibili più stabili nonostante l'alto grado di insaturazione; nel Sesamo la presenza di lignani naturali, che sono potenti antiossidanti, conferisce all'olio di Sesamo una stabilità superiore oltre che ad un gran numero di effetti fisiologici benefici. Il Sesamo è ritenuto anche un'ottima fonte di antiossidanti idrosolubili.^[59]

In generale l'olio estratto dal Sesamo viene considerato un alimento ricco grazie alla sua alta qualità nutritiva e stabilità^[45] che ne consentono molti usi e lo differenziano dagli altri oli vegetali proprio per l'alto contenuto nutrizionale e valori terapeutici. Il sesamo oggi è principalmente sfruttato per la produzione di farina, olio e derivati per uso nutraceutico, per l'industria alimentare e per l'industria farmaceutica. Il Sesamo, oltre che come pianta alimentare e fonte di olio, può essere usato anche in agricoltura come insetticida con azione soffocante; i gambi di Sesamo macinati, la pula di Sesamo e la torta di Sesamo, che è un sottoprodotto della produzione dell'olio, possono essere mescolate nel terreno prima della semina o applicate come paccime attorno alle piante in crescita per controllare i nematodi nocivi. L'EPA (Environmental Protection Agency) nel 2001 ha concluso che, data la lunga storia come coltura alimentare e come fonte di olio commestibile, il Sesamo non dimostra effetti negativi dall'uso anche di gambi di Sesamo macinati come ingrediente attivo mescolato nel terreno o applicato come paccime. Non sono stati riportati effetti nocivi sull'uomo, sul bestiame nutrito con avanzi di steli, o come risultato della miscelazione degli steli nel terreno dopo la raccolta dei semi (US EPA 2001).^[8]

I semi di Sesamo e l'olio di Sesamo sono considerati alimenti. La FDA non richiede che sia etichettato come sostanza allergenica, anche in tracce. Il Sesamo e l'olio di Sesamo non sono sintetici e non sono nell'elenco delle sostanze sintetiche vietate, pertanto sono consentiti in base agli standard del programma biologico nazionale dell'USDA (7 CFR 205).^[8]

Breve descrizione organolettica



E' un olio di colore dorato chiaro più o meno intenso (a seconda della varietà e della lavorazione dei semi da cui è ottenuto) con aroma gradevole. Leggermente solubile in alcool, miscibile con cloroformio, etere solvente, petrolio e disolfuro di carbonio. Non si solidifica se raffreddato a 0 gradi C..^[33]

Per l'identificazione si agitano 2 ml di olio con 1 ml di acido cloridrico contenente 1% p/v di soluzione di saccarosio e si lascia riposare per cinque minuti; la fase acida acquisisce un colore rosa e diventa rosso in posizione verticale.^[33]

Secondo la letteratura classica ayurvedica l'olio di Sesamo è considerato il migliore tra tutti gli oli vegetali. L'olio di semi di *Sesamum indicum* L. (tila taila) ha un'elevata stabilità grazie alla presenza di alti livelli di antiossidanti naturali. L'olio di Sesamo ha un elevato potenziale terapeutico sia per uso esterno che per uso interno.^[33]

Composizione chimica



I semi di Sesamo contengono alte quantità di grassi e proteine. La composizione chimica semi di Sesamo varia secondo la varietà, l'origine, il colore e le dimensioni del seme. Il contenuto di grassi di semi di Sesamo è di circa il 50% mentre il contenuto proteico è di circa il 25%. I semi di Sesamo contengono circa il 5% di ceneri (il contenuto in ceneri rappresenta la componente inorganica presente nella biomassa e in generale il dato del contenuto in ceneri è rappresentativo di altri fattori potenzialmente negativi della biomassa), mentre il contenuto di fibre e carboidrati mostra una grande variabilità.^[59]

Ad esempio una varietà di Sesamo nero nigeriano contiene il 19,6% di fibra grezza,^[20] mentre una varietà di Taiwan (semi neri) contiene solo il 2,81% di fibra grezza.^[69]

Il contenuto di carboidrati varia mediamente dal 3% al 14%.^{[20][69][32]}

Circa il 17% del peso dei semi del Sesamo è rappresentato dal pericarpo (generalmente detto scafo), che è ricco di acido ossalico (2-3%), fibra grezza ed una apprezzabile quantità di calcio; l'acido ossalico per complessazione con il calcio può ridurre la sua biodisponibilità e la fibra indigeribile può ridurre la digeribilità delle proteine per cui frequentemente lo scafo viene rimosso.^[59]

Per questi motivi pertanto, se si vuole ottenere dal Sesamo una farina per uso alimentare umano, è raccomandato di impiegare semi privi del pericarpo;^[59] quando i semi di Sesamo vengono opportunamente sbucciati, il contenuto di acido ossalico si riduce a meno dello 0,25% del peso del seme^[34] e dopo la sbucciatura (dehulling = decorticazione) il contenuto di grassi e proteine viene proporzionalmente aumentato e proporzionalmente ridotto l'apporto di fibra e ceneri.^[59]

Acidi grassi



L'olio di Sesamo è ampiamente rappresentato chimicamente dai gruppi dell'acido oleico e linoleico e contiene meno del 20% di acidi grassi saturi, principalmente acidi palmitici (7,9 - 12%) e stearici (4,8

- 6,1%). Gli acidi oleico e linoleico costituiscono oltre l'80% degli acidi grassi totali nell'olio di Sesamo e, a differenza di altri oli vegetali, le percentuali di acido oleico (35,9-42,3%) e dell'acido linoleico (41,5-47,9%) negli acidi grassi totali dell'olio di Sesamo sono simili.^[59]

Le caratteristiche ottimali di composizione in acidi grassi dell'olio di Sesamo sono indicate dal Codex Alimentarius Standard FAO / OMS da O'Connor and Herb.^{[17][50]}

Nell'olio di Sesamo oltre ai quattro principali acidi grassi, si ritrovano basse percentuali (meno dell'1%) di altri acidi grassi: miristico, palmitoleico, eptadecanoico, eptadecenoico, linolenico, acido arachidico, eicosenoico, behenico e lignocericico.^{[36][10]}

Negli acidi grassi variano anche diverse classi lipidiche; il principale lipide dei semi di Sesamo è il triacilglicerolo, che rappresenta quasi il 90% di lipide totale.^{[36][77]}

Steroli



L'olio di Sesamo contiene una quantità, relativamente alta, di materia insaponificabile (2%) rispetto ad altri oli vegetali; la materia insaponificabile del Sesamo include steroli, triterpeni, alcoli triterpenici, tocoferoli e lignani. Nell'olio di Sesamo tra gli steroli, predomina lo sterolo desmetilato (85-89% degli steroli totali) seguito dagli steroli monometilati (9-11%) e da quelli dimetilati (2-4%).^{[59][36]}

Secondo lo standard Codex, l'olio di Sesamo può contenere fino all'1,9% del totale degli steroli; l'olio di Sesamo è una delle fonti oleose più ricche di fitosteroli;^[59] il beta-sitosterolo è il più abbondante sterolo nell'olio di Sesamo; si ritrovano poi campesterolo, stigmasterolo, 5-avenasterolo, 7-avenasterolo e 7-stigmasterolo presenti in quantità decrescenti. Nell'olio di Sesamo si ritrova colesterolo solo in tracce (<0,5%).^[59] I fitosteroli e il colesterolo hanno strutture simili per cui i fitosteroli sono concorrenti dell'assorbimento del colesterolo. Il consumo di fitosterolo può diminuire il colesterolo nel sangue e quindi proteggere dalle malattie cardiovascolari.^[59] I fitosteroli, in particolare il beta-sitosterolo, inibisce la crescita delle cellule cancerose umane nel colon, prostata^[59] e seno.^[39]

Tocoferoli



L'olio di Sesamo è molto noto per la sua stabilità verso i fenomeni ossidativi; uno dei motivi di questa ottimale stabilità è attribuita al suo contenuto di tocoferolo. Il contenuto totale di tocoferolo dell'olio di Sesamo varia da 330 mg / kg a 1010 mg / kg di olio (Codice Standard) a seconda delle specie.^[59]

Indipendentemente dalla specie e dal colore del mantello dei semi, il gamma-tocoferolo è il tocoferolo predominante

nell'olio di Sesamo, mentre il delta-tocoferolo rappresentava meno del 5% del tocoferolo totale. L'alfa tocoferolo è presente nell'olio di Sesamo solo in tracce. Tra i diversi isomeri di tocoferolo, il gamma tocoferolo negli oli è il più antiossidante^[59], ma biologicamente contribuisce meno dell'alfa tocoferolo ai valori di vitamina E.^[59]

Proteine



Il contenuto proteico dei semi di Sesamo è circa del 25% variando dal 17 al 31% a seconda della fonte del seme; le proteine del Sesamo sono a basso contenuto di lisina (3,1% delle proteine), ma sono ricche di aminoacidi contenenti zolfo come metionina e cisteina (6,1%), che sono spesso aminoacidi limitati nei legumi.^[59]

Confrontando i valori delle proteine del Sesamo con lo standard dei valori raccomandati dalla FAO e dall'OMS per i bambini, le proteine del Sesamo risultano anche, ma in misura minore, una fonte di altri aminoacidi essenziali come valina, treonina e isoleucina.^[59]

Le proteine di semi di Sesamo, tuttavia, contengono una quantità adeguata di triptofano, che è limitato in altri semi oleosi; per la caratteristica composizione in aminoacidi le proteine dei semi di Sesamo sono considerate un'ottima fonte proteica per integrare molte altre proteine vegetali derivanti da soia e arachide per aumentarne il loro valore nutrizionale. Il rapporto di efficienza proteica (PER) delle proteine di semi di Sesamo è 1,86.^[59]

L'aggiunta di derivati del Sesamo (tra cui farina di Sesamo, proteine di Sesamo isolate, concentrato di proteine) alla farina di grano rosso per produrre farina miscelate determina un aumento proteico utile in tutte le miscele; i prodotti del Sesamo potrebbero pertanto essere aggiunti alla farina di grano (fino al 16% di proteine) senza alcun effetto dannoso sulle proprietà sensoriali del pane infatti l'aggiunta di prodotti di Sesamo alla farina di grano rosso ha aumentato il contenuto di proteine, minerali e aminoacidi essenziali totali con un aumento significativo (in vitro) della digeribilità delle proteine.^[22] Il contenuto in di proteine del seme di Sesamo (contenute anche nel pericarpo) partecipa nella farina ad una significativa capacità emulsionante e schiumante. Per questi motivi la farina dei semi di Sesamo potrebbe conferire caratteristiche desiderabili se incorporata in prodotti come gelati, dessert surgelati, salsicce, cibi cotti al forno e dolci.^{[59][7]}

Lignani



L'olio di Sesamo contiene alti livelli di acidi grassi insaturi (oltre l'80% del totale degli acidi grassi); tuttavia, è altamente resistente al deterioramento ossidativo rispetto ad altri oli vegetali commestibili.^{[59][15][48]} La stabilità ossidativa superiore non è attribuita solo alla

presenza di tocoferoli, ma è principalmente associata al gruppo dei lignani totali.^[28] I lignani sono ampiamente distribuiti in tutte le parti di diverse piante e nei semi oleosi come quelli di Sesamo e lino che sono ben noti per contenere abbondanti quantità di lignani.^[66] Nei semi del Sesamo si ritrovano due tipi di composti di lignani cioè quelli lipo solubili e quelli idro solubili. Nei semi di Sesamo crudo la sesamina e la sesamolina sono i due principali lignani; la sesamina è stata individuata anche in altre piante, mentre la Sesamolina è caratteristica del Sesamo e non è stata individuata nelle piante di specie diverse da quella del Sesamo. La sesamina risulta quasi sempre superiore al contenuto di sesamolina (ed anche al rapporto medio tra sesamolina e la sesamina) nelle varietà nere rispetto alle varietà bianche; altri lignani sono il sesamolo, il sesamololo e il sesaminolo che tuttavia sono presenti solo in quantità minore.^[29]

È stato inoltre osservato che i tipi di semi neri contengono significativamente meno olio ma dimostravano un alto rapporto tra sesamolina e sesamina.^[64] Altri tipi di lignani sono stati individuati nelle specie selvatiche di *Sesamum* come la sesangolina (*S. angolense* e *S. angustifolium*).^{[35][36]} In *S. alatum*^[38] è stata identificata la 2- Episesalatina come lignano principale.^[36]

Glicosidi dei lignani



I glicosidi di lignani sono le forme glicosilate dei lignani e sono solubili in acqua; sebbene la maggior parte dei lignani del Sesamo siano liposolubili, nella

pasta di Sesamo si ritrovano glicosidi dei lignani. I principali glicosidi dei lignani del Sesamo sono il sesaminolo, il sesamololo e il pinoselinolo.^{[59][53][46]}

Il contenuto totale di glicosidi di lignani nei semi di Sesamo bianco risulta di 100-170 mg/100 grammi, e il sesaminolo triglicoside risulta predominante. Nei semi neri di Sesamo, il contenuto di glicosidi dei lignani variava notevolmente tra le specie di Sesamo (da 6,4 a 361,3 mg / 100 g).^[52] Questo effetto della varietà di Sesamo sul contenuto di glicosidi dei lignani è stato dimostrato anche da un altro studio che ha concluso che esisteva una differenza significativa tra i semi di Sesamo bianco e nero nel loro contenuto di sesaminolo. I semi bianchi di Sesamo contenevano una media di 84,5 mg di sesaminolo in 100 g di semi (compresi tra 32,5 e 98,5 mg / 100 g) e i semi neri di Sesamo contenevano 113,2 mg / 100 g di sesaminolo in media con un intervallo tra 41,5 e 134,5 mg / 100 g.^[57]

Trattamento dei semi del Sesamo



Il consumo di olio di sesamo accompagna l'uomo da secoli e la lavorazione dei semi del sesamo per produrre l'olio di sesamo varia da regione a regione in tutto il mondo; attualmente i principali produttori mondiali

di olio di Sesamo adottano metodiche altamente conservative del naturale profilo dei semi del Sesamo e ecologicamente sostenibili ad esempio limitando le forme estrattive con solventi.^[59]

Le principali differenze nel trattamento sono:^[59]

[1] se il seme viene decorticato (sbucciato e privato del pericarpo) prima della spremitura,

[2] se il seme viene tostato prima della spremitura,

per ottenere tre principali tipi di olio di sesamo:^[59]

[1] olio di sesamo raffinato, che è prodotto da semi di sesamo sbucciati o non sbucciati non tostati;

[2] olio di sesamo tostato, che viene prodotto da semi di sesamo tostati generalmente non sbucciati;

[3] "Small mill sesame oil", molto apprezzato in Cina, (macinazione fine con piccolo mulino a pietra), che viene prodotto da semi di sesamo sbucciati e tostati.

L'olio di sesamo raffinato rappresenta il più comune tipo di olio di sesamo consumato (per uso alimentare o esterno) in tutto il mondo ed in India, tranne che in Oriente. Per uso alimentare semi di sesamo vengono sbucciati e trattati delicatamente con acqua calda o vapore prima dell'estrazione dell'olio con l'espulsore. L'olio di sesamo grezzo viene quindi raffinato mediante filtrazione fisica, raffinazione alcalina, decolorazione e deodorizzazione per ottenere il raffinato olio di sesamo alimentare. L'olio di sesamo per uso esterno (massaggio) viene preparato a partire da semi di sesamo non decorticati con la metodica precedente ma con la diversità di una raffinazione meno profonda che conserva la tipica e forte odorosità e spesso, per la commercializzazione ad esempio in occidente, deve essere successivamente deodorato. La pasta di sesamo derivante dall'estrazione dell'olio con l'espulsore può ancora contenere 18-22% di olio residuo e viene spesso nuovamente sottoposta ad ulteriore estrazione con solvente o nuovamente premuta per ottenere più olio. La pasta di sesamo dalla quale vengono rimossi i residui di solvente può quindi essere trasformata in farina di sesamo per uso alimentare se si utilizzano semi di sesamo sbucciati. Se i semi non sono stati sbucciati, la pasta di sesamo può essere utilizzata solo come mangime perché contiene componenti indesiderati.^[59]

L'olio di sesamo tostato ha un forte aroma caratteristico di semi di sesamo tostati; è l'olio di sesamo più popolare consumato in Cina, Giappone e Corea.^[48]

I semi di sesamo possono essere o non essere decorticati (generalmente non decorticati) e vengono tostati prima dell'estrazione dell'olio. Le condizioni del processo di torrefazione sono di primaria importanza per la qualità dell'olio di sesamo tostato. Dopo la tostatura i semi di sesamo vengono macinati, cotti e pressati per ottenere l'olio di sesamo tostato grezzo, che viene semplicemente filtrato. Il

colore dell'olio di sesamo tostato varia dal giallo chiaro al marrone scuro a seconda delle condizioni di torrefazione.^[59]

Lo "Small mill sesame oil", noto anche in Cina come Shiang-you, è un olio di sesamo della Cina settentrionale; si caratterizza per un sapore di sesamo tostato leggero ed è di colore marrone chiaro. Lo Shiang-you è un olio da cucina spesso usato per condire piatti freddi mentre è raramente usato a scopo di cottura.^[59]

Decorticazione dei semi



I semi di sesamo possono essere lavorati con o senza rimozione del mantello (dehulling) a seconda che i prodotti che si vogliono ottenere siano per uso alimentare o per altri usi (es. dermocosmetico). Il pericarpo dei semi contiene acido ossalico e fibra indigeribile che, per l'uso alimentare, possono abbassare il valore nutrizionale dell'olio o della farina di sesamo; inoltre la presenza di pelo dei semi conferisce all'olio un colore scuro e un gusto amaro. In India, dove la farina come l'olio di sesamo sono considerati alimenti importanti, la decorticazione è ritenuta una fase indispensabile della lavorazione, infatti i semi decorticati, che non risultano amari, consentono di ottenere una farina di colore chiaro, povera di fibre e ricca di proteine.^{[59][61]}

Nei villaggi indiani ancora oggi la decorticazione viene spesso eseguita manualmente oppure meccanicamente nei mulini convenzionali che producono l'olio.^{[51][42]}

La decorticazione manuale comporta l'immersione dei semi di sesamo in acqua e la rimozione dei gusci per rigonfiamento e facendo scoppiare i semi mediante leggeri colpi o sfregamenti su un blocco di pietra o di legno; si tratta di una procedura laboriosa che rende limitata conseguentemente la produzione di pasta di sesamo e del suo olio; la decorticazione può avvenire anche immergendo i semi di sesamo in acqua e procedendo alla rimozione meccanica dei gusci^[51] o con trattamento alcalino senza influire sul contenuto proteico e oleoso.^{[55][43][68]}

Uno studio ha concluso che, per l'uso alimentare, la decorticazione dei semi di sesamo non solo aumenta il contenuto di olio ma produce anche olio di colore migliore rispetto a quello ottenuto dall'intero seme.^[45]

Contrariamente a quanto avviene in India, in Cina, dove vi è un grande uso di olio di sesamo per uso alimentare, i semi generalmente non vengono decorticati poiché prima della spremitura i semi vengono sottoposti ad un processo di torrefazione. La sbucciatura dei semi di sesamo li rende poco adatti alla tostatura come ha dimostrato uno studio che ha concluso che l'olio di sesamo preparato con semi tostati non sgusciati aveva una stabilità ossidativa migliore rispetto all'olio ottenuto da semi sbucciati.^[1]

Per la produzione di olio di sesamo per uso esterno (dermocosmetico) la decorticazione generalmente non viene

effettuata a discapito di gusto e profumo ma a favore di un profilo fitochimico più completo e di maggiore stabilità dell'olio ottenuto; l'olio di sesamo da semi non decorticati risulta altamente stabile e conservabile.^[59]

Torrefazione [o tostatura]



Nei paesi orientali come Cina, Giappone e Corea i semi di sesamo sono generalmente tostati prima dell'estrazione dell'olio. La torrefazione è ritenuta importante per ottenere colore ed aroma desiderati dell'olio di sesamo.^{[59][71]}

Le condizioni di torrefazione possono influenzare la qualità sensoriale e la composizione dell'olio di sesamo tostato come colore, sapore, composizione di acidi grassi, struttura degli antiossidanti.^{[59][71][74][76]}

La torrefazione può modificare la struttura chimica delle specie molecolari originariamente contenute nei semi di sesamo.

Effetto della torrefazione sull'olio di sesamo



La procedura di torrefazione dei semi di sesamo influisce sulle caratteristiche dell'olio ottenuto migliorandolo per l'uso alimentare ma modificando l'originale integrità fitochimica dei semi di sesamo. Alcuni Autori suggeriscono che, per l'olio di Sesamo alimentare, la tostatura dei semi possa migliorare la complessiva attività antiossidante.^{[59][27][71]}

Questo effetto dipenderebbe principalmente dalla temperatura di tostatura dei semi e dal processo di doratura in cui vengono prodotte ulteriori sostanze antiossidanti che si aggiungerebbero alla originale presenza nel seme di gamma-tocoferolo e lignani.^{[39][25][70]}

La torrefazione dei semi di sesamo influenza la composizione lipidica dell'olio ottenuto in particolare dei fosfolipidi e dei glicolipidi. I fosfolipidi vengono ritenuti molto importanti per il loro ruolo trofico delle membrane cellulari e dei tessuti e partecipano alla stabilità anti ossidativa dell'olio. La tostatura provoca una riduzione significativa del contenuto di fosfolipidi nei semi di sesamo a causa della reazione di doratura.^{[72][74][76][2][75]}

I fosfolipidi nei semi di sesamo risultano diminuiti sensibilmente anche con la torrefazione a microonde; più della metà dei fosfolipidi originali si perdono per esposizione dei semi a microonde a 2450 MHz per 15 minuti^[2] e ne rimangono meno del 14% dopo 30 minuti.^[73]

La perdita maggiore di fosfolipidi è stata osservata per la frazione della fosfatidil etanolamina (PE), seguita da fosfatidilcolina (PC) e fosfatidilinositolo (PI). Dopo tostatura dei semi di sesamo a 220 ° C per 25 minuti, la fosfatidil etanolamina risulta completamente distrutta mentre

rimangono mediamente il 22% di fosfatidilcolina e il 42% di fosfatidilinositolo.^[75]

I gruppi amminici di fosfatidil etanolamina e fosfatidilcolina sono coinvolti nella reazione di doratura e di donazione di idrogeno o di elettroni al tocoferolo o al sesamolo.^[58]

La componente dominante dei lipidi del sesamo, cioè i lipidi neutri, non cambia nel suo contenuto se i semi di sesamo vengono tostati a temperatura inferiore a 200 °C per non più di 30 minuti mentre, con l'aumento della temperatura di torrefazione (220 °C e 250 °C), si osserva una significativa riduzione del contenuto di lipidi neutri;^[72] questa riduzione diventa maggiore quando il tempo di torrefazione viene prolungato.^{[74][76][75]}

Yoshida et al.^[76] hanno studiato l'effetto della torrefazione sulla specie molecolare dei triacilgliceroli ed hanno concluso che la tostatura dei semi di sesamo per 10 minuti a 220 °C causa una riduzione significativa non solo delle specie molecolari contenenti più di quattro doppi legami, ma anche delle quantità di dieni e trieni presenti nei triacilgliceroli

Estrazione dell'olio



L'industrializzazione per la produzione dell'olio di sesamo è molto importante per il suo largo uso alimentare, cosmetico e farmaceutico. La qualità del prodotto finale e gli aspetti ambientali sono quindi gli obiettivi desiderati di un adeguato processo di estrazione.^{[59][19]}

In India il modo tradizionale per estrarre l'olio di sesamo dai semi di sesamo non tostati è il "Ghani" che è fondamentalmente costituito da un grande pestello (pietra o legno) e da un mortaio azionato dai buoi.^[58]

Prima di essere utilizzati nel "Ghani" i semi di sesamo vengono puliti e decorticati per l'uso alimentare. In molte parti dell'India nel "Ghani", vengono aggiunti acqua o zucchero di canna per facilitare l'estrazione dell'olio;^[44] dopo la molitura l'olio di sesamo viene rimosso dal Ghani e lasciato stabilizzare, quindi viene *scremato* e talvolta filtrato attraverso un panno. Attualmente nella maggior parte dei villaggi indiani il Ghani trainato da buoi viene sostituito da mulini motorizzati per migliorare l'efficienza della produzione di olio.^{[51][44]}

I moderni metodi di estrazione dell'olio dai semi oleosi, nei processi di larga produzione, includono principalmente:^[59]

[1] **pressatura idraulica semplice:** i semi oleosi sono spremuti dalla pressione idraulica per il rilascio dell'olio;

[2] **pressatura meccanica continua:** i semi oleosi vengono sottoposti a rastremazione e il rilascio di olio l'olio è generato dalla pressione crescente;

[3] **estrazione in solvente:** i semi oleosi vengono estratti con solvente seguito dalla rimozione del solvente.

Per i semi di sesamo non tostati, l'estrazione industriale dell'olio viene effettuata utilizzando una pressa a vite continua o una pressa idraulica; solitamente i piccoli semi di sesamo vengono pre-trattati solo con vapore prima dell'estrazione dell'olio.^[59]

I semi di sesamo possono essere sottoposti fino a tre stadi estrattivi successivi:^{[55][58]}

A) Il primo stadio è l'estrazione a freddo (da semi decorticati o non decorticati); l'olio spremuto a freddo viene semplicemente filtrato e può essere utilizzato anche senza raffinazione; il suo colore è mediamente chiaro e con il caratteristico profumo molto intenso. Questo rappresenta il metodo più semplice di estrazione dell'olio mediante frantumazione, senza l'intervento di alcun prodotto chimico. La qualità desiderata dei semi prima della frantumazione si ottiene asciugando, pulendo e classificando naturalmente i semi.^[54] La pulizia e la classificazione sono utili per rimuovere le impurità fisiche. I semi puliti sono successivamente schiacciati in expeller e macchine rotative aggiungendo eventualmente zucchero di canna o palma. L'olio di sesamo crudo ottenuto viene conservato in serbatoi mentre la pasta di sesamo viene venduta come mangime per animali. L'olio di sesamo crudo viene semplicemente filtrato in particelle fini ed i residui della filtropressa vengono uniti nuovamente alla pasta di sesamo per mangimi.^[54]

B) Il secondo stadio prevede la pressatura ad alta pressione dei residui del primo stadio e produce un olio altamente colorato che deve essere necessariamente raffinato sia per l'uso alimentare sia per l'uso esterno.^[59]

C) Il terzo stadio prevede che i residui lasciati dalla seconda spremitura (Il stadio) vengano riestratti in condizioni simili a quelle del II stadio producendo un olio non adatto per scopi alimentari e di qualità inferiore.^[59]

Un' alternativa alle metodiche precedenti prevede che i semi di sesamo non tostati vengono pressati una volta e quindi sottoposti ad estrazione con solvente per recuperare l'olio dai residui. Alla base dell'estrazione con solvente vi è il principio della distribuzione, per differenza di densità, del soluto tra due fasi liquide immiscibili mescolate tra loro.^[37]

Nel processo, i semi non tostati vengono prima pressati meccanicamente e successivamente viene fatta seguire una estrazione mediante solvente.^[59]

La gestione di solventi organici è uno dei problemi principali del procedimento.^[59]

La stabilità ossidativa dell'olio di sesamo dipende dal metodo di estrazione e dal pretrattamento dei semi.^[37]

L'estrazione con solvente di olio dei semi di sesamo, dopo un'efficace frantumazione dei semi, dovrebbe avvenire con

solvente polare, che produce un olio più stabile consentendo di estrarre dall'intero seme più sostanze antiossidanti e fosfolipidi che possono agire come sinergici con gli antiossidanti.^[14]

L'estrazione tramite solvente presenta svantaggi per complessità del processo di estrazione che ha un costo elevato e non è adatto per la produzione su piccola scala.^[13]

Un'ottima e moderna estrazione tramite solventi è l'estrazione supercritica che fonda il suo principio sul fatto che il solvente, quando si avvicina al suo punto critico, modifica rapidamente le sue proprietà con variazioni di pressione che fisicamente inducono l'estrazione.^[47]

L'estrazione supercritica del sesamo viene solitamente eseguita utilizzando anidride carbonica e propano come solventi.^[56]

Questa metodica che sfrutta l'incremento del flusso di CO₂ supercritica migliora complessivamente la resa dell'estrazione riducendo i tempi di lavorazione ^[30] tuttavia i semi di sesamo prima di essere utilizzati nel processo devono essere essiccati e macinati in particelle di diametro specifico.^[56]

Questo processo è più rispettoso dell'ambiente rispetto ad

altre metodiche di estrazione tramite solventi e offre il vantaggio che gli analiti possono essere estratti più velocemente.^[47]

Lo svantaggio di questo processo include la tossicità del solvente e una non totale conoscenza del comportamento di fase tra solvente e olio.^[56]

Generalmente l'estrazione dell'olio di sesamo, dai semi di sesamo tostati, viene eseguita con la pressione; infatti l'estrazione con solvente, per l'evaporazione del solvente, elimina chimicamente il piacevole e desiderato aroma della tostatura che, se non desiderato, invece può essere attenuato con altre metodiche fisiche di deodorazione.^[59]

Nella produzione industriale, viene generalmente utilizzata una pressa a vite continua o una pressa idraulica ^[66] che può essere verticale o orizzontale. La vite continua può essere impiegata due volte successivamente per aumentare la resa in olio;^[21] una cottura (100 C, 7 min.) e l'aggiunta di acqua (12,5%) dopo la tostatura influiscono nell'aumentare la resa in olio.^[65]

Raffinazione dell'olio di sesamo



L'olio di sesamo ottenuto da semi di sesamo tostati ha il sapore e il colore caratteristici derivanti dalla torrefazione; il prodotto grezzo filtrato non viene sottoposto a raffinazione profonda. L'olio di sesamo da semi di sesamo non torrefatti (da semi decorticati o non decorticati) e spremuti a freddo può essere usato

direttamente dopo la filtrazione e si presenta come un olio molto aromatico.^[59]

L'olio di sesamo grezzo da semi di sesamo non tostati, ottenuto per estrazione con pressa idraulica o solvente, ha un colore che varia dal giallo all'ambra scura e può essere necessario un ulteriore affinamento. L'olio di sesamo raffinato è generalmente di colore giallo pallido.^[59]

L'olio di sesamo grezzo per uso dermocosmetico non richiede una raffinazione profonda e le particelle di farina sospese nell'olio grezzo possono essere rimosse per sedimentazione o filtraggio. L'olio grezzo filtrato può essere utilizzato direttamente o può essere ulteriormente raffinato per la rimozione di impurità come resine, acidi grassi liberi e sostanze coloranti.^[59]

Le fasi di raffinazione comprendono principalmente la rimozione di sostanze idrosolubili mediante trattamento alcalino, rimozione dei pigmenti mediante sbiancamento e rimozione di sostanze odorose mediante deodorizzazione.^[59]

Lo sbiancamento rimuove la maggior parte dei pigmenti e l'olio sbiancato risulta di colore chiaro; per uso alimentare al fine di ottenere un olio adatto (non eccessivamente sapido ed aromatico) come condimento crudo, l'olio sbiancato viene ulteriormente deodorato. La deodorazione, anche per uso non alimentare, viene condotta sotto vuoto con vapore come per la maggior parte degli altri oli vegetali. Il procedimento di raffinazione necessario per l'olio di sesamo alimentare influenza anche positivamente la presenza dei fitochimici originariamente presenti nei semi di sesamo.^[59]

Cambiamenti dei lignani derivanti dall'elaborazione



Nei semi del sesamo ai due principali lignani cioè la sesamina e la sesamolina, vengono attribuite molte proprietà chimiche e fisiologiche che sono uniche dell'olio di sesamo.^{[59][15]}

La sesamina e sesamolina tuttavia non posseggono attività antiossidante propria perché non contengono gruppi fenolici^[16] e rappresentano quindi dei precursori di antiossidanti grazie ai prodotti della loro trasformazione (nel corpo e in fase di raffinazione) mediante trasformazione del gruppo intermolecolare.^[26]

Il sesamolo e il sesaminolo, che sono due potenti antiossidanti derivanti dalla trasformazione chimico-metabolica della sesamolina; questa trasformazione avviene anche nei processi di raffinazione, contribuendo alla superiore stabilità ossidativa dell'olio di sesamo; il sesamolo è instabile al riscaldamento e viene completamente distrutto quando i semi del sesamo vengono tostati per tempi prolungati; il sesaminolo invece è più stabile al calore.^[52]

In generale i cambiamenti più significativi nei contenuti di lignani del sesamo si verificano nella fase di sbiancamento

(epimerizzazioni di sesamina, scomparsa di sesamolina e di formazione di sesamolo, sesaminolo, epi-sesaminolo); il contenuto di sesaminolo e del suo epimero non diminuiscono con la deodorizzazione. Nel olio di sesamo raffinato non torrefatto, sesaminolo, epi-sesaminolo e g-tocoferolo sono quindi le sostanze antiossidanti responsabili della sua eccellente stabilità ossidativa.^[28]

Uno studio ha concluso che dopo l'elaborazione, a 35 giorni di conservazione, il contenuto di sesamina nell'olio viene ben mantenuto (quasi il 50-90%); la perdita di sesamina dipende principalmente dalla torrefazione.^[60]

L'olio di sesamo deodorato



Nel mondo occidentale viene oggi fatto un largo impiego di olio di Sesamo anche per usi dermocosmetici e per il massaggio ayurvedico per il quale *Tila taila* è uno dei principali oli di riferimento. Come noto l'olio di sesamo spremuto a freddo si caratterizza per un tipico odore molto intenso che può risultare non a tutti gradito e per questo motivo l'olio di Sesamo, anche per uso dermocosmetico, può essere sottoposto ad una speciale procedura per deodorarlo che consente di eliminare in gran parte le frazioni aromatiche meno gradite. Per la produzione di oli di elevata qualità, queste procedure, con le variabili che di seguito illustreremo, devono essere condotte con metodiche fisiche (temperatura, pressione, vapore) che sono oggi quelle impiegate dalle aziende migliori produttrici e che garantiscono al prodotto finito le naturali ed originarie caratteristiche organolettiche dell'olio; queste metodiche fisiche, di fatto naturali, sono molto diverse da altre procedure dalle quali si può ottenere la deodorazione dell'olio anche attraverso un profondo trattamento chimico degli oli vegetali; il trattamento chimico può influenzare la naturale struttura chimica dell'olio. Alle procedure fisiche, attualmente più impiegate, si affiancano oggi anche alcune loro varianti che prevedono la sostituzione (o l'aggiunta) del vapore con altri gas inerti (es. azoto).^[13]

La deodorizzazione è di solito il passaggio finale nella produzione di oli e grassi commestibili o dermocosmetici da fonti vegetali e animali. Gli oli vegetali in genere contengono impurità volatili che possono conferire all'olio odore e sapore discutibili. In sintesi per i processi di deodorizzazione si sfruttano le naturali differenze di volatilità tra i trigliceridi di un olio vegetale e quelle delle componenti che determinano sapore e aromi indesiderati come pesticidi, acidi grassi liberi, aldeidi, chetoni, alcoli, idrocarburi, tocoferoli, steroli e fitosteroli.^{[40][18]}

I processi di deodorazione di oli e grassi sono stati praticati per molti anni mediante distillazione e riscaldamento (ebollizione) per poi evolversi in moderni e complessi metodi che applicano principi di chimica fisica e ingegneria chimica con il vantaggio di migliorare ed accelerare la rimozione delle impurità.^[18] Le moderne tecniche di deodorizzazione commerciale si pongono l'obiettivo primario di non alterare

l'originale composizione organolettica dell'olio restituendolo deodorato nella sua totale ed originaria integrità. Ad esempio le moderne tecniche di deodorizzazione fisica degli oli avvengono in condizioni di alto vuoto per prevenire il degrado ossidativo durante la lavorazione; queste moderne tecnologie inoltre non espongono l'olio a temperature elevate per evitare gli effetti non desiderati che possono verificarsi a temperature eccessive. Il processo di deodorazione avviene attualmente in appositi impianti industriali chiamati deodoratori. Il processo di deodorazione degli oli vegetali è un passaggio del processo di raffinazione al quale generalmente vengono sottoposti gran parte degli oli vegetali indipendentemente dalla loro specifico uso^[4] poiché rispetto al passato, nei consumi di oggi, rispetto ad un tempo, molti oli vegetali hanno preso il posto dei grassi animali (burro);^[4] una opportuna deodorizzazione con un impatto importante anche sul periodo di validità del prodotto finito.^[4]

Le tecniche di deodorizzazione degli oli sono conosciute sin dalla storia della produzione degli oli vegetali e in origine consistevano nel far "bollire" gli oli in normali condizioni atmosferiche ad alte temperature mentre oggi le tecniche più moderne fondano sul principio di trattare gli oli a temperature opportunamente controllate, in condizioni di bassa pressione per precisi periodi di tempo.^[4]

Poiché esiste una differenza sostanziale tra la tensione di vapore dell'olio e la sostanze volatili che influenzano il sapore, il colore e la stabilità, in teoria la deodorizzazione può consistere in qualsiasi metodo per far evaporare queste sostanze senza danneggiare l'olio; per questo motivo la moderna tecnica farmaceutica industriale ha messo a punto una serie di procedimenti di deodorizzazione, con alcune varianti tecniche, basate sul principio summenzionato.^[4]

La deodorizzazione degli oli quindi può essere ottenuta attraverso il processo di raffinazione fisica che è una metodica di trattamento per il quale gli acidi grassi liberi, in un greggio o nell'olio, vengono rimossi per evaporazione anziché essere neutralizzati e rimossi (attraverso saponificazione) come in un processo di raffinazione alcalina.^[4]

Il processo di deodorizzazione è molto simile alla metodica di raffinazione fisica tuttavia evita la rimozione dall'olio di elevate quantità di acidi grassi senza danneggiarli.^[4]

Concettualmente il processo di deodorizzazione è un procedimento di purificazione basato sul trasferimento di massa, a cui è esposto l'olio in particolari condizioni superficiali di pressione, che costringe le sostanze volatili allo stato di vapore.^[4]

Le condizioni ideali di deodorizzazione, nei deodoratori, si ottengono esponendo un sottile strato di olio ad un gas di trasporto a temperatura controllata e bassa pressione; durante questo trattamento viene utilizzato quindi un gas di stripping (normalmente vapore), l'olio viene agitato, assicurandosi che tutto l'olio sia sottoposto a condizioni superficiali controllate di pressione per convogliare i volatili dal deodoratore al sistema di recupero del vapore. Nel

processo di deodorizzazione assume una grande importanza l'agitazione dell'olio per consentire la separazione delle sostanze volatili. Nella maggior parte dei processi di deodorizzazione, l'esposizione dell'olio a temperature controllate determina anche un fenomeno fisico di "sbiancamento" derivante dalle condizioni fisiche di trattamento che determinano una "rottura" o una evaporazione di pigmenti carotenoidi e di altri composti coloranti.^[4]

Generalmente l'olio trattato (in relazione anche suo uso successivo) provenendo dall'impianto di candeggio (o in alcuni casi dal processo di pretrattamento di raffinazione fisica), normalmente alla temperatura di 60–90 ° C, viene disareato cioè deossigenato; questo processo è fondamentale prima del riscaldamento dell'olio a temperature superiori a 100 ° C, come per la maggior parte degli oli (in particolare quelli derivati da fonte di sementi), poiché se l'olio contiene ossigeno, a contatto con superfici riscaldanti, deposita su di esse prodotti di polimerizzazione.^[4]

Dopo il processo di deossigenazione l'olio passa normalmente attraverso uno scambiatore olio-olio (scaldato con olio precedentemente deodorato) per essere preriscaldato e quindi l'olio caldo viene quindi riscaldato fino alla precisa temperatura di deodorazione (nota per ciascun tipo di olio vegetale). Gli scambiatori di calore possono essere esterni al deodorante oppure queste funzioni di riscaldamento (e raffreddamento) possono essere eseguite nelle colonne di condizionamento del "vuoto" nel deodoratore stesso.^[4]

Dopo essere stato portato a temperatura, l'olio viene agitato vigorosamente nel deodoratore, per un certo periodo di tempo, fino a quando la maggior parte dei volatili è stata rimossa ed è avvenuto lo sbiancamento a caldo. L'olio viene quindi raffreddato, normalmente prima passando attraverso un economizzatore a recupero di calore, e poi attraverso raffreddamento finale. Durante il raffreddamento nell'olio possono essere aggiunte piccola quantità di agente chelante, come l'acido citrico, così come degli antiossidanti.^[4]

I volatili rimossi durante i processi di deodorazione sono condensati e generalmente recuperati in un condensatore diretto, noto come scrubber a vapore. I gas volatili, compreso il vapore di stripping e altri composti più volatili, vengono condensati nel sistema del vuoto. I principi di base di funzionamento dei deodoratori sono essenzialmente gli stessi, tuttavia esistono diversi tipi di sistemi per eseguire queste operazioni. Una classificazione generale delle metodiche più adottate e funzionali ai volumi produttivi è: discontinue, continue e semicontinue.^[4]

Bibliografia

1. Abou-Gharbia, H. A., et al. "Effects of processing on oxidative stability of sesame oil extracted from intact and dehulled seeds." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74.3 (1997): 215-221.

2. Abou-Gharbia, H. A., Shehata, A. A. Y., & Shahidi, F. (2000). Effect of processing on oxidative stability and lipid classes of sesame oil. *Food research international*, 33(5), 331-340.

3. Alam, M. S. (2007). *Fats and Oils Chemistry: Factors Affecting Crude Oil Quality*. Vegetable Oils Extraction Short Course, Texas A&M Food Protein R&D Center, College Station, Texas.

4. Anderson, D., Hossain, A., & Shahidi, F. (2005). A primer on oils processing technology. *Bailey's industrial oil and fat products*, 1-47.

5. Ashri A., in G. Roebblen, R. K. Downey, and A. Ashri, eds., *Oil Crops of the World*, McGraw Hill, New York, 1989, p. 375.

6. Ashri, A. (1981). Sesame: status and improvement. *Proceedings of Expert Consultation*, Rome, Italy, 8-12 December 1980.

7. Badifu, G. I. O., & Akpagher, E. M. (1996). Effects of debittering methods on the proximate composition, organoleptic and functional properties of sesame (*Sesamum indicum* L.) seed flour. *Plant Foods for Human Nutrition*, 49(2), 119-126.

8. Baker, B. P., & Grant, J. A. (2018). *Active Ingredients Eligible for Minimum Risk Pesticide Use: Overview of the Profiles*

9. Banerjee, P. P., & Kole, P. C. (2009). Analysis of genetic architecture for some physiological characters in sesame (*Sesamum indicum* L.). *Euphytica*, 168(1), 11-22.

10. Baydar, H., Turgut, I., & Turgut, K. (1999). Variation of certain characters and line selection for yield, oil, oleic and linoleic acids in the Turkish sesame (*Sesamum indicum* L.) populations. *Turkish journal of agriculture and forestry*, 23(4), 431-442.

11. Bedigian, D. (2003). Evolution of sesame revisited: domestication, diversity and prospects. *Genetic resources and crop evolution*, 50(7), 779-787.

12. Bisht, I. S., Mahajan, R. K., Loknathan, T. R., & Agrawal, R. C. (1998). Diversity in Indian sesame collection and stratification of germplasm accessions in different diversity groups. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 45(4), 325-335.

13. Bohari, B., Muhadir, M., & Rahmadi, A. (2018). Vacuum evaporation and nitrogen-assisted deodorization affects the antioxidant capacity in the olein fraction of red palm oil and its emulsion products. *F1000Research*, 7(1729), 1729.

14. Brandt, P., Hollstei, E., & Franzke, C. L. (1973). Prooxidative and antioxidative effect of phosphatides. *Lebensmittel industrie*, 20(1), 31-33.

15. Budowski, P., & Markley, K. S. (1951). The chemical and physiological properties of sesame oil. *Chemical reviews*, 48(1), 125-151.

16. Budowski, P., Menezes, F. G. T., & Dollear, F. G. (1950). Sesame oil. V. The stability of sesame oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 27(10), 377-380.

17. Codex Alimentarius, *Named Vegetable Oils* 8, Codex Standard 210, (2001).

18. Copeland, D., Koch, R., & Loft, S. (2004). U.S. Patent Application No. 10/463,181.

19. Corso, M. P., Fagundes-Klen, M. R., Silva, E. A., Cardozo Filho, L., Santos, J. N., Freitas, L. S., & Dariva, C. (2010). Extraction of sesame seed (*Sesamum indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 52(1), 56-61.

20. Dashak, D. A., & Fali, C. N. (1993). Chemical composition of four varieties of Nigerian benniseed (*Sesamum indicum*). *Food chemistry*, 47(3), 253-255.
21. Dong G.-P.(1993). *China Oil Fat*, 18, 55.
22. El-Adawy, T. A. (1997). Effect of sesame seed protein supplementation on the nutritional, physical, chemical and sensory properties of wheat flour bread. *Food chemistry*, 59(1), 7-14.
23. Elleuch, M., Besbes, S., Roiseux, O., Blecker, C., & Attia, H. (2007). Quality characteristics of sesame seeds and by-products. *Food chemistry*, 103(2), 641-650.
24. Food and Agriculture Organization of the United Nations [FAO]. 2003.
25. Fukuda Y., Koizumi R., Ito R., Namiki M.(1996). *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 43, 1272.
26. Fukuda, Y., Isobe, M., Nagata, M., Osawa, T., & Namiki, M. (1986). Acidic transformation of sesamol, the sesame-oil constituent, into an antioxidant bisepoxy lignan, sesaminol. *Heterocycles (Sendai)*, 24(4), 923-926.
27. Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T., & Namiki, M. (1986). Chemical aspects of the antioxidative activity of roasted sesame seed oil, and the effect of using the oil for frying. *Agricultural and Biological Chemistry*, 50(4), 857-862.
28. Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T., & Namiki, M. (1986). Contribution of lignan analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(8), 1027-1031.
29. FUKUDA, Y., OSAWA, T., KAWAGISHI, S., & NAMIKI, M. (1988). Comparison of contents of sesamol and lignan antioxidants in sesame seeds cultivated in Japan. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 35(7), 483-486.
30. Hamada N, Fujita Y, Tanaka A, Naoi M, Nozawa Y, et al.(2009). Metabolites of sesamin, a major lignan in sesame seeds, induce neuronal differentiation in PC12 cells through activation of ERK1/2 signaling pathway. *J Neural Transm* 116: 841-852.
31. <https://www.benefica.it/fitoterapia/sesamo-sesamum-indicum-l/>.
32. Inyang, U. E., & Nwadiimkpa, C. U. (1992). Functional properties of dehulled sesame (*Sesamum indicum* L.) seed flour. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(8), 819-822.
33. Jawanjal, Pravin.(2018). "TILA TAILA A REVIEW." *wjpmr*,4(10), 76-78
34. Johnson, L. A., Suleiman, T. M., & Lusas, E. W. (1979). Sesame protein: A review and prospectus. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56(3Part3), 463-468.
35. Jones, W. A., Beroza, M., & Becker, E. D. (1962). Isolation and structure of sesangolin, a constituent of *Sesamum angolense* (Welw.). *The Journal of Organic Chemistry*, 27(9), 3232-3235.
36. Kamal-Eldin, A., & Appelqvist, L. Å. (1994). Variations in the composition of sterols, tocopherols and lignans in seed oils from four *Sesamum* species. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(2), 149-156.
37. Kamal-Eldin, A., & Appelqvist, L. Å. (1995). The effects of extraction methods on sesame oil stability. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(8), 967-969.
38. Kamal-Eldin, A., & Yousif, G. (1992). A furofuran lignan from *Sesamum alatum*. *Phytochemistry*, 31(8), 2911-2912.
39. Koizuma Y.Fukuda Y.,Namiki M.(1996) . *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 43, 689.
40. Krishnamurthy, R. G., Widlak, N. R., & Wang, J. J. (1992). U.S. Patent No. 5,091,116. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
41. Kumar, A. B., Srinivasan, S. G., & Rao, R. (2019). *Ayurvedic Dermatology. Advances in Integrative Dermatology*, 457.
42. Lusas, E. W., Erickson, D. R., & Nip, W. K. (Eds.). (1989). *Food uses of whole oil and protein seeds*. The American Oil Chemists Society.
43. Moharram, Y. G., AM, M., & HOA, O. (1981). *STUDIES ON WET DEBULLING OF EGYPTIAN SESAME SEEDS BY LYE SOLUTIONS*.
44. Muralidhara, H. G. (1981). *panorama of the world of oils*.PP.56-57.
45. Nag D.K., Pandit D., Sen M., Bhattacharya D.K., Chakraborty M.M., and S. Mukherjee.(1999. *Sci. Culture*, 65, 163.
46. Nagata, M., Osawa, T., Namiki, M., Fukuda, Y., & Ozaki, T. (1987). Structures of antioxidative bisepoxy lignans, sesaminol and its isomers, transformed from sesamoli. *Agric Biol Chem*, 51, 1285-1289.
47. Nakabayashi, A., Kitagawa, Y., Suwa, Y., Akimoto, K., Asami, S., Shimizu, S., ... & Yamada, H. (1995). alpha-Tocopherol enhances the hypocholesterolemic action of sesamin in rats. *International journal for vitamin and nutrition research. Internationale Zeitschrift fur Vitamin-und Ernährungsforschung. Journal international de vitaminologie et de nutrition*, 65(3), 162-168.
48. Namiki, M. (1995). The chemistry and physiological functions of sesame. *Food reviews international*, 11(2), 281-329.
49. Nayar, N. M., & Mehra, K. L. (1970). Sesame: its uses, botany, cytogenetics, and origin. *Economic Botany*, 20-31.
50. O'Connor, R. T., & Herb, S. F. (1970). Specifications of fatty acid composition for identification of fats and oils by gas liquid chromatography.
51. Oil Technological Research Institute, Profiles in Oil Technology, OTRI, Anantpur, India, 1977, p. 157.
52. Osawa, T., Kumon, H., Namiki, M., Kawakishi, S., & Fukuda, Y. (1990). *Mutagens and carcinogens in the Diet*. by MW Pariza, H.-U. Aeschbacher, JS Felton and S. Sato, Wiley-Liss, New York, 223.
53. Osawa, T., Nagata, M., Namiki, M., & Fukuda, Y. (1985). Sesamolol, a novel antioxidant isolated from sesame seeds. *Agricultural and biological chemistry*, 49(11), 3351-3352.
54. Prasad, N., Sanjay, K. R., Prasad, D. S., Vijay, N., & Kothari, R. (2012). *Nutrition & Food*. *J Nutr*, 2(2), 1000127.
55. Ramachandra, B. S., Sastry, M. S., & Rao, L. S. R. (1970). Process development studies on the wet dehulling and processing of sesame seed to obtain edible protein concentrates. *Journal of Food Science and Technology*, 7, 127-131.
56. Reshma MV, Balachandran C, Arumughan C, Sunderasan A, Sukumaran D, et al. (2010) Extraction, separation and characterisation of sesame oil lignan for nutraceutical applications. *Food Chem* 120: 1041-1046.
57. Ryu, S. N., HO, C. T., & Osawa, T. (1998). High performance liquid chromatographic determination of antioxidant lignan glycosides in some varieties of sesame. *Journal of Food Lipids*, 5(1), 17-28.

58. Salunke, D. K., Chavan, J. K., Adsule, R. N., & Kadam, S. S. (1992). World oil seeds: Chemistry, technology and utilization pp. 371-402.
59. Shahidi, F. (Ed.). (2005). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies* (Vol. 5). John Wiley & Sons.
60. Shahidi, F., Amarowicz, R., Abou-Gharbia, H. A., & Shehata, A. A. Y. (1997). Endogenous antioxidants and stability of sesame oil as affected by processing and storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(2), 143-148.
61. Shanthakka Sastry, M. C., Subramanian, N., & Parpia, H. A. B. (1974). Effect of dehulling and heat processing on nutritional value of sesame proteins. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 51(4), 115-118.
62. Siraj, D. H. (2002). Palm Oil Link. Malaysia: MPOPC, 12, 1-5.
63. Smartt, J. (1976). Evolution of crop plants (No. 631.58 E9/2 pt.). N. W. Simmonds (Ed.). London: Longman.P.231
64. Tashiro, T., Fukuda, Y., Osawa, T., & Namiki, M. (1990). Oil and minor components of sesame (*Sesamum indicum* L.) strains. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67(8), 508-511.
65. Tsai S.Y., Chu Y.H.819919. Report of FIRDI [Taiwan], 21.
66. Wanasundara, P. K. J. P. D., Shahidi, F., & Shukla, V. K. S. (1997). Endogenous antioxidants from oilseeds and edible oils. *Food Reviews International*, 13(2), 225-292.
67. Warra, A. A. (2011). Sesame (*sesamum indicum* l.) seed oil methods of extraction and its prospects in cosmetic industry: a review. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 4(2), 164-168.
68. Yehai G.M., Hussein O.A., and Abou-El-Khier I. A. Y. (1985). *Food Nut. Bull*, 121, 1.
69. Yen G.-C., S.-L. Shyu, and J.-S. Lin. (1986). *J. Agric. Forest. (Taiwan)*, 35, 177.
70. Yen G.-C., S., Shyu S.-L. (1992). *Food Sci.*, 19, 25
71. Yen, G. C., & Shyu, S. L. (1989). Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures. *Food chemistry*, 31(3), 215-224.
72. Yoshida, H. (1994). Composition and quality characteristics of sesame seed (*Sesamum indicum*) oil roasted at different temperatures in an electric oven. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65(3), 331-336.
73. Yoshida, H., & Kajimoto, G. (1994). Microwave heating affects composition and oxidative stability of sesame (*Sesamum indicum*) oil. *Journal of Food Science*, 59(3), 613-616.
74. Yoshida, H., & Takagi, S. (1997). Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75(1), 19-26.
75. Yoshida, H., Abe, S., Hirakawa, Y., & Takagi, S. (2001). Roasting effects on fatty acid distributions of triacylglycerols and phospholipids in sesame (*Sesamum indicum*) seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(7), 620-626.
76. Yoshida, H., Hirakawa, Y., & Takagi, S. (2000). Roasting influences on molecular species of triacylglycerols in sesame seeds (*Sesamum indicum*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(10), 1495-1502.
77. Yoshida, H., Shigezaki, J., Takagi, S., & Kajimoto, G. (1995). Variations in the composition of various acyl lipids, tocopherols and lignans in sesame seed oils roasted in a microwave oven. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 68(4), 407-415.