

# Dalle olive all'olio: Un viaggio alla scoperta del più nobile dei condimenti

Supervisione Scientifica:  
Prof. Giovanni Lercker

Coordinamento Editoriale:  
Dott. Stefano Cerni  
Dott. Lorenzo Cerretani

Revisione testi:  
Dott.ssa Alessandra Bendini

Foto:  
Mimosa Blanda  
Gaetano Carboni  
Lorenzo Cerretani



Il desiderio di conoscenza scientifica che ha contagiato un po' tutti negli ultimi dieciquindici anni, ha permesso la crescita di un elevato numero di pubblicazioni su argomenti di ogni genere. Per quanto riguarda il settore alimentare, in particolare, è stato riscoperto il ruolo delle tradizioni e sono state approfondite le interazioni degli stili di vita e i cambiamenti delle abitudini alimentari.

Questa pubblicazione ha l'obiettivo di esplorare tutti le fasi della produzione degli oli dalle olive, per l'ottenimento di prodotti di qualità, considerando tutti gli aspetti della produzione che, alla luce delle attuali conoscenze, concorrono alla realizzazione della qualità finale dell'olio. Inoltre, particolare approfondimenti sono dedicati all'aspetto dell'esame sensoriale degli oli, oggi considerato determinante nella valutazione dell'accettabilità da parte del consumatore e della qualità del prodotto.

Il libro è destinato ai consumatori più evoluti nelle conoscenze delle produzioni degli oli dalle olive, ma anche a quelli meno esperti, interessati a saperne di più su questo argomento. Inoltre, per le informazioni tecniche che si possono cogliere sugli aspetti della tecnologia di trasformazione delle olive, questo lavoro è destinato a tutti gli operatori del settore produttivo degli oli d'oliva, con particolare riguardo per gli addetti alla lavorazione al frantoio.

Con la speranza di aver contribuito alla redazione di una pubblicazione utile al pubblico e a tutte le figure coinvolte nella lavorazione delle olive, ci auguriamo che i contenuti siano impiegati per elevare la qualità degli oli provenienti dalla lavorazione delle olive, attraverso lo stimolo a seguire corsi per assaggiatori e sedute organizzate di assaggio, che porterebbe a completare la propria conoscenza critica sulla qualità dei numerosissimi oli che sono prodotti nel mondo.

Giovanni Lercker

# Dalle olive all'olio:

*Un viaggio alla scoperta  
del più nobile dei condimenti*



## OLIO E OLIVO: TESORI DI ROMAGNA

Olio e olivo di Romagna: due tesori da custodire, valorizzare e promuovere in maniera adeguata. Questa la filosofia alla base del progetto "Valorizzazione dell'olio e dell'olivo", promosso dalla società L'Altra Romagna in collaborazione con la provincia di Rimini, le Camere di Commercio di Ravenna e Rimini, il Comune di Castrocaro Terme e Terra del Sole.

La produzione di olio in Romagna ha origini antichissime. Tra le colline di Ravenna, Rimini e Forlì-Cesena si concentra la produzione di un "oro verde" di ottima qualità, che può vantare ben due DOP (Deominazione di Origine Protetta): l' Olio "Brisighello", prodotto nella vallata del Lamone a Brisighella, e l'olio delle "Colline di Romagna", che nasce nel riminese e forlivese. Oltre ai territori già noti, anche altre realtà della Romagna stanno investendo per consolidare e sviluppare questa antichissima coltura, come ad esempio il comune di Castrocaro Terme e Terra del Sole.

Il progetto dell'Altra Romagna nasce proprio per valorizzare uno dei prodotti tipici di maggior pregio del nostro territorio, ma forse non ancora sufficientemente sorretto da un adeguato livello di riconoscibilità, in particolare presso il grande pubblico dei consumatori.

Il valore di un prodotto tipico dipende sia dalla qualità agricola del prodotto stesso, sia soprattutto, dalla qualità del territorio che lo ha prodotto. Solo in questo modo si caratterizza e si differenzia dalla miriade di buoni prodotti agricoli già presenti sul mercato. Paradossalmente, quindi, nel processo di globalizzazione dei mercati il meccanismo di costruzione del valore si sta spostando sempre più a monte, cioè nel rapporto prodotto-territorio.

L'ambiente naturale e l'ambiente culturale assumono perciò un ruolo chiave nella differenziazione qualitativa dei prodotti locali diventando la componente di differenziazione e, quindi, di creazione di valore. Il territorio deve essere visto come la grande confezione-contenitore dei prodotti locali.

In tale ottica, sfuma il confine fra il produttore di un prodotto tipico ed il coltivatore del territorio. Anche gli attori pubblici devono svolgere un ruolo di produttori di beni tipici; attori pronti a sviluppare sinergie e a promuovere attivamente lo sviluppo territoriale nella sua globalità.

I Comuni e le Comunità Montane, assieme ai produttori agricoli, artigiani e piccoli commercianti sono i coltivatori della ricchezza ambientale, culturale e delle tradizioni associate al prodotto stesso. Il valore della qualità dei prodotti può, infatti, emergere se è ben distinguibile e credibile il valore del territorio in cui le imprese si innestano.

Queste sono le considerazioni che hanno stimolato l'idea di sposare percorsi culturali, territorio e prodotti tipici. La sazietà dello stomaco corrisponde, dall'altra parte, ad una crescente fame dei sensi e delle emozioni. Il prodotto non è quindi solo un qualcosa da consumare ma da vivere in tutte le sue sensazioni. Questi sono gli elementi che stanno alla base della valorizzazione del territorio romagnolo e che ne rendono ogni angolo un qualcosa di diverso che merita l'emozione di essere scoperto ed il piacere di essere vissuto.

Pierlorenzo Rossi  
L'Altra Romagna s. cons. a r.l.

In un periodo di grande riscoperta dei "valori" alimentari, delle minoranze ed eccellenze enogastronomiche, la pubblicazione "Dalle olive all'olio: un viaggio alla scoperta del più nobile dei condimenti" sposta, opportunamente, l'attenzione verso le caratteristiche peculiari del prodotto "olio" extravergine di oliva.

Dall'invasione dei ricettari e dal proliferare delle incursioni mediatiche si passa ai contenuti, alla definizione dei presupposti che attengono alla tipicità ed alla qualità degli oli. Come dire: dall'immagine al prodotto. Od anche: conoscere per capire ed apprezzare consapevolmente.

Un obiettivo fondamentale per orientare produttori, commercianti e, soprattutto, i consumatori. Un tema, quello dell'orientamento, tanto importante nell'attuale fase del mercato, invasa da prodotti di incerta qualità e per questo, competitivi sotto il profilo economico.

Ciò vale particolarmente per la realtà riminese. Non a caso nel Primo Monitor sulle Tendenze Alimentari e l'Evoluzione del Gusto realizzato dalla Società Astra di Milano su commissione della Provincia di Rimini, è stata inserito un Report sul consumo dell'olio nel quale emerge la preferenza dei consumatori per l'olio extravergine di oliva rispetto ad altri prodotti, ma anche una scarsa conoscenza delle proprietà e possibilità d'uso, configurandosi elementi utili al posizionamento dei prodotti riminesi nel mercato gastronomico.

Nel campo della produzione tipica locale, infatti, l'olio è senz'altro il nostro cavallo di battaglia, il punto di forza che segna la vocazione del nostro territorio, che lega le sue particolari caratteristiche organolettiche alla tipicità del territorio, dove le colline sono fecondate dalla salsedine del mare.

L'olio extravergine di oliva prodotto nelle Colline della provincia di Rimini vanta, dall'agosto 2003, la Denominazione di Origine Protetta (D.O.P.), attribuita dalla Comunità Europea.

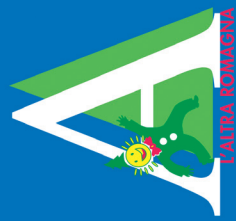
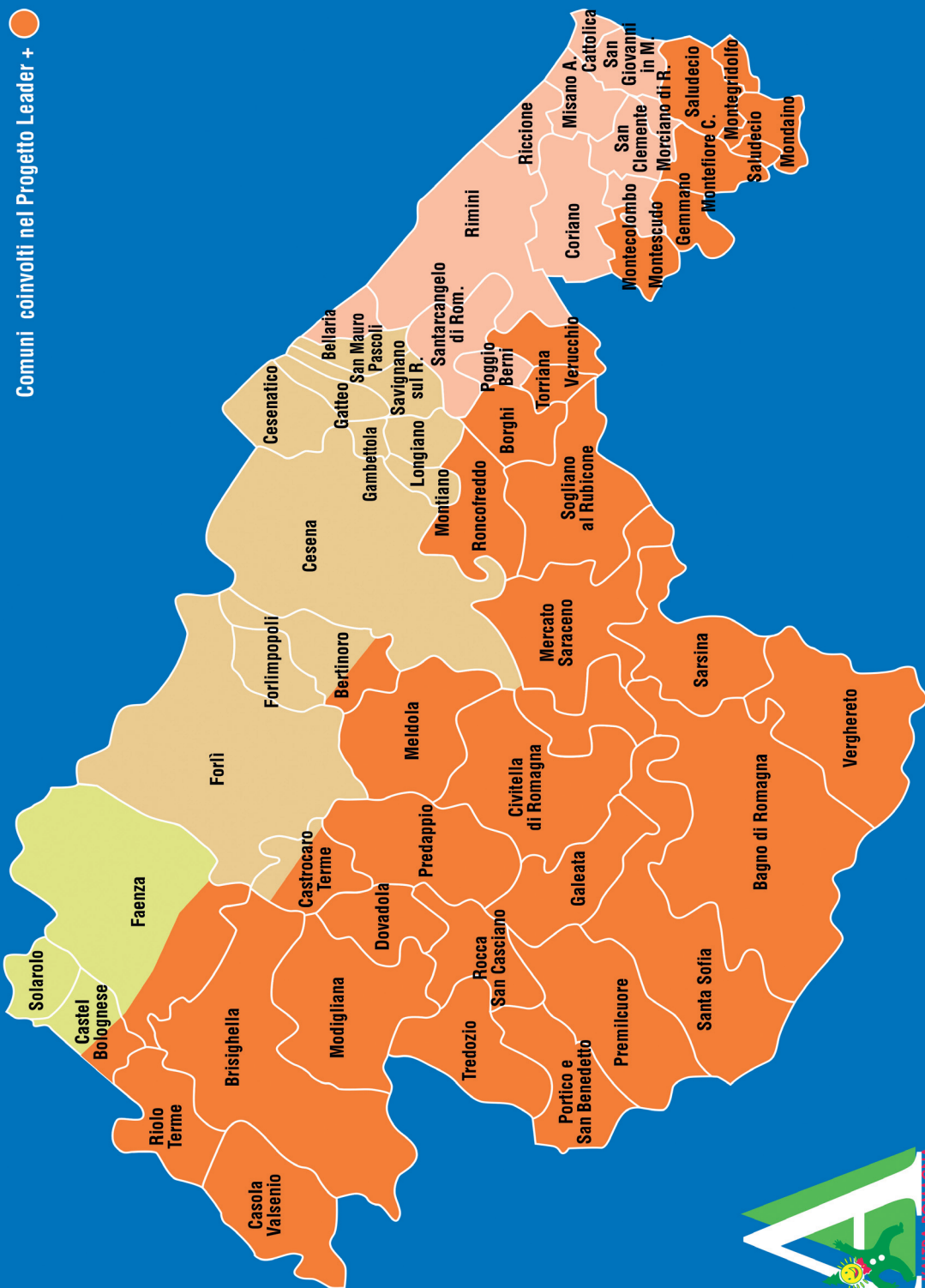
Delle 4000 tonnellate di olive prodotte in Emilia Romagna, 2800 nascono nella provincia di Rimini. Già a partire dal 2004 sono stati certificati, con la DOP, 1375 litri di olio per un totale di 3200 bottiglie. La stima di produzione a Denominazione di Origine Protetta, per la nuova campagna olivicola, è di 230 quintali di olive corrispondenti a circa 3400 litri di olio extravergine di oliva (valore raddoppiato rispetto la precedente campagna di produzione).

L'obiettivo attuale è quello di far acquisire ai fruitori del territorio riminese (stanziali o turisti) la consapevolezza sulla qualità dell'Olio prodotto nelle Colline di Rimini. Un olio che caratterizza tutta la vocazione agricola del nostro territorio e della nostra regione poiché qui si produce il 73% di tutto l'olio della Emilia Romagna.

Ne "Dalle olive all'olio: un viaggio alla scoperta del più nobile dei condimenti" l'olio extravergine di oliva viene congruamente percepito non solo come condimento alimentare alla stregua di altri, seppur meno pregiati, ingredienti culinari, bensì come un insieme di elementi, di sostanze, di proprietà che mettono in relazione il gusto alimentare, la salute fisica con tecniche che attengono ad uno sviluppo sostenibile sotto il profilo ecologico ambientale.

Una pubblicazione utile, anzi necessaria, alla tesi che la qualità presuppone un processo articolato tale da consentire il trasferimento delle peculiarità di un territorio al prodotto finale. Una profonda conoscenza teorica ed una lavorazione attenta e scrupolosa dalla pianta alla bottiglia. Una novità, quindi, nel vasto panorama delle pubblicazioni curate dall'Assessorato all'Agricoltura della Provincia di Rimini, che associa la promozione ad un lavoro di ricerca ove il rigore scientifico è garantito dall'assoluta competenza e dalla professionalità degli autori.

Mauro Morri  
Assessore alle Attività Produttive – Agricoltura  
della Provincia di Rimini



## Indice libro

1. <b>Olivo ed oli da olive in Emilia Romagna</b> Dott. Guido Cladini	pag. 7
2. <b>Aspetti tecnologici e caratteristiche degli oli da oliva.</b> Prof. Giovanni Lercker Dott.ssa Tullia Gallina Toschi	pag. 10
3. <b>L'olio vergine di oliva: un nutraceutico naturale</b> Prof. Giuseppe Caramia Dott. Lorenzo Cerretani	pag. 22
4. <b>Tecniche estrattive ed influenza sulle caratteristiche chimico-fisiche ed organolettiche degli oli</b> Dott. Lorenzo Cerretani Dott. Stefano Cerni	pag. 33
5. <b>Componenti aromatici degli oli di oliva extravergini</b> Dott.ssa Alessandra Bendini	pag. 49
6. <b>Componenti fenolici degli oli extravergini di oliva: struttura chimica, ruolo e comportamento al gusto</b> Dott.ssa Tullia Gallina Toschi Dott.ssa Alessandra Bendini	pag. 59
7. <b>Componenti fenolici degli oli extravergini di oliva: caratterizzazione ed attività antiossidante.</b> Dott. Lorenzo Cerretani Dott.ssa Alegria Carrasco-Pancorbo	pag. 65
8. <b>Il controllo della qualità degli oli d'oliva</b> Prof. Giovanni Lercker	pag. 70
<b>Bibliografia</b>	pag. 91
<b>Gli autori</b>	pag. 94



# OLIVO ED OLI DA OLIVE IN EMILIA ROMAGNA

di Guido Cladini

## L'olivicoltura

Nel quadro del settore agricolo dell'Emilia Romagna, la coltura dell'olivo, per il livello qualitativo dei suoi prodotti, si configura come una realtà dinamica ed interessante, pur rappresentando una coltura di secondaria importanza, se paragonata ad altre, quali la vite o il pesce. Nel 2003, infatti, la superficie agricola utilizzata per l'olivo era pari solo al 0,33% della SAU totale della regione<sup>1</sup>, rappresentando il 5,4% circa del totale delle aziende agricole emiliano-romagnole.

L'olivo trova in regione le condizioni migliori di coltivazione nelle zone di media e bassa collina e la sua coltura a scopo produttivo è diffusa in pratica soltanto nella provincia di Rimini (54% della superficie coltivata), nelle zone collinari della provincia di Forlì-Cesena (30%), nella provincia di Ravenna, esclusivamente nel comprensorio del comune di Brisighella (15%) ed in modo sporadico sulle colline bolognesi (1%), per una superficie totale di circa 3500 ettari (dei quali l'8% a coltura biologica) con circa 700 mila piante (ARPO 2003). A vecchi impianti, spesso promiscui ad altre colture e con bassa densità di piante per ettaro, si affiancano nuovi impianti di recente costituzione, con impianti specializzati a monocono o a vaso libero. Gli oliveti tradizionali sono realizzati con le varietà *Correggiolo*, *Frantoio*, *Leccino* e *Selvatico* in provincia di Rimini e Forlì-Cesena, e con le varietà *Nostrana di Brisighella*, *Ghiacciolo* e *Colombina* nel comprensorio brisighellese.

## La fase di trasformazione

Nell'ultima campagna olearia 2004/2005, la produzione di olio in Emilia Romagna si è attestata attorno alle 1200 tonnellate ad opera di 26 frantoi in attività (Agecontrol 2005), distribuiti nelle province di Rimini (19 frantoi), Forlì-Cesena (5) e Ravenna (2): si tratta quasi esclusivamente di imprese individuali, eccezion fatta per due frantoi cooperativi, la Cooperativa Agricola Brisighellese (RA) e la Cantina Sociale di Savignano sul Rubicone (FC) (ARPO 2003). Secondo i dati dell'Ismea, riferiti alla campagna 2001/2002, il 38% dei frantoi è dotato di tecnologie di estrazione di tipo tradizionale, il 50% è di tipo continuo, mentre solo il 12% utilizza impianti di estrazione per percolamento. In termini dimensionali, il 28% dei frantoi può trasformare fino a 5 quintali di olive all'ora, il 56% è in grado di trasformarne dai 5 ai 12 quintali, mentre solo il 16% ha capacità produttive superiori ai 12 quintali all'ora (Agecontrol 2003). I suddetti frantoi lavorano, oltre alle produzioni locali, anche partite di olive provenienti da altre regioni, soprattutto da Abruzzo e Puglia.

La produzione, che si concentra nel mese di novembre con code in ottobre e dicembre, avviene per lo più nella provincia di Rimini, dove viene prodotto il 62% dell'olio di pressione, mentre la provincia di Forlì-Cesena si attesta sul 22% ed il rimanente 16% viene prodotto in provincia di Ravenna (Agecontrol, campagna 2003/2004).

Le quantità sono nettamente inferiori a quelle di altre regioni: l'Emilia Romagna è al quindicesimo posto per produzione di oli da olive in Italia, con lo 0,2% del totale italiano. Tuttavia, la produzione ha acquistato negli ultimi anni una interessante rilevanza economica, legata all'elevata qualità dell'olio prodotto, sia in termini chimici che organolettici. Un riconoscimento importante è costituito dall'ottenimento di due Denominazioni d'Origine Protetta (DOP): quello più recente, del 2003, è il *"Colline di Romagna"* per l'olio extravergine d'oliva prodotto nelle province di Rimini e Forlì-Cesena, sancito dal Reg. CEE 1491/2003 del 25/08/2003, che si



aggiunge al "*Brisighella*", per l'olio prodotto nel comprensorio brisighellese, sancito nel 1996 con Reg. CEE 1263/1996 del 1/07/1996. Queste rappresentano un'importante conferma delle peculiarità dell'olio romagnolo ed il punto di partenza per un'adeguata valorizzazione di tutto l'olio prodotto sul territorio regionale. La produzione del territorio legato alla denominazione di origine "*Brisighello*" si attesta circa sulle 80 tonnellate annue di olio di pressione prodotto, delle quali solo un 20-25% viene commercializzato col marchio DOP (ISMEA 2004).

Le aziende olivicole sono per la maggior parte di tipo familiare e l'autoconsumo assorbe gran parte dell'olio prodotto, soprattutto nelle annate di scarica produttiva, e solo una parte della produzione viene realmente immessa sul mercato, attraverso la vendita diretta da parte dell'azienda o al frantoio. Il comparto regionale è caratterizzato dalla limitata presenza di forme di aggregazione, sia in fase di produzione che, soprattutto, in quella di commercializzazione: esistono, infatti, soltanto tre strutture cooperative di produttori, delle quali solo una, la Cooperativa Agricola Brisighellese, è presente da più anni sul territorio riunendo attualmente oltre il 90% delle aziende olivicole della provincia di Ravenna. In provincia di Rimini opera da qualche anno un'altra struttura, la Cooperativa Olivicoltori dei Colli Riminesi, costituita da circa 100 aziende.

Sul territorio delle province di Rimini e Forlì-Cesena, la locale Associazione Frantoiani Oleari ha promosso un Consorzio denominato "CONVALER – Consorzio Emiliano Romagnolo per la Valorizzazione dell'Olio Extravergine d'Oliva", con l'intento di migliorare e ampliare i servizi rivolti agli olivicoltori. Nella stessa provincia ha avviato la propria attività da alcuni anni il Frantoio Sociale Cooperativo di Savignano sul Rubicone, che effettua principalmente la trasformazione delle olive in olio a favore dei propri associati e commercializza in proprio l'olio che i soci conferiscono per la vendita.

## Il consumo

Per quel che riguarda il consumo di oli da olive, Emilia Romagna e Liguria rappresentano delle eccezioni rispetto al nord Italia, mantenendo il consumo pro-capite sostanzialmente in linea con la media italiana, ovvero attorno ai 12-13 kg all'anno. In Emilia Romagna, nel 2003, gli acquisti di oli da olive confezionati sono stati pari a circa 15550 tonnellate, ovvero il 7% circa del totale italiano. Se si guarda alle categorie consumate, invece, si notano interessanti differenze tra il consumo regionale e quello nazionale. L'olio extravergine rappresenta, infatti, il 76% del consumo nazionale di oli da olive confezionati, l'olio di oliva occupa la seconda posizione con il 23%, mentre all'olio di sansa spetta solo l'1% degli acquisti delle famiglie. Il consumo medio delle famiglie emiliano-romagnole è, invece, spostato verso oli di qualità con l'olio extravergine di oliva che occupa l'84% del totale degli acquisti, l'olio di oliva scende al 16%, mentre l'acquisto di l'olio di sansa ha un peso estremamente marginale (ISMEA 2004).

## Bibliografia

ARPO 2003.

AGECONTROL, "Rapporto 2002/2003", [www.agecontrol.it](http://www.agecontrol.it).

CRPV, "I frantoi dell'Emilia Romagna", aprile 2002.

ISMEA, "Filiera Olio d'oliva", luglio 2004.

<sup>1</sup> Elaborazione propria su dati ARPO ed ISTAT



"Nell'oliveto: una pianta di olivo"

# ASPETTI TECNOLOGICI E CARATTERISTICHE DEGLI OLI DA OLIVA

di Giovanni Lercker e Tullia Gallina Toschi

## Introduzione

Le olive sono la materia prima per la produzione di olio, uno dei prodotti caratteristici dell'area del Mediterraneo e componente base della famosa "dieta mediterranea".

È ben noto che le caratteristiche di ogni singola cultivar sono differenti e che influenzano la qualità dell'olio ottenuto, al pari delle condizioni di coltivazione e dell'andamento stagionale, variabili, queste ultime, che influenzano la qualità del prodotto finale anche a parità di cultivar. Recentemente è stato stabilito che anche la scelta del momento della raccolta in funzione del grado ottimale di maturazione della drupa ha un effetto determinante sulla qualità dell'olio, mentre le conoscenze acquisite da tempo in merito alla conservazione delle olive erano già sufficienti a garantire una qualità ottimale del prodotto finale.

## Composizione della drupa

Il frutto è formato dalla parte esterna (*epicarpo*), che costituisce l'1,5-3,5% del peso della drupa, dalla polpa (*mesocarpo*), che ne costituisce il 70-80%, dal nocciolo o *endocarpo* (15-25% del peso) e dalla mandorla o *seme* (2,5-4%).

Di seguito vengono indicati i componenti dell'oliva.

**Proteine** - Sono costituite dai seguenti aminoacidi (in ordine decrescente): Arginina, Alanina, Glicina, Leucina, Prolina, Acido Aspartico e Acido Glutammico;

**Carboidrati** - Sono principalmente: cellulosa ed emicellulosa, pari a circa il 3-6% del peso della polpa; pectine, per l'1,5%, che vengono idrolizzate durante il processo di maturazione; e zuccheri riduttori solubili (glucosio, fruttosio, mannosio e galattosio).

**Lipidi** - Sono racchiusi in vacuoli, protetti da membrane di polisaccaridi e sono rappresentati in maggioranza da trigliceridi (triacilgliceroli, TG) e piccole quantità di acidi grassi liberi, monogliceridi, glicolipidi e fosfolipidi.

Nell'olio, i trigliceridi rappresentano il 95-97% della frazione lipidica, mentre i digliceridi (diacilgliceroli, DG) circa il 2-3%; questi ultimi in un olio extravergine a bassa acidità sono presenti nella forma isomerica 1,2-DG, mentre gli 1,3-DG sono presenti in tracce (Frega *et al.*, 1993). Oltre a questi, sono presenti piccole quantità di altri componenti, che globalmente prendono il nome di "componenti minori", e rappresentano insieme l'1-1,5% dei lipidi totali. La composizione di triacilgliceroli (trigliceridi, TG) (Tabella 1) è particolare e presenta elevati quantitativi di trioleina e di altri trigliceridi contenenti acido oleico; la trilinoleina non supera il valore dello 0,2% dei trigliceridi.

Tabella 1. Principali triacilgliceroli presenti nell'olio d'oliva e loro quantità relativa.

Triacilgliceroli (trigliceridi, TG)	(Catalano, 1968)	(Frega et al., 1991) Olio di pressione	(Frega et al., 1991) Olio della mandorla di olivo	(Ollivier et al., 2003)
PPO	2,6 – 2,9	2,5 - 4,5	1,7 - 2,4	1,5 – 4,7
PPL + OPPo	0,3	0,6 – 1,5	0,7 – 1,2	tr – 1,5
POS	1,6 – 1,8	0,7 – 1,6	0,7 – 1,2	0,4 – 1,4
OOP	19,7 – 22,3	23,0 – 30,1	14,0 – 18,7	16,3 – 24,9
PLO + OOPo	7,4 – 9,1	4,6 – 6,4	8,1 – 10,3	2,2 – 11,1
PLL + PoOL	0,3 – 0,6	0,2 – 1,0	1,1 – 3,3	0,1 – 2,2
SSO	tr	0,1 – 0,6	0,1 – 1,0	-
SOO	3,9 – 4,0	3,1 – 5,0	3,1 – 5,3	2,4 – 5,4
OOO	40,0 – 41,4	43,2 – 52,4	30,0 – 39,6	27,3 – 56,0
OOL	12,7 – 15,3	0,7 – 2,3	4,2 – 10,8	10,3 – 19,8
LLL	tr – 0,1 <sup>a</sup>	0,1 – 0,2	1,1 – 2,3	0,1 – 0,4
AOO	n.d.	0,4 – 0,6	0,6 – 0,8	-
GaOO	n.d.	0,2 – 0,7	0,2 – 0,8	-
TGsemplici/TGcomplessi	0,8 – 1,1	0,8 – 1,1	0,5 – 0,6	0,4 – 0,9

P, ac. palmitico; Po, ac. palmitoleico; S, ac. stearico; O, ac. oleico; L, ac. linoleico; A, ac. arachico; Ga, ac. gadoleico (eicosenoico);

<sup>a</sup> Calcolato per comparazione delle aree cromatografiche.

La distribuzione degli acidi grassi nei trigliceridi di diverse sostanze grasse è riportata nella Tabella 2, dalla quale si può rilevare la particolare composizione degli acidi grassi nella posizione centrale della glicerina (posizione 2) per quelle di origine vegetale ed in particolare per l'olio d'oliva.

Tab. 2. Distribuzione dei principali acidi grassi nelle tre posizioni della glicerina dei corrispondenti triacilgliceroli (trigliceridi) nei vari grassi ed oli.

FONTE	POSIZIONE	Acido grasso (mol%)							
		14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0
Latte bovino	1	11	36	15	21	1			
	2	20	33	6	14	3			
	3	7	10	4	15	<1			
Maiale (esterno dietro)	1	1	10	30	51	6			
	2	4	72	2	13	3			
	3			7	73	8			
Bovino (deposito)	1	4	41	17	20	4	1		
	2	9	17	9	41	5	1		
	3	1	22	24	37	5	1		
Burro di cacao	1		34	50	12	1			
	2		2	2	87	9			
	3		37	53	9				
Arachide	1		14	5	59	18		1	-
	2		1	<1	58	39		-	
-	3		11	5	57	10		4	6
Mais	1		18	3	27	50	1		
	2		2	<1	26	70	<1		
	3		13	3	31	51	1		
Soia	1		14	6	23	48	9		
	2		1	1	21	70	7		
	3		13	6	28	45	8		
Oliva	1		13	3	72	10	<1		
	2		1	-	83	14	1		
	3		7	4	74	5	1		

Sono stati considerati solo i principali acidi grassi.  
mol% = percentuale su base molare

La **Tabella 3** riporta, invece, la composizione degli acidi grassi totali delle sostanze grasse derivate dalle oleaginose a destinazione alimentare più diffuse. La composizione dell'olio di oliva indica la prevalenza dell'acido oleico, accanto a ridotti contenuti di acido linoleico e acido palmitico.

Tabella 3. Composizione<sup>a</sup> dei principali acidi grassi delle sostanze grasse alimentari più diffuse

Acidi grassi	Acido caprilico (C8:0)	Acido caprinico (C10:0)	Acido laurico (C12:0)	Acido miristico (C14:0)	Acido Palmitico (C16:0)	Acido stearico (C18:0)	Acido Oleico (C18:1)	Acido Linoleico (C18:2)	Acido Linolenico (C18:3)	Acido Eicosenoico (C20:1)	Insaturaz. Totale <sup>b</sup> (I/stabilità)	Numero di iodio
<b>Olio di</b>												
Arachide				ND-0,1	8,0-14,0	1,0-4,5	35,0-69,0	12,0-43,0	0-0,3	0,7-1,7	200-481	86-107
Colza (a 0 erucico)				ND-0,2	2,5-7,0	0,8-3,0	51,0-70,0	15,0-30,0	5,0-14,0	0,1-4,3	320-630	105-126
Cartamo				ND-0,2	5,3-8,0	1,9-2,9	8,4-21,3	67,8-83,2	ND-0,1	0,1-0,3	700-740	136-148
Cartamo (ad alto oleico)				ND-0,2	3,6-6,0	1,5-2,4	70,0-83,7	9,0-19,9	ND-0,2	0,1-0,5	175-270	80-100
Girasole			ND-0,1	ND-0,2	5,0-7,6	2,7-6,5	14,0-39,4	48,3-74,0	0-0,3	0-0,3	531-766	118-141
Girasole (ad alto oleico)				ND-0,1	2,6-5,0	2,9-6,2	70,0-90,7	2,1-20,0	ND-3,0	0,1-0,5	118-270	78-90
Mais			ND-0,3	ND-0,3	8,6-14,0	ND-3,3	20,0-42,0	34,0-65,6	0-1,2	0,2-0,6	400-481	103-135
Oliva (CODEX)					7,5-20,0		55,0-83,0	3,5-21,0	Max 1,0	Max 0,4	163-285	75-94
Soia			ND-0,1	ND-0,2	8,0-13,5	2,5-5,4	17,0-30,0	48,0-59,0	4,5-11,0	0-0,5	600-840	124-139
Vinaccioli				ND-0,3	5,5-11,0	3,0-6,5	12,0-28,0	58,0-78,0	0-1,0	0-0,3	596-802	128-150
<b>Grasso di</b>												
Burro di cacao					22,6-30,4	30,2-36,0	29,2-36,4	1,3-4,0				
Cocco	4,6-10	5,0-8,0	45,1-53,2	16,8-21,0	7,5-10,2	2,0-4,0	5,0-10,0	1,0-2,5	ND-0,2	ND-0,2	24-34	6,3-10,6
Palma			ND-0,5	0,5-2,0	39,3-47,5	3,5-6,0	36,3-44,0	9,0-12,0	ND-0,5	ND-0,4	130-391	50,0-55,0
Palma oleina			0,1-0,5	0,5-1,5	38,0-43,5	3,5-5,0	39,8-46,0	10,0-13,5	ND-0,6	ND-0,4	158-187	56
Palma stearina			0,1-0,5	1,0-2,0	48,0-74,0	3,9-6,0	15,5-36,0	3,0-10,0	ND-0,5	ND-0,4	76-270	33
Palmiti (palm kernel)	2,4-6,2	2,6-5,0	45,0-55,0	14,0-18,0	6,5-10,0	1,0-3,0	12,0-19,0	1,0-3,5	ND-0,2	ND-0,2	33-51	14,1-21,0

<sup>a</sup> Composizioni tratte da: LA RIVISTA ITALIANA DELLE SOSTANZE GRASSE, Caratteristiche degli Oli e Grassi Vegetali., supplemento al numero 1-2, (2002), e da BOCKISCH, 1998.

<sup>b</sup> L'insaturazione totale è calcolata moltiplicando la percentuale relativa per un fattore diverso predeterminato dalla stabilità ossidativa, ciascun acido grasso insaturo (gli acidi grassi saturi non modificano la stabilità ossidativa, se non attraverso la riduzione o l'aumento quantitativo della loro presenza). I fattori sono: 1 per i monoinsaturi, 10 per i diinsaturi e 20 per i triinsaturi.

ND = non determinabile

**Componenti minori** - Questi costituenti vengono suddivisi in "saponificabili" e "non saponificabili", in base al loro comportamento nella reazione di saponificazione. Tra i componenti minori saponificabili (spesso legati ad acidi grassi) possiamo ricordare: tocoferoli, metil steroli, alcoli lineari, di- e triterpenici, dialcoli triterpenici, steroli. Per questi ultimi la **Tabella 4** raccoglie la variabilità delle composizioni indicate dai documenti della Commissione Tecnica.

Tabella 4. Contenuto e composizione della frazione degli steroli dell'insaponificabile di oli da diverse oleaginose

Grasso - olio	Oliva	Mais	Girasole ad alto oleico	Girasole ad alto linoleico	Arachide	Soia	Colza	Vinacciolo	Palma	Palmiti (palma kernel)	Cocco	Burro di Cacao
Steroli (% degli steroli totali)	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Colesterolo	Max 0.5	Max 0.4	Max 0.5	Max 0.5	Max 0.6	Max 0.8	Max 0.6	Max 0.5	1.0-4.0	Max 1.0	Max 0.1	0.8-1.3
Brassicasterolo	Max 0.1	-	-	-	Max 0.1	Max 0.2	6.013.5	Max 0.1	-	-	-	Max 0.5
24-metilcolesterolo	Max 0.5	0.6-2.2	Max 0.3	Max 0.3	Max 0.8	0.5-1.5	0					
Campesterolo	Max 3.8	16.0-23.0	7.5-11.5	7.5-10.0	12.0-17.0	16.0-24.0	30.0-36.0	9.0-14.0	19.0-24.0	8.0-13.0	6.0-10.0	8.0-11.0
Campestanolo	Max 0.5	0.9-2.5	Max 0.5	Max 0.5	Max 0.8	0.5-1.5	Max 0.1	Max 0.1	Max 2.0	Max 1.0	Max 1.0	Max 0.2
Stigmasterolo	Max 1.8	4.5-8.0	8.0-13.0	6.5-10.0	6.5-13.0	16.0-24.0	Max 1.0	8.0-12.0	7.0-14.0	12.0-16.0	13.0-20.0	22.0-29.0
7-Campesterolo	Max 0.1	Max 0.3	1.0-3.0	2.0-3.0	Max 0.3	Max 0.5	Max 0.5	Max 0.5	Max 0.7	-	Max 0.5	Max 0.2
5,23-Stigmastadienolo	-	Max 0.5	Max 0.1	Max 1.0	Max 1.3	Max 1.0	Max 0.5	Max 0.5	Max 1.5	Max 1.5	Max 3.5	Max 0.2
Clerosterolo	Max 1.2	0.5-1.1	0.7-1.3	0.7-1.3	Max 1.3	Max 1.3	Max 0.5	Max 1.0	Max 1.5	Max 1.5	Max 3.0	Max 0.9
β-sitosterolo	65.0-88.0	57.0-65.0	53.0-61.0	50.0-59.0	56.0-68.0	47.0-55.0	45.0-52.0	64.0-70.0	55.0-65.0	65.0-75.0	35.0-45.0	53.0-60.0
Sitostanolo	Max 1.8	2.0-5.0	0.3-1.5	0.5-1.8	Max 1.5	1.0-3.5	Max 0.5	2.5-5.0	-	Max 0.2	Max 2.0	Max 1.3
5-Avenasterolo	6.0-30.0	1.5-5.0	1.5-5.0	1.5-4.5	5.0-14.0	1.5-3.0	2.5-5.0	1.5-3.5	Max 1.5	1.0-4.0	15.0-30.0	2.0-3.0
7,9(11)-Stigmastadienolo	-	1.5-5.0	Max 1.0	1.0-2.0	Max 0.2	-	-					
5,24-Stigmastadienolo	Max 1.0	Max 0.5	0.5-2.5	0.5-2.5	Max 1.7	0.2-1.5	Max 1.0	Max 1.0	Max 0.7	Max 1.5	Max 2.5	0.4-0.8
7-Stigmastenolo	Max 0.5	0.2-1.0	6.5-19.0	10.0-17.0	Max 0.6	1.0-2.8	Max 0.3	0.5-2.5	Max 0.2	Max 1.0	Max 1.0	0.5-0.8
7-Avenasterolo	Max 1.1	0.3-1.0	3.0-6.0	3.0-6.5	Max 1.0	0.5-1.6	Max 0.3	Max 1.0	Max 0.2	Max 1.0	Max 1.0	0.2-0.5
Steroli totali mg/Kg	min 1000	7000-18000	2500-4500	2500-4500	1000-2000	2500-4500	4					2000-3000

Tra i composti non saponificabili troviamo idrocarburi olefinici e paraffinici. Sono presenti anche alcuni pigmenti, come i caroteni, le clorofille, gli antociani ed i flavonoidi. Nelle condizioni sperimentali convenzionalmente utilizzate, troviamo, inoltre, le sostanze fenoliche, alcuni delle quali hanno un'incidenza sulle caratteristiche gustative dell'olio. In particolare l'oleuropeina, sostanza che conferisce il sapore amaro alle olive (allo stato di glucoside). Per la nota aromatica dell'olio assumono notevole importanza i componenti volatili: i più significativi sono la *trans*-2-esenale, il 2-esenolo, l'acetato di esenile (Montedoro, 1988).

## **Evoluzione dei componenti dell'oliva durante la maturazione**

Nel corso della maturazione del frutto si nota un'evoluzione sia degli acidi grassi che di alcuni costituenti minori. Una certa variazione è subita anche dai composti inorganici: il calcio diminuisce, mentre potassio, magnesio e fosforo aumentano.

In generale, nel corso della maturazione si osservano un aumento della percentuale di olio ed una diminuzione dell'acqua rispetto alla sostanza secca, che avvengono di pari passo con l'invaiaatura, che è il cambiamento di colore da verde fino al viola e marrone-nero delle drupe. Dopo tale stadio, l'aumento assoluto dell'olio (inolazione o inoliazione) si fa sempre più tenue, fino ad annullarsi. Ne consegue uno stato sempre più critico per la conservabilità del frutto e per la futura qualità dell'olio, per possibili problemi di inacidimento, per intervento delle lipasi ed di irrancidimento per effetto delle lipossidasi, che si liberano dalle cellule, ormai in fase di supermaturazione. In questo stadio (maturazione fisiologica dell'oliva) l'olio occupa in pratica l'80% dello spazio intracellulare ed è sostanzialmente collocato in una struttura detta vacuolare (olio disponibile o libero); la parte rimanente, pari a circa il 15-20%, è invece distribuita nella struttura citoplasmatica (olio legato). Il primo, facilmente estraibile, è nettamente separato dal contenuto citoplasmatico mediante barriere (le pareti cellulari) che impediscono lo scambio con gli enzimi contenuti nelle cellule. Con il progredire della maturazione le barriere si degradano e queste sostanze sono liberate e possono venire a contatto con l'olio, causando i problemi sopra citati (irrancidimento e inacidimento) (Montedoro, 1988).

L'importanza delle diverse cultivar cresciute in uno stesso habitat inciderebbe sulla qualità di un olio, in base alla letteratura, solo sulla quantità di alcuni componenti minori ed è comunque meno rilevante rispetto al grado di maturazione del frutto. Le modalità di raccolta e di conservazione del frutto, in funzione del grado di maturazione, influenzano la composizione chimica dell'olio, ed ancora di più i sistemi di estrazione. E' doveroso quindi fare alcuni richiami su tali processi.

## **Cultivar delle olive**

Le cultivar di olivo che oggi conosciamo sono il risultato di una selezione millenaria operata dall'uomo e legata alla produzione ottimale degli oli, per quantità e per qualità, anche se molte di queste sono il risultato di un adattamento ambientale

Le numerose cultivar esistenti in Italia, che si calcola siano varie centinaia, si diversificano sia nelle caratteristiche morfologiche che in quelle compositive. La resa in olio, la distribuzione degli acidi grassi, la composizione dei costituenti dell'insaponificabile ed il contenuto di polifenoli sono legati alla cultivar, all'ambiente di allevamento e alle condizioni climatiche.

Spesso la presenza di alcune cultivar nei luoghi a vocazione produttiva è legata alla tradizione e quando queste sono state sostituite con varietà diverse si sono registrate difficoltà in fase di produzione a causa della scarsa conoscenza delle loro caratteristiche da parte degli olivicoltori.

## Coltivazione

I sistemi di coltivazione influenzano le caratteristiche qualitative dell'olio. È noto, infatti, che l'ambiente (terreno, piovosità, temperatura, umidità) sia molto importante ai fini della qualità delle drupe, come lo sono anche i sistemi di allevamento e le pratiche agronomiche (potatura, concimazione, trattamenti fitosanitari, irrigazione).

### *La lavorazione delle olive*

La lavorazione delle olive comprende le seguenti fasi (Vitagliano, 1988; Perilli, 1991):

- a) raccolta
- b) trasporto
- c) conservazione
- d) cernita e lavaggio
- e) molitura o frangitura
- f) estrazione dell'olio dalla pasta di olive

## Maturazione e raccolta

Il contenuto in olio della drupa dell'olivo aumenta con la maturazione fino ad un valore massimo, oltre il quale tende a decrescere leggermente (in assoluto) durante la surmaturazione. La maturazione "tecnologica" delle drupe si ottiene in momenti stagionali caratteristici delle cultivar, leggermente differenti da cultivar a cultivar, in relazione anche all'andamento climatico dell'annata. Il periodo ottimale della maturazione corrisponde al momento dell'anno nel quale le drupe hanno un grado di maturazione medio, al quale corrisponde la massima quantità di olio, che corrisponde anche al peso massimo delle drupe (massima turgidità). In queste condizioni, considerate ottimali, si ottengono oli di pregio, a bassissima acidità, con sufficiente patrimonio antiossidante e ottime caratteristiche organolettiche (Rotondi et al., 2004). Nei periodi successivi della maturazione le drupe tendono a perdere acqua, a causa del vento, del clima; inoltre, diminuisce sia la quantità di olio che il contenuto in polifenoli. Da una parte, la perdita di acqua fa sembrare la drupa più ricca di olio, che diminuisce di peso più rapidamente della diminuzione del contenuto d'olio aumentando così la resa "apparente"; dall'altra il raggrinzire del frutto porta alla rottura di molti involucri dei vacuoli che contengono olio nella polpa, facendo agire gli enzimi sull'olio attraverso il loro contatto, quando ancora la drupa è attaccata alla pianta. Questo è causa della produzione di oli acidi, con caratteristiche poco stabili nel tempo e in parte anche ossidati, indipendentemente dalla tecnologia di lavorazione.

Una raccolta anticipata, rispetto al momento ottimale, fornisce una minore resa in olio e genera oli più ricchi di polifenoli, caratterizzati da sapori più amari, astringenti e piccanti, ma contemporaneamente molto stabili durante la conservazione. Sono oli che risultano buoni per il consumo dopo qualche mese, a causa dell'inevitabile degradazione ossidativa di parte dei polifenoli.

Le olive, quindi, maturano con un incremento di olio e una progressiva diminuzione del contenuto in polifenoli: la resa in olio, la qualità organolettica e la sua stabilità nel tempo sono legate al momento ottimale di maturazione, a parità di tutte le altre variabili.

I sistemi di raccolta sono una delle cause più importanti della produzione di oli scadenti. L'ammaccatura della drupa provoca rotture delle membrane dei vacuoli di olio con il contatto fra gli enzimi e olio, per cui il tempo che intercorre fra raccolta e lavorazione delle olive diviene determinante per la qualità futura dell'olio prodotto. Sistemi di raccolta violenti o affidati alla cascola delle olive saranno la causa di produzioni di oli scadenti e poco conservabili.

I mezzi più delicati di raccolta sono, quindi, l'ideale per ottenere oli di qualità ed è per tale motivazione che si sono sviluppate attrezzature meccaniche particolari che tendono ad imitare il sistema manuale di raccolta delle olive.

## Conservazione delle olive

Il tempo e le modalità di conservazione delle olive sono molto importanti ai fini della qualità organolettica dell'olio prodotto e della sua serbevolezza. Le drupe dell'olivo, come tutti i frutti, "respirano" durante la conservazione, con sviluppo di calore e consumo anche di polifenoli. Lo sviluppo di calore, spesso localizzato nei punti di contatto e di pressione, frutto contro frutto, si può fronteggiare dissipando il calore con una buona aerazione dei contenitori, che devono avere lo strato di olive ridotto al minimo possibile (10-15 cm). Il consumo di polifenoli è progressivo, per cui l'unico modo per evitarlo è lavorare il più presto possibile le olive, tanto più rapidamente quanto più sono "compromesse" le olive (ammaccate, raggrinzite o ammuffite).

In generale esiste una relazione lineare fra stabilità dell'olio all'invecchiamento accelerato e tempo di conservazione delle olive (in condizioni ottimali).

## Frangitura delle olive

I sistemi di frangitura hanno visto un'evoluzione che, a partire da una frangitura ottenuta tramite una specie di mortaio, è arrivata ai sistemi meccanizzati attuali. Anche in questa operazione, la violenza del sistema di frangitura provoca una rottura delle piccole goccioline che, riducendosi ulteriormente di diametro, richiedono tempi più lunghi di gramolatura della pasta di olive per unirsi fra di loro fino a poter raggiungere le dimensioni sufficienti a poter essere estratte dalla pasta ( $> 0,30 \mu\text{m}$ ). Questo può creare problemi nella lavorazione delle olive con basso contenuto di polifenoli, poiché il contatto olio-pasta riduce in parte il contenuto di polifenoli dell'olio futuro.

Il sistema tradizionale a molazze è sicuramente poco violento ed è un mezzo di frangitura che già opera contemporaneamente una specie di gramolatura della pasta, tanto è vero che con questo sistema di frangitura spesso non si opera alcuna gramolatura.

Il mulino a martelli, particolarmente adottato dagli impianti continui di lavorazione delle olive, produce una violenta frangitura che comporta uno sminuzzamento delle goccioline di olio, richiedendo tempi lunghi di gramolatura. Inoltre, lo sminuzzamento e, secondo alcuni, il forte calore prodotto dal mulino, provocano un incremento delle velocità delle reazioni enzimatiche, tra l'altro attive per tempi più lunghi.

## Gramolatura della pasta

Questa fase è indispensabile per la genesi degli aromi caratteristici degli oli d'oliva, che in condizioni ottimali condizioneranno la valutazione organolettica (olfattiva e gustativa). Infatti, attraverso una serie di reazioni enzimatiche ("ciclo della lipossigenasi") che partono dalla produzione di particolari idroperossidi, il contatto olio-pasta incrementa la formazione di diversi componenti volatili, in proporzioni quantitative particolari (**Capitolo 5, figura 2**). Tuttavia, i meccanismi perossidativi iniziali sono in grado di promuovere una serie di trasformazioni chimiche collaterali di tipo ossidativo, tra cui la distruzione dei polifenoli più labili. Da una parte si ottiene un "affinamento" delle caratteristiche organolettiche, con diminuzione del gusto amaro, piccante ed astringente, dall'altra si riduce il patrimonio degli antiossidanti contenuti nell'olio (acquisiti dalla pasta): questi effetti condizioneranno il tempo di conservazione dell'olio, una volta separato dalla pasta. Le reazioni, indotte da meccanismi di tipo biochimico, avven-



gono anche durante la conservazione dell'olio, anche se molto più lentamente. La dotazione in polifenoli di un olio consente di limitare l'ossidazione chimica durante la conservazione (in confezione sigillata), consumando il poco o molto ossigeno presente e preservando gli acidi grassi insaturi e quindi le caratteristiche organolettiche dell'olio. Quando i polifenoli sono pochi, l'ossigeno presente nella confezione può attaccare anche gli acidi grassi insaturi e produrre degradazione delle caratteristiche organolettiche fino ad arrivare alla rancidità.

Olive ricche in polifenoli possono subire una gramolazione più prolungata, in quanto rimarranno sempre abbastanza polifenoli per la conservazione dell'olio, mentre olive povere in polifenoli antiossidanti sono destinate alla produzione di oli instabili.

In altre parole, esiste un intervallo di tempo più ampio e tranquillo nella scelta del periodo di gramolazione della pasta, legata anche al tipo di frangitura delle olive, per poter produrre oli stabili e ottenere massime rese in olio.

## Separazione dell'olio

Operate le scelte precedenti in maniera ottimale, la separazione dell'olio dalla pasta dovrebbe essere condotta con il sistema meno alterante possibile, cioè con un'apparecchiatura che influenzi poco le caratteristiche dell'olio e la sua futura stabilità. Per quest'ultimo aspetto, si dovrebbe impiegare il mezzo più rapido di separazione dell'olio dalla pasta, in quanto capace di ridurre al minimo l'ulteriore contatto olio-pasta (nel caso possa essere critico).

Per quanto riguarda altre interazioni da evitare durante la separazione dell'olio dalla pasta, l'impiego di acqua per la fluidificazione delle paste di oliva negli impianti di separazione per centrifugazione a tre fasi (decanter) è causa di riduzione del contenuto di polifenoli per modifica degli equilibri, particolarmente critica nel caso di olive poco dotate di tali componenti. Oltre a questo, molta attenzione va posta nella verifica della qualità dell'acqua in relazione alla presenza di inquinanti liposolubili (ad es. gli alo-idrocarburi)

Inoltre, l'uso di acque di vegetazione per la fluidificazione delle paste va esaminato con un po' di attenzione. Le acque di vegetazione contengono quantità elevate di polifenoli residui, ma anche buone presenze di prodotti della loro ossidazione: se gli equilibri condizionano le attività antiossidanti, come tutte le reazioni chimiche, allora diversi prodotti di ossidazione dei polifenoli (POPs) - tra l'altro più lipofili degli stessi polifenoli - tenderanno a passare nell'olio. L'aumento di prodotti dell'ossidazione dei polifenoli nell'olio è causa di minore stabilità futura a causa degli equilibri chimici, ma è anche responsabile di possibili modificazioni organolettiche, conseguenti al loro aumento nell'olio.

## Filtrazione dell'olio

La maggior parte degli impianti di lavorazione delle olive produce oli "velati" o leggermente torbidi, ad eccezione dell'impianto Baglioni (Lercker et al., 1994) che è capace di associare all'olio una torbidità particolare, stabile nel tempo. La velatura degli oli è generalmente perduta attraverso una deposizione più o meno rapida (2-4 mesi) dei componenti in sospensione-dispersione: questo deposito non piace alla maggior parte dei consumatori, per cui la prevalenza degli oli prodotti sono filtrati all'origine. I sistemi di filtrazione operano anche una specie di essiccazione che porta ad una "brillantatura" del prodotto finito.

Prove condotte sugli oli velati e su quelli torbidi hanno dimostrato un effetto di leggera diminuzione della stabilità per quelli velati, mentre si è registrato un aumento della stabilità per quelli torbidi (processo Baglioni) (Tabella 5) (Lercker et al., 1994). La maggiore stabilità di questi ultimi è stata motivata attraverso l'attività di gruppi funzionali presenti sulla superficie delle microparticelle che costituiscono la torbidità, generata dalla parte legnosa dell'endocarpo

(costituita da lignina). Inoltre, in una fase successiva è stato osservato anche una specie di "effetto tampone" esercitato dalle stesse strutture, in grado di bloccare buona parte dell'acidità libera, inevitabilmente generatasi per idrolisi chimica dei gliceridi. In relazione al fatto che tale idrolisi è catalizzata dalla presenza di acidità libera, la riduzione di quest'ultima ritarda l'acidificazione dell'olio (Frega et al., 1999). A favore di questo effetto tampone si aggiunge anche l'incremento di stabilità all'ossidazione che l'olio acquista in seguito alla reazione fra acidi liberi e microparticelle responsabili della torbidità, probabilmente a causa della liberazione di gruppi fenolici antiossidanti, da parte degli acidi liberi.

## Confezionamento dell'olio

Il confezionamento dell'olio non è una fase trascurabile in quanto può essere causa di riduzione della stabilità del prodotto al commercio. Gli oli vergini, ma in misura minore anche le miscele con i raffinati, sono soggetti a subire la foto-ossidazione, a causa della presenza di clorofilla. Tale tipo di modificazione ossidativa è particolarmente rapida, sapendo che si sviluppa, per gli acidi grassi monoinsaturi (come l'acido oleico), circa 30.000 volte più velocemente alla stessa temperatura. Per ridurre l'ossidazione chimica dell'olio, un buon accorgimento è quello di eliminare parte dell'ossigeno contenuto nella confezione con l'impiego della goccia di azo-

Tabella 5. Resistenza all'ossidazione forzata (OSI time) di oli extravergini, ottenuti con impianti di tipo differente e a partire da olive di cultivar diverse, conservati in diverse condizioni per 24 mesi

<b>TEMPERATURA AMBIENTE</b>						
	TRADIZIONALE cv. Moraioiolo		CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino		BAGLIONI cv. Frantoio	
Acidità	0,25 - 0,81		0,25 - 0,90		0,25 - 0,90	
PV	6,0 - 12,6		6,0 - 14,6		6,0 - 14,6	
OSI	34,5 - 22,6		35,5 - 17,5		35,5 - 17,5	
<b>TEMPERATURA DI CANTINA</b>						
	TRADIZIONALE cv. Moraioiolo		CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino		BAGLIONI cv. Frantoio	
Acidità	0,25 - 0,77		0,25 - 0,75		0,25 - 0,79	
PV	6,0 - 11,2		6,0 - 10,3		6,0 - 12,5	
OSI	34,7 - 23,7		36,7 - 20,7		35,7 - 22,8	
<b>TEMPERATURA DEL FREEZER</b>						
	TRADIZIONALE cv. Moraioiolo		CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino		BAGLIONI cv. Frantoio	
Acidità	0,25 - 0,63		0,25 - 0,72		0,25 - 0,81	
PV	6,0 - 10,9		5,8 - 10,4		6,2 - 12,8	
OSI	34,7 - 24,8		36,7 - 22,8		35,7 - 19,7	
<b>TEMPERATURA AMBIENTE E LUCE</b>						
	TRADIZIONALE cv. Moraioiolo		CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino		BAGLIONI cv. Frantoio	
Acidità	0,25 - 0,81		0,25 - 0,90		0,25 - 0,90	
PV	6,0 - 15,2		6,0 - 16,2		6,0 - 16,2	
OSI	34,5 - 17,5		35,5 - 14,5		35,5 - 14,5	
<b>TEMPERATURA AMBIENTE</b>						
	TRADIZIONALE cv. Moraioiolo		CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino		BAGLIONI cv. Frantoio	
	torbido	filtrato	torbido	filtrato	torbido	filtrato
Acidità	0,25 - 0,78	0,25 - 0,81	0,25 - 0,82	0,25 - 0,90	0,25 - 0,79	0,25 - 0,90
PV	5,9 - 13,4	6,0 - 12,6	5,9 - 14,9	6,0 - 14,6	5,8 - 9,4	6,0 - 14,6
OSI	30,6 - 13,7	34,5 - 22,6	29,6 - 12,7	35,5 - 17,5	36,7 - 28,7	35,5 - 17,5

to liquido, che scaccia l'aria dello spazio di testa della bottiglia, prima dell'incapsulazione della bottiglia.

Naturalmente, non potendo togliere l'ossigeno disciolto nell'olio, la stabilità viene ad essere condizionata dall'esposizione alla luce e, ancora una volta, dal contenuto di polifenoli antiossidanti dell'olio. Il vetro scuro, ambrato o verde che sia, non riesce a fermare tutte le radiazioni che colpiscono la bottiglia: è stato visto che dal 30 al 70% di radiazione luminosa è in grado di attraversare i vetri più fotoassorbenti. La colorazione del vetro, comunque, dovrebbe essere quella corrispondente al fascio di lunghezze d'onda che l'olio non è in grado di riflettere, che quindi corrisponde a quella che è capace di assorbire e utilizzare per la fotossidazione. In altre parole, la colorazione ottimale del vetro dovrebbe essere quella che lascia passare solo la radiazione con la lunghezza d'onda del verde della clorofilla che, incapace di essere assorbito dall'olio, non provoca alcun trasferimento di energia.

## Resa in olio

Questo è il parametro più importante per il produttore, poiché la quantità di olio prodotto è tanto maggiore quanto più elevata è la resa. Tuttavia, è bene ricordare che la resa in olio dipende da diversi fattori, già considerati in precedenza, e che in molti casi la qualità del prodotto è inversamente proporzionale alla resa.

Olive in ottime condizioni di maturazione e di raccolta daranno rese maggiori se si attende a lavorarle, a causa del parziale essiccamento che diminuisce il peso totale da lavorare e non dovuta ad un reale aumento della quantità d'olio. Per motivazioni analoghe se si lasciano surmaturare le olive sull'albero, la resa in olio aumenta. In entrambi i casi, però, la qualità dell'olio peggiora.

Anche la gramolatura consente di aumentare la resa in olio e, per alcuni aspetti, anche le caratteristiche organolettiche del prodotto, ma la stabilità delle caratteristiche dell'olio può diventare labile ed il tempo di conservazione del prodotto può ridursi proporzionalmente.

## L'idrolisi delle sostanze grasse

Il meccanismo d'idrolisi delle sostanze grasse porta alla liberazione di acidi grassi, con conseguente ulteriore inacidimento. Dato che l'acidità libera è capace di catalizzare l'idrolisi stessa, l'inacidimento provoca un ulteriore inacidimento, causando un andamento dell'acidificazione esponenziale nel tempo.

L'acidità libera è un buon parametro della qualità di un olio ed in particolare della qualità della materia prima, in quanto le caratteristiche negative delle olive da trasformare porteranno a valori non trascurabili di acidità dell'olio a fine lavorazione. Infatti, lo stato di surmaturazione delle olive, la mancanza d'integrità fisica, il raggrinzimento, l'ammuffimento e la fermentazione delle drupe ("riscaldamento"), portano inevitabilmente a valori d'acidità più elevati di quelli accettati per gli oli extra vergini.

Quando l'acidità dell'olio viene ridotta o addirittura eliminata, per effetto della rettificazione (della raffinazione) o per operazioni fraudolente, è possibile determinare il contenuto e la composizione dei digliceridi per avere il livello d'inacidimento originario dell'olio. Infatti, i digliceridi sono "compagni" degli acidi liberi nell'idrolisi delle sostanze grasse, ma sono anche sostanze impossibili da eliminare per via tecnologica. Ciò consente di stabilire la situazione pregressa dell'acidità, come se si misurasse l'acidità all'origine, oltre a valutare le condizioni di conservazione basandosi sul rapporto tra 1,2-ed 1,3-digliceridi.

È stato dimostrato che gli acidi liberi provocano un'accelerazione della degradazione ossidativa a causa dell'azione dei gruppi carbossilici sugli idroperossidi degli acidi grassi (Frega et al.,

1999), che vengono così decomposti con produzione di radicali. L'acidità rende più breve la conservazione dell'olio, per l'effetto idrolitico promotore dell'azione ossidante.

## **Gli enzimi e la stabilità degli oli d'oliva**

Gli enzimi che ossidano le sostanze grasse sono caratteristici dei sistemi vegetali (lipossidasi), anche di quelli che contengono piccole quantità di lipidi. Tra gli enzimi che interessano i lipidi, oltre alle lipasi, sono importanti le perossidasi, le lipossigenasi e, per alcuni aspetti, le polifenolossidasi. La drupa contiene microgocce di sostanza grassa nella polpa, racchiuse in vacuoli circondati da membrane che portano questi enzimi sulla parete esterna. Quando, per un qualsiasi motivo (ferita, ammaccatura, riscaldamento, raggrinzimento, surmaturazione, frangitura) la drupa viene danneggiata, gli enzimi vengono a contatto con la sostanza grassa, che è il loro substrato d'azione. Si innescano così ossidazioni, perossidazioni e lipolisi, che proseguono in funzione del tempo e della temperatura di gramolatura della pasta (che spesso viene prolungata per ottenere una buona resa in olio). La polifenolossidasi agisce sui polifenoli ossidandoli e facendo cambiare il colore alla pasta di olive, che raggiunge la caratteristica colorazione viola. Questa azione rallenta fino a fermarsi per effetto dell'inibizione delle polifenolossidasi da parte degli stessi prodotti di ossidazione dei polifenoli.

La presenza di lipossigenasi e di perossidasi provoca la formazione più o meno selettiva di idroperossidi che poi sono in parte trasformati, mediante una cascata di altri enzimi, nei componenti relativamente volatili caratteristici dell'aroma dei buoni oli d'oliva. Tuttavia, una parte degli idroperossidi andrà a distruggere un certo quantitativo di antiossidanti. Pertanto, fra lipossigenasi, perossidasi e polifenolossidasi, gli antiossidanti che sopravvivono possono non essere così tanti da sciogliersi nell'olio in quantità sufficiente per la sua stabilizzazione, a causa della competizione delle acque di vegetazione.

Inoltre, quegli stessi enzimi contenuti nella mandorla presente all'interno del nocciolo sono molto più attivi di quelli della polpa, rendendo ancor più problematica la situazione.

Una frangitura violenta, come ad esempio quella di un frangitore a martelli, provoca un'ulteriore suddivisione delle goccioline d'olio con incremento delle relative superfici. Questo aumento della superficie di contatto olio-pasta porta ad una più elevata esposizione all'azione enzimatica e provoca una maggiore rapidità di tutte le interazioni legate al contatto olio-pasta (formazione di aromi, ossidazione, idrolisi, dissoluzione di componenti minori).

Nella stessa direzione va il riscaldamento della gramola, che porta più rapidamente ad una migliore separazione dell'olio e ad una resa più elevata, ma anche ad una riduzione dell'intervallo di tempo ottimale per la produzione di un buon olio, che abbia la possibilità di conservare le proprie caratteristiche organolettiche.

## **La tecnologia e la conservazione degli oli d'oliva**

Le pratiche tecnologiche possono provocare una riduzione di capacità dell'olio di conservarsi. Infatti, le scelte operative possono diminuire o meno il contenuto di sostanze antiossidanti dell'olio. Il contatto olio-pasta di olive, soprattutto nella fase di gramolatura, porta alla formazione di buona parte dell'aroma, ma provoca anche un calo dei polifenoli antiossidanti, se eccessivamente prolungata. Esiste una specie di compromesso che è necessario trovare fra caratteristiche organolettiche e stabilità (o serbevolezza) futura dell'olio, oltre l'importantissimo parametro della resa in olio. Tale compromesso corrisponde ad un intervallo di tempo ottimale, che può essere più o meno ampio, in relazione alle condizioni di temperatura e di lavorazione, oltre che in funzione delle caratteristiche delle olive (sanità, integrità, patrimonio di antiossi-

danti, ecc). Per questi aspetti la "denocciatura" delle olive prima della trasformazione renderebbe più lenti tutti i processi enzimatici. Questo consentirebbe un più ampio intervallo di tempo per ottimizzare le caratteristiche dell'olio, senza rinunciare alla produzione di aromi e, soprattutto, alla massima resa. Tale effetto è da attribuire alla maggiore attività degli enzimi della mandorla, rispetto a quelli contenuti nella polpa (Servili et al., 1994, 1999). Elevati contenuti di antiossidanti (polifenoli, tocoferoli) rendono più ampio tale intervallo facendo rischiare meno per il futuro dell'olio.

Gli impianti continui di trasformazione delle olive, che impiegano necessariamente un certo quantitativo di acqua a riciclo (impianto "eco"), pur non riducendo il contenuto di antiossidanti dell'olio, può provocare un incremento nell'olio di sostanze derivate dall'ossidazione degli antiossidanti stessi, in quanto molecole generalmente più lipo-compatibili. Questo equilibrio chimico-fisico, che tende ad essere raggiunto nel tempo, rende gli antiossidanti residui meno attivi.

## Fattori che incidono sulla conservazione degli oli d'oliva

La conservazione delle sostanze grasse è facilitata dalla presenza di sostanze antiossidanti, perché certamente meno duratura in caso contrario. Gli oli che provengono dalla lavorazione delle olive hanno una composizione in acidi grassi favorevole, ma sono particolarmente stabili proprio per la presenza di antiossidanti. Molti antiossidanti sono già stati identificati e sono noti, tuttavia, vi sono ancora diversi punti oscuri sulla loro azione e sulla stabilità degli oli che li contengono. Infatti, esiste una discreta relazione fra il contenuto totale di polifenoli e la stabilità dell'olio sottoposto ai test di ossidazione accelerata (invecchiamento accelerato), ma non risulta ottimale né sempre verificata. La stessa discrepanza esiste fra il contenuto degli *orto*-difenoli e la stabilità. Questo sconcerta un po', se si ricorda che le sostanze che presentano una struttura *orto*-difenolica sono da considerare antiossidanti molto potenti. Considerazioni simili possono essere fatte nei confronti della conservazione, durante la quale la stabilità all'ossidazione cala nel tempo, con il diminuire del contenuto di polifenoli, ma in maniera non sempre proporzionale.

E' possibile che si realizzi, o si tenda a raggiungere, un equilibrio nel tempo fra i polifenoli e i loro prodotti di ossidazione, già presenti o formati dal loro comportamento protettivo nei confronti degli acidi grassi. Tale equilibrio si oppone ad una normale attività antiossidante dei polifenoli ancora integri che, in queste condizioni, tendono a non esercitare più la stessa azione antiossidante.

L'ossigeno contenuto nell'atmosfera, che è a contatto con l'olio, sarà presente nell'olio che verrà imbottigliato a livello di soluzione satura, nelle condizioni ambientali. Anche se si opera l'eliminazione dell'ossigeno presente nello spazio di testa, attraverso la fatidica goccia di azoto liquido prima della sigillatura, l'olio ha una certa quantità d'ossigeno che può reagire con le sostanze antiossidanti, se ve ne sono a sufficienza, oppure può cominciare a reagire con gli acidi grassi, ossidandoli.

La presenza delle clorofille è capace di catalizzare la fotossidazione, per cui l'ossidazione può procedere anche molto velocemente (fino a 30.000 volte più veloce) e le bottiglie trasparenti facilitano questa reazione. Anche le bottiglie ambrate e quelle verdi sono abbastanza "trasparenti" (fino al 70%) e quindi non assicurano una protezione perfetta nei confronti della fotossidazione.

Se la sigillatura è perfetta, l'ossigeno all'interno della confezione può essere consumato tutto per reazione con i componenti antiossidanti (per autossidazione o fotossidazione), se ve ne sono a sufficienza, ma l'ossidazione non potrà procedere oltre, in mancanza d'ossigeno. La conser-

vazione, tuttavia, in queste condizioni, sarà assicurata per tempi lunghi. In caso di scarse presenze di antiossidanti, la sigillatura non salva l'olio durante la conservazione.

La temperatura di conservazione dell'olio deve essere costante e, in teoria, la più bassa possibile, compatibilmente con la fluidità dell'olio, che non deve "congelare". L'elevato raffreddamento provoca l'insolubilizzazione di sostanze poco solubili, quali i componenti polari (polifenoli alcoli, ecc.); in seguito allo "scongelo" la risolubilizzazione delle sostanze polari è difficoltosa, per cui l'olio impoverito si perossida in tempi brevi (Cerretani et al., 2005).

Temperature variabili in fase di conservazione inducono una sorta di "respirazione" dell'olio, con una più facile inclusione d'ossigeno, quando la temperatura si abbassa. Ciò accade in quanto tutti i gas sono più solubili a temperature più basse. I contenitori di olio sarebbero ottimali se fossero a pistone discendente con lo svuotamento, per evitare ingressi di aria nel recipiente. Qualsiasi sistema di trasferimento dell'olio, da contenitore a contenitore, dovrebbe essere condotto con pompe o sistemi che non miscelino aria.

L'ossidazione è un processo che avviene prevalentemente a livello di superficie, la cui area assume un ruolo importante. Per questo motivo i contenitori dovrebbero avere la sezione più piccola possibile, quando si vengono a trovare a contatto con l'aria.

Una volta aperta la confezione, l'aria ritorna disponibile e viene rapidamente assorbita dall'olio, per cui, da quel momento, il tempo di conservazione diminuisce sensibilmente. Sarebbe vantaggioso disporre di contenitori della dimensione corrispondente al consumo settimanale o bi-settimanale, per assicurare la massima qualità dell'olio.

## Conclusioni

Il Regolamento CE del 1 novembre 2003 impone una serie di limiti analitici per le diverse categorie di oli provenienti dalla lavorazione delle olive (**Capitolo 8, tabella 4**).

La produzione di buoni oli vergini parte dalla disponibilità di buone olive, sia per lo stato sanitario, sia per la cultivar più adatta e per le condizioni di allevamento delle piante in campo. La scelta del momento ottimale di maturazione dell'oliva, nel quale si dovrebbe raccogliere le olive, insieme ai metodi di raccolta e di conservazione prima della trasformazione possono incidere molto sulla qualità finale dell'olio.

La tecnologia di trasformazione, necessaria per estrarre l'olio dalle olive e per generare gli aromi caratteristici, può peggiorare la qualità dell'olio futuro, soprattutto in relazione alla stabilità delle caratteristiche dell'olio.

Infine, anche la filtrazione e il confezionamento dell'olio, importanti nella presentazione al consumo del prodotto, possono influenzare la stabilità futura dell'olio. Per la serie di motivazioni esposte la maggiore disponibilità di polifenoli, eventualmente dovuta ad una raccolta anticipata delle olive, consente di avere maggiore elasticità nelle scelte dei parametri della tecnologia di estrazione, del sistema di confezionamento e del periodo di conservazione dell'olio prodotto.

# L'OLIO D'OLIVA: UN NUTRACEUTICO NATURALE

*di Giuseppe Caramia e Lorenzo Cerretani*

## Introduzione

Chi volesse ripercorrere il ruolo dell'olio d'oliva, non solo per le proprietà nutrizionali, deve constatare che, per una tradizione lontana nella notte dei tempi, l'olio d'oliva extra vergine è stato sempre considerato una sostanza a metà strada tra l'alimento ed il medicinale (Mazzini, 2000). Quello che Omero chiamava "oro liquido" ha ricoperto nei secoli una notevole funzione terapeutica. Infatti l'olio d'oliva è stato ritenuto indispensabile per l'igiene del corpo, per la cosmesi, per ravvivare e conservare i capelli e il loro colore naturale, per i massaggi muscolari ed articolari nei guerrieri e nei lottatori con lo scopo di recuperare la funzione e ridurre i dolori dei vari traumi, per ripulire e favorire la guarigione delle ferite, per la cura delle ustioni e dei sofferenti di stomaco, di fegato, di intestino.

E' stato tenuto in notevole considerazione da Ippocrate (460-377 a.C.) padre della medicina occidentale e Plinio il Vecchio (24-79 d.C.) annovera ben 48 medicinali a base di olio d'oliva. Nel medio evo il "monachus infirmorum" delle abbazie, medico e speziale, usava preparati a base di olio per curare infezioni ginecologiche, scottature e gonfiori e molte di queste indicazioni terapeutiche sono state codificate nel X-XII secolo negli scritti della Scuola Medica Salernitana, prima scuola medica dell'occidente.

Le cose non sono cambiate durante tutto il Rinascimento e in tutte le farmacie non mancava mai il vaso dell'Oleum in quanto all'olio venivano riconosciute proprietà nella cura delle cardiopatie, della febbre, e come ipotensivo, antidiabetico, emolliente e diuretico.

Fino a tutto l'ottocento l'olio d'oliva è stato usato anche per curare l'otite e come blando purgante e, fino a pochi anni fa, prima della disponibilità della vitamina D, gli anziani agricoltori lo impiegavano per massaggiare i bambini rachitici, per cospargere le gengive colpite da piorrea, per le nevriti, per le distorsioni, per estrarre le spine da sotto la pelle, per curare il mal di pancia, per ammorbidire i duroni dei piedi e, con erbe revulsive, per la caduta dei capelli. Furono anche affinate le tecniche per la preparazione con l'olio di preziosi balsami e profumi.

Oggi si ricorre ancora a certi accorgimenti di un tempo, nei quali l'olio d'oliva extra vergine costituisce un elemento fondamentale, anche se non sempre con pieno successo.

## I costituenti dell'olio d'oliva

La rinnovata attenzione per l'olio d'oliva e per i suoi costituenti, si è maggiormente diffusa quando si è incominciato a sospettare che le più frequenti malattie della società del "benessere", particolarmente evidenti nei paesi industrializzati dell'occidente, e che si verificano anche in popolazioni provenienti dal bacino del mediterraneo, quali obesità, aterosclerosi, ipertensione, diabete, in generale l'invecchiamento precoce e le malattie degenerative, potevano essere favorite da abitudini alimentari molto diverse rispetto a quelle delle popolazioni residenti nei paesi del Mediterraneo.

In queste ultime infatti abbondano cereali, frutta e verdura e sono scarsi, come grassi di condimento, i grassi saturi di derivazione animale o alcuni oli vegetali ricchi di grassi saturi, mentre prevale di gran lunga l'olio di oliva (Serra et al., 2003).

L'olio d'oliva è chimicamente costituito per il 98% da una parte "saponificabile", rappresentata per la quasi totalità da trigliceridi, esteri della glicerina con acidi grassi, la cui composizione è rappresentata da acidi grassi monoinsaturi in una quantità media pari al 75% circa (con

netta prevalenza dell'acido oleico), da acidi grassi saturi in una quantità media pari al 16% circa (tra cui predomina il palmitico 7-15% e in piccola parte lo stearico 2-6%), da acidi polinsaturi in una quantità media pari a circa il 9% (con prevalenza di acido linoleico e limitate quantità di alfa-linolenico). Il restante 1-2% è costituito dalla parte "insaponificabile" cioè dai "costituenti minori" sostanze però di notevole importanza nutrizionale (Tab.1).

Se si analizzano i componenti dei lipidi dell'organismo umano si constata che sono costituiti per il 65-87% da acido oleico, per il 17-21% da acido palmitico e per il 5-6,5% da acido stearico. Per alcuni aspetti quindi esistono delle affinità percentuali fra la composizione biochimica dei lipidi dell'olio d'oliva e di quelli dell'uomo. Gli acidi grassi insaturi essenziali, l'acido linoleico (LA), capostipite degli acidi grassi insaturi n-6, e l'alfa linolenico (ALA) capostipite degli insaturi n-3, sono invece contenuti nell'olio d'oliva in proporzioni percentuali simili a quelle del latte materno alimento cardine della dieta del lattante (Caramia et al., 1999) (Tab. 2). Tutto ciò potrebbe, secondo alcuni, spiegare, in qualche modo, da un lato la facile digeribilità ed assimilazione dell'olio d'oliva e, dall'altro, alcuni dei non pochi effetti

benefici. Inoltre i così detti "costituenti minori" su citati appartenenti a varie classi quali steroli squalene, fenoli, polifenoli, tocoferoli, alcoli alifatici e triterpenici, clorofilla, vitamine A, D, E, K ecc. anche se presenti in quantità minime, influiscono in maniera determinante sulle qualità organolettiche (colore, odore, sapore, acidità), sugli aspetti merceologici, sulla possibilità di conservazione dell'olio stesso, ma sono anche costituenti indispensabili alle normali attività metaboliche e allo stato di benessere dell'organismo umano (Owen et al., 2000).

Le caratteristiche dell'olio d'oliva extra vergine ora riportate sono dovute al fatto che è ottenuto, come previsto anche dalle normative internazionali (Reg. CE 1513/01), per semplice pressione e filtrazione. Gli oli di semi, costituiti prevalentemente da acidi grassi polinsaturi (arachidi 14-43%, girasole 48-74%, mais 40-64%, soia 56-67%), vengono invece di solito ottenuti per estrazione e raffinazione ricorrendo all'utilizzo di speciali attrezzature e a sostanze chimiche, "benzine" come solventi per asportare l'olio dalla oleaginosa, acido fosforico per asportare le gomme le mucillagini e i fosfolipidi, soluzione di soda caustica per ridurre l'acidità, acqua per lavare l'olio dalle tracce di saponi, terre attivate con aggiunta di acido cloridrico e, dopo lavaggio con acqua, essiccate

Tabella 1  
COMPOSIZIONE PERCENTUALE IN ACIDI GRASSI DEI PRINCIPALI OLI E GRASSI ALIMENTARI E RISPETTIVO PUNTO DI FUMO (Rossell, 2001)

Oli e grassi	Saturi	Monoinsaturi	Polinsaturi	Punto di fumo
• Olio di arachide	14,5-26,9	37,1-69,4	14,0-43,1	235°C
• Olio di cocco	82,0-100	5,4-8,3	1,0-2,3	180°C
• Olio di girasole	9,2-16,4	14,0-39,8	48,3-74,2	225°C
• Olio di mais	9,9-21,9	20,2-42,7	39,9-64,0	230°C
• Olio di oliva e.v.	8,0-26,5	55,0-83,4	3,5-22,0	210°C
• Olio di palma	45,0-57,0	36,0-44,0	6,5-12,5	180°C
• Olio di soia	11,1-20,3	17,7-26,7	55,3-66,6	220°C
• Burro	53,2-67,5	20,0-27,0	3,4-5,5	170°C
• Margarina	33,8-71,5			170°C
• Strutto	43,0	43,0	12,0	

Tabella 2  
APPORTO CALORICO E DI OMEGA-6 E OMEGA-3  
CON OLIO EXTRAVERGINE D'OLIVA  
E 200 ml DI LATTE MATERNO

• 1 cucchiaino di olio (13 ml corrispondenti a 11,7 g) contiene:	1000 mg di omega-6 70 mg di omega-3 Rapporto omega-6/omega-3 = 14:1
• Apporto calorico	110 Cal. circa
• 200 ml di latte (corrispondenti a 206 g) contengono:	1000 mg di omega-6 100 mg di omega-3 Rapporto omega-6/omega-3 = 10:1
• Apporto calorico	130-140 Cal. circa
** Nel colostro l'Acido Arachidonico (AA) e l'acido Docosaesaenoico (DHA) sono circa il doppio rispetto al latte materno maturo (1% AA, 0,5% DHA).	



e utilizzate per decolorare l'olio così ottenuto, filtraggio per eliminare i fanghi, deodorazione per eliminare cattivi odori, acido citrico, per eliminare tracce residue di saponi dei metalli. Alcuni oli, come ad esempio quello di palma non sono assolutamente commestibili se non sono sottoposti a tali trattamenti cosa che peraltro avviene anche per gli oli d'oliva lampanti e di sansa. Ne deriva che i composti minori, ed in particolare gli antiossidanti, tanto importanti da un punto di vista "nutraceutico", vengono in pratica quasi completamente dimezzati e persi. Se le nostre massaie sapessero come vengono prodotti i vari oli di semi e che il loro decantato vantaggio per la frittura in quanto "più leggeri", è in pratica un falso, dato che per il trattamento termico subito sono ovviamente "più pesanti" da digerire, vi sono fondati motivi per ritenere che sarebbero molto più attente nel loro utilizzo.

## Aspetti nutraceutici dell'olio extra vergine d'oliva

La particolare fragranza conferita agli alimenti dall'olio d'oliva extravergine e dai suoi componenti, rende le varie vivande più gustose, piacevoli ed appetibili. Questo contribuisce ad attivare gli stimoli secretori dell'apparato digerente favorendo una migliore digeribilità e metabolizzazione ed un'ottima tolleranza gastrica ed intestinale. E' inoltre ben noto che l'olio d'oliva extravergine, per il suo contenuto elevato di acidi grassi monoinsaturi, in particolare di acido oleico, protegge la mucosa gastrica, diminuisce la secrezione di acido cloridrico, importante per coloro i quali soffrono di ulcera gastrica o duodenale, inibisce la secrezione della bile, migliora lo svuotamento biliare della cistifellea prevenendo la formazione di calcoli, produce una minore attività secretiva del pancreas, importante nelle patologie come la pancreatite, facilita l'assorbimento delle vitamine liposolubili e del calcio, esercita un'azione lassativa, in particolare a digiuno, contribuisce a correggere la stipsi cronica. Per l'azione associata con i "costituenti minori", riduce il rischio di alcune malattie autoimmuni e di tumori del seno e del colon-retto (Alarcon de la Lastra et al., 2001) (Tab.I). L'acido oleico nelle diete ricche di olio d'oliva extravergine, interferisce positivamente sui processi di biosintesi e sul metabolismo del colesterolo. Mantiene bassi o riduce sia i livelli di colesterolo totale (riduzione del 10%), sia di colesterolo legato alle lipoproteine a bassa densità LDL (Low Density Lipoprotein), "il colesterolo cattivo" (riduzione del 14%), sia dei trigliceridi (riduzione del 13%) e riduce la pressione arteriosa. Riduce inoltre l'acido arachidonico che com'è noto ha un'azione pro infiammatoria. Non diminuisce invece i livelli del colesterolo legato alle lipoproteine ad alta densità HDL (High Density Lipoprotein), il "colesterolo buono", lo "spazzino" che evita l'accumulo dei grassi nelle pareti delle arterie.

Le lipoproteine hanno la fondamentale funzione di trasportare i lipidi nel sangue e sono costituite da una parte proteica diversa per ogni lipoproteina, le apoproteine, con le quali si collegano ai recettori cellulari per introdurvi la quota lipidica. Sono di quattro tipi: chilomicroni, VLDL, LDL, HDL. Tutte trasportano trigliceridi e colesterolo però in proporzioni diverse: i chilomicroni e le VLDL veicolano più trigliceridi le LDL e le HDL più colesterolo.

Le lipoproteine LDL, particelle sferiche composte da un monostrato esterno contenente la proteina denominata apo-lipoproteina B (apo B) e da un nucleo centrale costituito da trigliceridi ed esteri del colesterolo, contengono anche antiossidanti, il più importante dei quali è l'alfa-tocoferolo. Hanno una emivita di 2 o 3 giorni, rappresentano il maggior trasportatore di colesterolo dal fegato, dove si forma in maniera autoctona o giunge dopo essere stato assorbito nel lume intestinale, alle cellule dei vari tessuti (Visioli et al., 2005). Metà del colesterolo presente nel sangue è trasportato dalle lipoproteine LDL. Una carenza di acido oleico e/o un eccesso nella dieta di colesterolo, di acidi grassi saturi e del polinsaturo acido linoleico, prevalente negli oli di semi vegetali, con la presenza di fattori genetici predisponenti, favoriscono, contrariamente all'olio d'oliva, la penetrazione delle LDL nelle cellule attraverso i recettori.

Se questo accade alle cellule della parete interna delle arterie, esse tendono ad irrigidirsi e a rom-

persi per cui, per una eccessiva risposta infiammatoria-fibroproliferativa, vengono inglobate dalle cellule di difesa dell'organismo: i macrofagi. Si formano così le cellule schiumose che si accumulano nell'intima, danno luogo a delle strie lipidiche e quindi alle famigerate placche dell'aterosclerosi (dal greco ateros = placca). Queste impediscono il normale flusso del sangue o, staccandosi dalla parete vascolare, danno origine ai trombi. Tali eventi sono espressione delle malattie degenerative cardiovascolari e sono responsabili delle patologie secondarie.

La somministrazione di olio d'oliva extravergine dà luogo: alla sostituzione di acidi grassi saturi alimentari con monoinsaturi, ad adeguati apporti di acidi grassi essenziali polinsaturi (LCP), l'acido linoleico (LA), capostipite degli insaturi n-6 e l'acido alfa linolenico (ALA) capostipite degli insaturi n-3, alla riduzione della quota di lipidi che va incontro ai processi ossidativi, ad apporti ottimali di "composti minori", alla riduzione delle lipoproteine LDL nel plasma e nelle pareti arteriose. Ne deriva una riduzione dei mediatori della infiammazione con prevenzione dei danni vascolari e di altre patologie correlate. Inoltre le lipoproteine LDL contenenti acido oleico sono più resistenti alle ossidazioni rispetto a quelle contenenti gli acidi grassi polinsaturi altamente instabili e molto abbondanti negli oli di semi: ne derivano evidenti effetti clinici vantaggiosi (Perona et al., 2004)).

Tali risultati non si ottengono invece con diete contenenti olio di girasole reso ugualmente ricco di acido oleico: questo dimostra che il solo acido oleico non è sufficiente e che è indispensabile l'associazione e l'interazione con altri fattori presenti nell'olio d'oliva extra vergine. Le HDL, il "colesterolo buono", sono sintetizzate nel fegato e nell'intestino, hanno una emivita di 5 o 6 giorni e trasportano il colesterolo dalla periferia al fegato. Sono considerate, come su riportato, gli "spazzini" delle arterie in quanto rimuovono il colesterolo dalle pareti delle arterie e lo riportano al fegato dove contribuiscono alla formazione della bile. La loro presenza protegge quindi l'endotelio per cui il livello di HDL è inversamente legato al rischio di malattia coronaria. Le sostanze grasse contenenti eccessive quantità di acidi grassi saturi invece, soprattutto l'acido palmitico (presente nei grassi animali e nel grasso di palma 41-48%) e l'acido stearico, contenuti prevalentemente nei grassi solidi quali burro (60-78% di acidi grassi saturi), strutto di maiale (20-60% di acidi grassi saturi), margarina solida (33,8-71,5% di acidi grassi saturi) e sego, se assunti in quantità superiori a quelle normalmente proposte, favoriscono fin dalla prima infanzia, l'aumento di peso, fino all'obesità, innalzano il tasso di colesterolo e delle LDL nel sangue, favoriscono le alterazioni delle arterie, le malattie cardiovascolari, alcuni tumori e varie patologie infiammatorie.

Gli acidi grassi polinsaturi riducono sia il colesterolo che le LDL ma, a differenza dell'acido oleico, determinano anche una riduzione delle HDL, il "colesterolo buono" che favoriscono il suo smaltimento. Inoltre, essendo altamente instabili, si ossidano velocemente formando radicali liberi pericolosi per l'organismo umano. Anche in studi sperimentali è stato evidenziato che livelli elevati di acidi grassi polinsaturi condizionano negativamente la capacità antiossidante del plasma, il danno al DNA dei linfociti del sangue periferico e il metabolismo dei lipidi sierici.

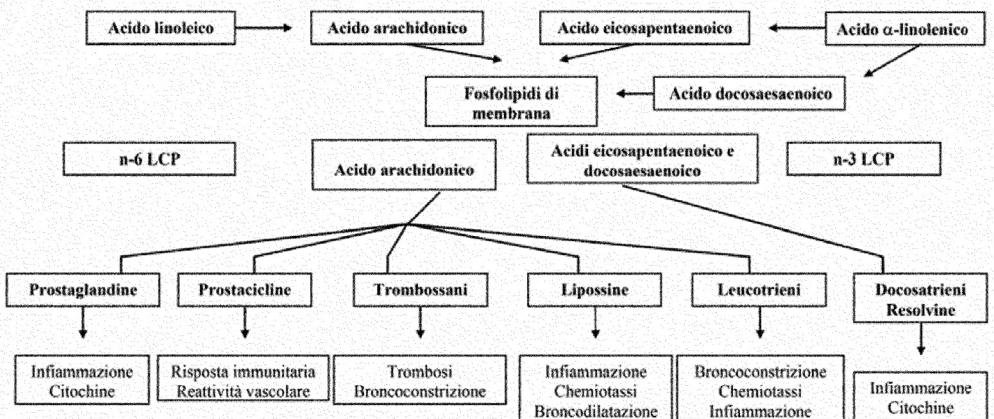
Gli acidi grassi polinsaturi, acido linoleico e linolenico, sono inoltre considerati alimenti funzionali in quanto precursori di molte citochine ad azione vaso stimolante e vasocostrittrice, pro e anti infiammatoria, inibente o stimolante la risposta immunitaria ecc.. Sono contenuti nell'olio d'oliva extravergine in un rapporto percentuale simile a quello del latte materno e pertanto molto verosimilmente in proporzioni ottimali per i bisogni dell'organismo fin dalle prime epoche della vita. Sono adeguatamente protetti dalla vitamina E (alfa-tocoferolo) in associazione con i polifenoli ed altri antiossidanti i quali svolgono un'azione di risparmio delle molecole di alfa tocoferolo (Tab. 2-3). E' quanto mai evidente quindi l'importanza "nutraceutica" della loro presenza negli alimenti ma in rapporti ottimali per mantenere una condizione di salute.

Infatti l'acido linoleico e l'acido alfa linolenico una volta entrati nel compartimento cellulare, vengono trasformati a livello microsomiale in acidi grassi a lunga catena ( $\geq 20$  atomi di carbonio e  $\geq 3$  doppi legami) rispettivamente in acido arachidonico (AA), il più importante LCP della serie omega-6, e in acido eicosapentaenoico (EPA) e acido docosaesaenoico (DHA) della serie omega-3 (47). Incorporati nelle strutture fosfolipidiche delle membrane cellulari assicurano, in particolare EPA e DHA, il giusto grado di fluidità, permeabilità e modulazione funzionale (47) e, quando vengono liberati dai fosfolipidi di membrana, sono precursori di molecole definite eicosanoidi quali le prostaglandine, le prostaciline, i trombossani, i leucotrieni, le lipoxine e, recentemente evidenziati, in decosatrieni, resolvine e neuroprotectine (Simopoulos, 2002).

Queste molecole agiscono come sostanze simil-ormonali regolando le funzioni cellulari citoplasmatiche e di membrana e svolgono un ruolo importante in numerose funzioni dell'organismo tra cui l'infiammazione, la pressione arteriosa, la reattività bronchiale e l'aggregazione piastrinica. L'AA ha una azione pro-infiammatoria mentre gli acidi grassi LCP omega-3 hanno un effetto anti-infiammatorio. La formazione di prostaglandine con effetto infiammatorio avviene attraverso una competizione tra AA e gli omega-3, in particolare l'EPA, a livello della ciclossigenasi e lipossigenasi. L'aumentato apporto di acidi grassi omega-3 riduce l'incorporazione dell'AA all'interno delle membrane cellulari riducendo i markers infiammatori leucotrieni, prostaglandine, interleuchine e TNF. Si assiste così ad una diminuita produzione di metaboliti delle prostaglandine  $E_2$ , a diminuzione del tromboxano  $A_2$ , potente vasocostrittore e aggregatore di piastrine e quindi con effetto trombotico, a diminuzione della formazione di leucotriene  $B_4$ , potente induttore di infiammazione e di chemiotassi e aderenza dei leucociti, ad un aumento del tromboxano  $A_3$ , debole aggregatore piastrinico e debole vasocostrittore, ad un incremento di prostaciclina  $PGI_3$ , vasodilatatore e inibitore della aggregazione piastrinica, ad un aumento del leucotriene  $B_5$ , debole induttore di infiammazione e debole agente chemiotattico.

Oltre all'azione pro-infiammatoria dell'AA, studi della seconda metà degli anni '90 hanno evidenziato che le lipoxine, derivate dall'AA, sono invece eicosanoidi endogeni anti-infiammatori. Le lipoxine ( $LXA_4$  e  $LXB_4$ ) sono prodotti in vari tessuti dall'interazione cellula-cellula (ad esempio cellula epiteliale e neutrofilo) subito dopo i leucotrieni e le prostaglandine. Agiscono da un lato inibendo la chemiotassi, l'aderenza e la migrazione dei neutrofili ed il danno leucocito-mediato, e dall'altro favorendo la soppressione dei neutrofili e dell'IL-8.

Ricerche più recenti hanno inoltre evidenziato che anche l'EPA e il DHA producono mediatori



Schema 1: Ruolo degli acidi grassi polisaturati a lunga catena (LCP) omega 3/6 nella produzione di eicosanoidi e decosanoidi.

lipidici ad azione anti-infiammatoria delle varie patologie dell'uomo. In particolare sono state evidenziate due nuove classi di molecole: le resolvine e i docosatrieni (DT). Quelle derivate dall'EPA sono indicate come resolvine della serie E (Resolvin E1 o RvE1), e quelle derivate dal DHA come resolvine della serie D (Resolvine D1 o RvD1). Sono potenti regolatrici dei processi di flogosi. Hanno un'azione anti-infiammatoria ed immunoregolatrice per regolazione della migrazione dei neutrofili ed espressione delle citochine.

I docosatrieni (DT) portano tale nome in quanto derivati dal DHA per azione delle COX-2 (cicloossigenasi) ed hanno una azione immunoregolatrice. Le protectine invece comprendono resolvine della serie D e docosatrieni e svolgono azione antinfiammatoria e neuroprotettiva per cui vengono anche denominate neuroprotectine (NPDR).

Da quanto ora esposto e da numerose altre indagini, appare evidente l'importanza del giusto equilibrio nell'olio extravergine d'oliva dei due acidi grassi essenziali e dei loro derivati a lunga catena per la composizione della struttura delle cellule e delle loro membrane, per la funzionalità del cervello, per lo sviluppo delle acquisizioni neuro-psico-motorie, per la strutturazione della retina, per la produzione di molte citochine pro ed anti infiammatorie ecc. Pertanto l'introduzione nella dieta dell'olio d'oliva extra vergine, al divezzamento e fino a quando

il bambino non comincerà ad introdurre il pesce, rappresenta l'unica fonte che porta all'organismo in rapida evoluzione una certa quantità di n-3.

La particolare composizione dell'olio d'oliva extravergine, e la presenza di adeguate quantità di importanti antiossidanti, si rileva particolarmente utile per la salute dell'organismo anche nella preparazione delle vivande che devono subire la cottura e/o la frittura.

Durante la cottura infatti tutti i lipidi in presenza di ossigeno atmosferico, subiscono un'accelerazione del fenomeno di ossidazione, con formazione di notevoli quantità di radicali liberi che hanno effetti tossici. Il fenomeno, è ritardato dalla presenza di sostanze antiossidanti, ma solo in parte, mentre è tanto più accentuato quanto maggiore è il grado di insaturazione degli acidi grassi, la temperatura di conservazione e la durata del tempo di cottura. Inoltre ogni grasso ha un suo punto di tolleranza al calore, chiamato punto di fumo o temperatura critica, oltre il quale il glicerolo, contenuto nei trigliceridi, si decompone in acroleina, sostanza molto dannosa in particolare per il fegato,

Tabella 3

COMPOSIZIONE PERCENTUALE MEDIA IN ACIDI GRASSI  
DI DIVERSE MATRICI

		Olio di oliva*	Latte umano	Latte vaccino**
<b>Saturi</b>				
• 4:0	Ac. Butirrico	-	0,6	2,7-3,3
• 6:0	Ac. Capronico	-	0,1	0,9-1,2
• 8:0	Ac. Caprilico	-	0,1	0,4-0,8
• 10:0	Ac. Caprico	-	0,6-1,2	1,7-2,7
• 12:0	Ac. Laurico	-	4,1-5,6	2,1-3,4
• 14:0	Ac. Miristico	0,0-0,05	6,7-9,0	8,9-11,0
• 16:0	Ac. Palmitico	7,5-20,0	22,1-25,6	26,8-31,2
• 18:0	Ac. Stearico	0,5-5,0	7,7-8,2	10,6-15,9
• 20:0	Ac. Arachico	0,0-0,6	1,2	0,1-0,3
• Totale		8,0-25,6	43,2-51,6	54,2-69,8
<b>Monoinsaturi</b>				
• 16:1	Ac. Palmiteico	0,3-3,0	0,1-3,3	1,2-1,7
• 18:1	Ac. Oleico	55,0-83,0	26,8-36,3	23,2-26,8
• 20:1	Ac. Eicosenoico	0,0-0,4	0,7	0,2-0,3
• 22:1	Ac. Erucico	-	0,2	-
• Totale		55,3-86,4	27,7-40,5	24,6-28,8
<b>Polinsaturi n-6</b>				
• 18:2	Ac. Linoleico	3,5-21,0	10,0-12,7	0,7-1,5
• 20:2		-	0,4	-
• 20:4	AA	-	0,1-0,7	-
• 22:5	DPA	-	0,2	-
• Totale		3,5-21,0	10,7-14,0	0,7-1,5
<b>Polinsaturi n-3</b>				
• 18:3	Ac. alfa Linolenico	0,5-1,0	0,5-0,6	-
• 20:5	EPA	-	0,2	-
• 22:5	DPA	-	0,4	-
• 22:6	DHA	-	0,2-0,4	-
• Totale		0,5-1,0	1,3-1,6	0,0

\* Rossell JB. *Frying - Improving quality* 2001.

\*\* Caboni MF, Massari A, Lercker G. *Composizione del grasso del latte* 1982.

e, quando la cottura si protrae a lungo, si formano anche altre sostanze tossiche. Poiché l'olio d'oliva, ricco del monoinsaturo acido oleico, quando raffinato come tutti gli altri oli ha un punto di fumo pari a circa 210°C, più alto rispetto agli oli vegetali più usati (olio di cocco e di palma), delle margarine e del burro, ne deriva che è il migliore anche per la cottura ed in particolare per la frittura: anche le produzioni di prodotti secondari dell'ossidazione (aldeidi e chetoni) durante la cottura sono minori rispetto ad altri oli (Tab.3).

Gli oli di semi, in quanto ricchi di acidi grassi polinsaturi, in particolare di acido linoleico n-6, per la presenza di doppi legami sono altamente instabili e mal sopportano l'attacco combinato dell'ossigeno e delle alte temperature (Tab. 3). Anche il potenziale antiossidante si riduce con il riscaldamento maggiormente nell'olio di soia e di girasole rispetto all'olio extra vergine d'oliva.

L'olio d'oliva extravergine svolge azione salutistica anche quando viene usato per i prodotti da forno, i prodotti dolciari e gli snack al posto degli "oli vegetali" o della "margarina di oli vegetali". Infatti gli oli vegetali usati per tali prodotti sono di solito l'olio di palma e di cocco che, al contrario di quanto si pensa essendo di origine vegetale, sono invece costituiti prevalentemente da acidi grassi saturi (in media oltre 85% di grassi saturi per l'olio di cocco) e il nostro organismo ne può utilizzare senza grandi problemi fino ad un massimo di 20 grammi al giorno (Tab.I). Tale dose è facilmente raggiungibile se si pensa che con 100 g di patatine e snack del commercio se ne possono assumere fino a circa 19 g ed altri ancora vengono poi assunti durante la giornata con latte, formaggi, carni, in particolare se grasse, condimenti vari fra i quali il burro. La margarina di oli vegetali (33,8-71,5% di acidi grassi saturi) è prodotta dall'industria alimentare per utilizzare oli insaturi a basso costo e produrre grassi solidi molto interessanti per le industrie dei prodotti da forno. Oltre a ciò l'idrogenazione aiuta a prevenire il loro irrancidimento. Durante la produzione dagli oli, il processo di idrogenazione rompe artificialmente uno dei due doppi legami insaturi, aggiunge idrogeno e dà luogo a lipidi saturi idrogenati. Insieme alla saturazione dei doppi legami si ottiene sempre una certa quota di acidi grassi isomerizzati: gli acidi grassi *trans*. Tali acidi grassi una volta assorbiti, vengono utilizzati dall'organismo per proteggere le membrane cellulari come se fossero buoni, ma falliscono, per cui la membrana non funziona più correttamente nella gestione dei minerali e dei nutrienti che passano attraverso di essa con deficit funzionale delle cellule. Inoltre è stata evidenziata: una riduzione del colesterolo HDL con aumento delle LDL, un blocco nell'eliminazione dell'eccesso di colesterolo, un danno di sistemi enzimatici di notevole importanza per l'organismo (es. le desaturasi per la produzione degli acidi grassi polinsaturi a lunga catena), una interferenza nel metabolismo degli acidi grassi n-3, una diminuita efficienza delle cellule B con aumentata proliferazione delle cellule T, un aumento dei livelli di insulina, una riduzione del valore biologico del latte materno ecc. (Lichtenstein et al., 2003).

Anche il burro è ricco di acidi grassi saturi (60-78% di acidi saturi) per cui, in particolare nel primo anno di vita quando il bambino mangia molto latte ricco di tali lipidi, non è un alimento a cui ricorrere in quanto ne aumenterebbe l'apporto. Dopo l'anno si può aggiungere ogni tanto nella dieta del bambino delle torte preparate con il burro, possibilmente fatte in casa. Si dovrebbero però evitare il più possibile biscotti e merendine confezionate, preparati spesso con grassi saturi, i "grassi o oli vegetali" ben peggiori del burro in quanto contengono più acidi grassi saturi e meno monoinsaturi.

Va ricordato che il burro ha una antica tradizione, faceva larga parte della triade "lardo, burro, olio" già nel XIV secolo ed era usato nel Nord Europa soprattutto durante la Quaresima. La Francia si convertì al burro nella seconda metà del XV secolo e, in Italia, era usato soprattutto nelle regioni del Nord.

Del tutto recentemente è stato anche evidenziato che l'olio d'oliva extravergine determina ulteriori vantaggi nutraceutici nella cottura del pomodoro rispetto a quello cotto con olio di

girasole. E' stato infatti dimostrato che il contenuto di carotenoidi e di licopene nel sugo di pomodoro cotto con olio d'oliva extravergine è maggiore rispetto al pomodoro cotto con olio di girasole. Aumenta inoltre il licopene nel plasma, modula la capacità antiossidante, riduce il danno del DNA dei linfociti del sangue, protegge l'ossidazione delle LDL rispetto al pomodoro cotto con olio di girasole. Tali riscontri sarebbero da imputare soprattutto al contenuto di composti fenolici dell'olio d'oliva extra vergine. Anche nella preparazione del "tonno in scatola", gli antiossidanti fenolici dell'olio extra vergine d'oliva limitano i fenomeni di degradazione delle proteine del tonno durante la cottura e l'ossidazione degli acidi grassi n-3 del tonno inscatolato (Sacchi, 2003).

Da quanto sopra esposto appare evidente che i "costituenti minori" dell'olio d'oliva rappresentano, anche se presenti in piccole quantità, elementi di grande importanza "funzionale" o "nutraceutica". Questi sono i componenti dell'insaponificabile quali alcune sostanze grasse, idrocarburi, alcoli lineari e ciclici, fenoli di vario tipo, steroli ecc. Sostanze grasse importanti, non solo da un punto di vista nutrizionale e oggi evidenziabili con progredite tecniche cromatografiche, sono i diacilgliceroli (digliceridi), i monoacilgliceroli (monogliceridi), gli acidi grassi liberi, gli acidi grassi ossigenati, gli acidi grassi ciclici, gli acidi grassi ramificati e furanici, gli acidi grassi dimeri. Fra gli idrocarburi il principale componente è lo squalene, idrocarburo triterpenico così denominato perché trovato in enormi quantità ed isolato per la prima volta nel grasso del fegato degli squali. Pur essendo un composto minore dell'olio d'oliva, in questo olio si trova in concentrazioni superiori a tutti gli altri oli e, in tale ambito, svolge un'azione protettiva sull'ossidazione legata alla luce e quindi sull'invecchiamento (Cornelli, 2003). Nell'intestino da luogo alla formazione del beta-sitosterolo praticamente puro, sostanza capace di inibire l'assorbimento intestinale del colesterolo. È presente soprattutto a livello di grasso sottocutaneo, addominale, della pelle ma si trova anche in tutti gli altri organi e nel plasma dove inibisce la produzione del colesterolo e l'ossidazione delle LDL che lo trasportano nel torrente circolatorio. La sua azione antiossidante, è di poco inferiore a quella del beta carotene. Strettamente collegati con lo squalene e con azione antiossidante sono i fitosteroli, costituiti per oltre il 90% da fitosterolo.

Di estrema importanza anche se meno rappresentati, sono i fenoli, e polifenoli, quali tirosolo, idrossitirosolo, oleuropeina e i suoi derivati di idrolisi, lignani ed altri non ancora identificati. I fenoli, come ad esempio l'acido caffeico e i polifenoli sono di estrema importanza per la loro azione antiossidante in particolare sulle LDL, ma anche come vasoprotettivi, antinfiammatori, anticoagulanti, antitumorali e come antiallergici (Visioli et al., 2004). Vi sono poi i carotenoidi, precursori della vitamina A, i tocoferoli, il 90-95% dei quali è rappresentato dall'alfa-tocoferolo e i tocotrienoli, precursori della vitamina E, le catechine, gli alcoli triterpenici, i fitosteroli ecc. Tutti sono di notevole importanza alcuni dei quali per la loro azione antiossidante ed anti-radicalica volta a prevenire lo "stress ossidativo" anche nei soggetti pretermine.

Importante è anche l'azione combinata di acido oleico, sostanze fenoliche e alfa-tocoferolo che inibisce le reazioni di perossidazione degli acidi grassi polinsaturi e pertanto la formazione di sostanze capaci di alterare la struttura e la funzione delle membrane cellulari e degli organuli citoplasmatici. I precursori della vitamina E, tocoferoli e tocotrienoli, svolgono azione antiossidante che è migliore quando il rapporto vitamina E in ppm/ac. linoleico in g è  $> 0,79$  cosa facilmente raggiungibile con l'olio d'oliva nel quale il rapporto è di solito intorno a 1-1,80, mentre in quelli di semi è di solito di circa 0,5. Anche i precursori della vitamina A, i carotenoidi, svolgono, per l'ottimo apporto, una significativa azione antiossidante prevenendo la formazione di idroperossidi, impedendo la secchezza delle mucose e rallentando l'invecchiamento della cute. Le vitamine liposolubili A ed E dell'olio d'oliva svolgono pertanto, oltre all'azione vitaminica, un importante ruolo come antiossidanti nel metabolismo lipidico cellulare mentre la presenza di significativi livelli di vitamina D, ugualmente liposolubile permette un buon as-

sorbimento del calcio nell'intestino elemento utile in età evolutiva per la strutturazione ossea, e negli anziani per prevenire l'osteoporosi, patologia che, come oggi risulta sempre più evidente, trova le sue lontane origini in età evolutiva.

Le sostanze antiossidanti giocano un ruolo protettivo fondamentale nella difesa dell'organismo bloccando gli ossidanti prodotti dall'organismo e/o introdotti dall'esterno, inibendo le ossidazioni causate dai radicali liberi e prevenendo lo "stress ossidativo". I radicali liberi sono normali prodotti di "scarto" del metabolismo dell'organismo e si formano all'interno delle cellule quando l'ossigeno viene utilizzato nei processi metabolici per produrre energia (ossidazione). Sono molecole particolarmente instabili in quanto possiedono un solo elettrone, anziché due accoppiati (anione superossido, anione idrossile, diossido di azoto, ossido nitrico, ossigeno singolo, ecc). Questa instabilità determina la ricerca di un elettrone dell'atomo di idrogeno dalle molecole con le quali vengono a contatto e che a loro volta quando lo cedono diventano instabili innescando un meccanismo di instabilità a "catena" e/o il rischio di distruzione di queste ultime. L'azione distruttiva dei radicali liberi è indirizzata in particolare sui grassi che formano le membrane delle cellule (lipoperossidazione), sugli enzimi, sugli zuccheri, sulle proteine, specialmente sul DNA (acido desossiribonucleico), dove possono innescare una alterazione delle informazioni genetiche ecc.

L'azione continua dei radicali liberi si estrinseca nel precoce invecchiamento delle cellule e nel favorire l'insorgere di varie patologie gravi quali le malattie aterosclerotiche, i tumori del seno, della prostata, dei colon e della cute ed anche diabete, sclerosi multipla, artrite reumatoide, enfisema polmonare, cataratta, morbo di Parkinson e Alzheimer, dermatiti ecc. Le reazioni e i fenomeni che ne derivano possono almeno in parte essere inibiti, prevenuti, ridimensionati e/o arrestati dai sistemi enzimatici cellulari deputati a tale funzione e/o da agenti antiossidanti della dieta nella quale giocano un ruolo di primo piano, come è emerso nelle indagini epidemiologiche più recenti, gli antiossidanti di verdure, frutta, olio d'oliva extra vergine ecc. (Caramia, 2001).

Oltre all'azione preventiva su varie patologie ora citate, del tutto recentemente è stato evidenziato che un derivato dell'oleuropeina aglicone, l'oleocantale, è responsabile della sensazione pungente alla gola propria dell'olio d'oliva extravergine, sensazione simile a quella determinata dall'assunzione di soluzioni di un farmaco antinfiammatorio l'ibuprofene. Partendo da questa constatazione, alcuni ricercatori hanno messo in evidenza che oltre a determinare questa sensazione l'oleocantale e l'ibuprofene hanno una medesima azione farmacologica, inibente e dose dipendente, sulle ciclossigenasi 1 e 2 (COX-1 e COX2), cioè una potente azione modulatrice sulla infiammazione ed analgesica (Beauchamp et al., 2005).

Tale riscontro fa ipotizzare che il consumo prolungato dell'oleocantale può svolgere un'azione preventiva su alcune patologie per la sua azione simil ibuprofene, inibente le ciclossigenasi in quanto è stato dimostrato che i farmaci anti-infiammatori non steroidei, ed in particolare l'ibuprofene, se assunti per lungo periodo riducono il rischio di varie neoplasie (63% per i tumori del colon, 39% per quelli del seno, 36% per quelli dei polmoni, 39% per quelli della prostata, 73% per quelli dell'esofago, 62% per quelli dello stomaco, 47% per quelli delle ovaie).

Qualcuno potrebbe obiettare, come hanno rilevato gli autori dello studio, che la quantità di oleocantale presente in 50 ml di olio extravergine di oliva corrisponde alla decima parte della dose raccomandata per un adulto per ottenere un effetto terapeutico simil ibuprofene sul dolore. Va però rilevato ad esempio che dosi minime di aspirina, inizialmente ritenute non terapeutiche, sono efficaci nella prevenzione di alcune patologie cardiovascolari. Inoltre vi sono fondati motivi per ritenere che la contemporanea presenza nell'olio extravergine di oliva di altri composti, senza ricorrere alla medicina quantitativa, può rendere efficaci sia le minime dosi di oleocantale, per l'azione simil ibuprofene, sia quelle dell'ALA e dei suoi derivati omega-3, indispensabili per mantenere un equilibrio nell'organismo fra meccanismi pro ed anti infiammatori.

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

All'alba del terzo millennio l'olio extra vergine d'oliva è ancora carico di sacralità e misticismo e rappresenta un elemento di legame al territorio. Prodotto fondamentale dell'agricoltura e della tradizione alimentare mediterranea è, per le caratteristiche organolettiche, esaltate dal suo impiego come condimento, per l'indiscusso valore nutrizionale e, in base alle più recenti ricerche, per gli aspetti nutraceutici, il cardine della dieta mediterranea.

Gli aspetti benefici sulla salute, dovuti ai suoi componenti che agiscono su numerosi fattori e funzioni biologiche fin dalle prime epoche della vita, si estrinsecano nell'azione preventiva su numerose patologie degenerative e tumorali.

La particolare composizione lipidica e la presenza di "componenti minori" sono importanti, da un punto di vista nutraceutico. Per tale motivo nel 2004 la FDA americana (Food and Drug Administration) ha affermato che l'uso nell'alimentazione dell'olio di oliva riduce il rischio di malattie cardiovascolari per cui tale dizione può essere riportata nelle confezioni commerciali che lo contengono.

Inoltre alcune affinità percentuali fra i componenti lipidici dell'olio d'oliva extra vergine e del latte materno, l'acido linoleico e l'acido alfa linolenico, sono di notevole importanza, per la produzione di citochine anti infiammatorie, non solo allo svezzamento quando si può verificare una carenza totale dell'acido alfa linolenico (ALA) e dei suoi derivati ma anche in particolari condizioni patologiche (Tab. 1).

Infatti un bel cucchiaino di olio d'oliva extravergine, pari a circa 13 ml può contenere fino a 1000 mg di n-6 e 70 mg di n-3 e da un apporto calorico di circa 110 calorie mentre 200 ml di latte materno contengono 1000 mg di n-6 e 100 mg di n-3 con un apporto calorico simile e pari a circa 130 calorie (Tab. 2). In tal modo potrebbe essere evitata soprattutto la carenza totale di omega-3 elemento che potrebbe rilevarsi di estrema importanza. Infatti Barker nel 1992 ha messo in luce, con una indagine retrospettiva, che condizioni nutritive carenziali, anche in epoca intrauterina, limitanti lo sviluppo, determinerebbero un precoce decadimento e una più precoce e frequente patologia cronica degenerativa. Lucas (2005) inoltre, in base a studi sperimentali ha ipotizzato che uno stimolo o danno nutrizionale in una particolare epoca di sviluppo potrebbe condizionare le potenzialità e il metabolismo dell'adulto e dare effetti dopo anni a strutture o funzioni. I nutrienti "programmerebbero l'organismo a prevenire o favorire metabolismi e patologie (aterosclerosi, diabete, obesità, ipertensione ecc.) condizionando il destino neuropsichico e biologico". Questo richiama alla mente per qualche aspetto, quanto evidenziato da Konrad Lorenz, premio Nobel (1973) per la fisiologia e la medicina, sul comportamento animale e denominato "imprinting" cioè la possibilità che stimoli subiti in età sensibili condizionano negli animali il comportamento nelle età successive.

Da ciò l'importanza di favorire un regime alimentare sano partendo dal latte materno e poi olio d'oliva extravergine, frutta pesce, verdura valutando anche l'opportunità di uova, latti, carni ecc. arricchiti in particolare con prodotti naturali omega-3.

Ippocrate (460-377 a.C.) affermava che "la salute richiede la conoscenza del potere dei cibi naturali o elaborati", Leonardo da Vinci (1452-1519) che "la vita dell'omo si fa delle cose mangiate" e il noto frate Ludvig Feuerbac (1804-1872) sosteneva che "l'uomo è ciò che mangia". Riteniamo pertanto, senza voler eccedere in partigianeria e grazie anche alla saggezza ed a saperi millenari, che vi siano fondati motivi per proporre e raccomandare, nell'alimentazione quotidiana, l'uso dell'olio extravergine dell'oliva per i suoi molteplici aspetti nutraceutici.

Sono però necessari ulteriori studi e ricerche in tale ambito per conoscere le molte sostanze ancora non note contenute nell'olio d'oliva extra vergine e per chiarire i molti meccanismi che concorrono a rendere tale alimento un nutraceutico naturale.





"In frantoio: una gramola in funzione"

# TECNICHE ESTRATTIVE ED INFLUENZA SULLE CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE ED ORGANOLETTICHE DEGLI OLI

di Lorenzo Cerretani e Stefano Cerni

## Introduzione

Il leggendario albero di ulivo (*Olea europaea* L.) e l'olio ricavato dai suoi frutti hanno accompagnato la storia dell'umanità. Infatti, all'inizio dell'Età del Rame nel VI millennio a.C. esisteva nel sud dell'Armenia, un cespuglio spinoso che produceva piccoli frutti, con nocciolo grande e poca polpa: l'olivo selvatico. Ancora oggi questa pianta si trova in quell'area da cui si è diffusa verso i paesi che si affacciano sul Mediterraneo. Successivamente fu scoperto che era possibile ricavare dai suoi frutti, con la spremitura, un liquido denso ed untuoso, benefico per proteggere la pelle che sotto l'azione del sole poteva bruciare facilmente, utile anche per illuminare le lunghe e buie notti.

L'olio da olive possedeva inoltre un sapore gradevole grazie al quale, nel tempo, si è affermato come pregevole alimento, simbolo della alimentazione mediterranea.

E' storia recente la diffusione della pianta d'olivo in areali di coltivazione diversi dal tradizionale bacino mediterraneo. Il Cile, l'Argentina, il Sud Africa, l'Australia e recentemente la Cina, rappresentano aree geografiche dove la coltivazione si sta diffondendo e il prodotto acquisisce una sempre maggiore propria identità, attraverso peculiari caratteri di tipicità. Anche la qualità sta crescendo e soltanto i limitati quantitativi di olio prodotti non fanno intravedere, almeno a breve, queste aree produttive come potenziali concorrenti dei paesi del bacino Mediterraneo (Spagna, Italia e Grecia).

## La qualità e la tipicità

L'olio extravergine d'oliva (O.Ex.V.O.) è *il più nobile* dei grassi vegetali sia perché si ottiene dalla lavorazione di un *frutto* (tutti gli altri oli sono ricavati da semi ad eccezione del palma) sia perché è estratto dalle olive con mezzi *meccanici e fisici* che non alterano in nessun modo il prodotto, se applicati correttamente. Inoltre, e la cosa non è irrilevante, è l'unico olio a poter essere utilizzato immediatamente per l'alimentazione umana senza ulteriori manipolazioni al contrario degli altri oli vegetali che, per risultare commestibili, debbono essere obbligatoriamente rettificati. Pur riconoscendo anche ad un generico O.Ex.V.O. un livello di qualità significativamente più elevato rispetto agli oli di semi, non si può ritenere che tutti i prodotti appartenenti a questa categoria merceologica possiedano gli stessi caratteri di pregio.

Esistono diversi parametri chimico fisici ed organolettici (**27 parametri** presenti nel Reg. CEE 2568/91 e successive modifiche) che differenziano e caratterizzano significativamente i vari oli da olive, i cui valori non sono il frutto della casualità bensì dell'interazione di una serie di fattori che dipendono sia dalle scelte dell'uomo, operate nell'ambito di tutta la filiera produttiva (**fattori antropici**) che dalle condizioni climatiche e pedologiche del sito di coltivazione (**fattori naturali**).

Tra i fattori antropici rientrano le pratiche agronomiche e le tecnologie e tecniche estrattive. L'operato dell'uomo, su tutta la filiera produttiva, concorre a determinare il grado di **genuinità e qualità** del prodotto. Un O.Ex.V.O. si definisce **genuino** quando è stato *"ottenuto dal frutto dell'olivo soltanto mediante processi meccanici o altri processi fisici, in condizioni che non causano alterazioni dell'olio, e che non ha subito alcun trattamento diverso dal lavaggio, decantazione, centrifugazione e filtrazione"*. Da questa categoria sono *"esclusi gli oli ottenuti mediante solvente o con coadiuvanti ad azione chimica o biochimica o con processi di*

riesterificazione e qualsiasi miscela con oli di altra natura". E' necessario, inoltre, che possega anche i parametri chimico-fisici ed organolettici nei limiti fissati dalle normative vigenti in materia. La genuinità quindi si può definire come una sorta di **qualità minima** che il prodotto deve possedere all'atto del consumo. Un olio oltre ad essere genuino è anche di **qualità** se alcuni di questi parametri risultano caratterizzati da un valore numerico più favorevole. Un esempio fra tutti riguarda l'acidità libera espressa come percentuale di acido oleico che per legge non può superare, nella categoria extravergine, il valore dello 0,8%.

Un olio che ha una acidità di 0,2% è sicuramente di maggiore qualità rispetto ad un altro il cui medesimo parametro analitico risulta di 0,7%.

Per il consumatore inesperto, la differenza numerica sopra indicata può sembrare irrilevante. Nella realtà, lo 0,2% di acidità libera, agli occhi dell'esperto, indica che l'olio è stato ottenuto da olive sane, raccolte al giusto grado di maturazione e conservate in condizioni adeguate e per un breve periodo di tempo prima della molitura.

Il concetto di qualità di un olio tende, ad ogni modo, ad evolversi nel tempo, ciò anche in funzione delle mutate esigenze del consumatore, sempre alla ricerca di prodotti che rispondano a nuovi parametri di tipicità e qualità.

Valutare oggi la qualità di un prodotto solo attraverso i parametri di legge (acidità, numero dei perossidi, spettrofotometria nell'ultravioletto, ecc.) risulta estremamente riduttivo. Altri elementi, quali le *vitamine*, *i tocoferoli*, *la composizione in acidi grassi* e *il contenuto totale in polifenoli*, contribuiscono a determinare oggettivamente il livello di qualità di un O.Ex.V.O. In particolare modo, i composti a struttura fenolica, sono quelli ad esercitare una attività antiossidante rilevante, e quindi a incidere sulla conservabilità, oltre che sul gusto, dell'olio da oliva.

Le caratteristiche compositive dell'olio ottenuto dalle olive dipendono, come già sopra indicato, da alcuni fattori, riguardanti le **scelte agronomiche** ed i **processi tecnologici di estrazione**. La prima tipologia di fattori può essere ricondotta al tipo di *cultivar utilizzata*, alle *pratiche agronomiche* adottate e al *grado di maturazione* delle olive.

La cultivar influenza sia la composizione in acidi grassi che il contenuto fenolico, anche se la prima componente è maggiormente condizionata dalle situazioni ambientali, mentre la seconda è più dipendente dal germoplasma impiegato. Ad esempio, la *cv. Coratina* (autoctona della zona di Bari) produce un olio ad alto contenuto fenolico, la *cv. Dritta* (autoctona della provincia di Pescara) a medio contenuto fenolico, mentre dalla *cv. Taggiasca* (della Liguria) si ottiene un olio a basso contenuto fenolico, indipendentemente dall'ambiente di coltivazione.

Allo stesso modo la composizione in acidi grassi e il contenuto in fenoli risentono molto delle pratiche culturali adottate, che possono prevedere, ad esempio, l'irrigazione: ciò comporta una diminuzione di stress della pianta e di conseguenza anche una minore produzione di com-

posti fenolici che l'olivo produce come reazione metabolica in risposta allo stress da deficit idrico. Svolgono, poi, un ruolo sicuramente importante le modalità e l'epoca di raccolta delle olive.

Il grado di maturazione incide sia sulla composizione in acidi grassi che su quella fenolica; infatti, durante la maturazione dell'oliva, a partire dall'indurimento del nocciolo, si ha una tendenziale **diminuzione della stabilità ossidativa** dell'olio dovuta all'aumento

<b>Tabella 1.</b> Influenza di vari fattori sulle variabili che condizionano la stabilità ossidativa dell'olio di oliva			
Composizione in acidi grassi (insaturazione)		Contenuto in composti fenolici	
La cultivar di olivo	SI	La cultivar di olivo	SI
Il sistema di coltivazione	SI	Il sistema di coltivazione	SI
Le condizioni pedo-climatiche	SI	Le condizioni pedo-climatiche	SI
Il grado di maturazione delle olive	SI	Il grado di maturazione delle olive	SI
Il sistema di molitura delle olive	NO	Il sistema di molitura delle olive	SI
Le condizioni di gramolazione (tempo e temperatura)	NO	Le condizioni di gramolazione (tempo e temperatura)	SI
I sistemi di separazione (uso di presse o decanter e tipo)	NO	I sistemi di separazione (uso di presse o decanter e tipo)	SI
Il tempo ed il sistema di conservazione	NO	Il tempo ed il sistema di conservazione	SI

dell' **acido oleico** (*monoinsaturo*) a scapito del **palmitico** (*saturo*) che comporta quindi un aumento dell'insaturazione. Nello stesso tempo si assiste a una diminuzione del contenuto in composti fenolici. Risulta quindi importante individuare il giusto grado di maturazione delle olive in funzione di questi parametri, tenendo ovviamente conto anche dei fattori economici, come la resa di olio, che aumenta con il protrarsi della maturazione.

Tuttavia, mentre la composizione in acidi grassi rimane immutata durante e dopo l'estrazione dell'olio dalle olive, il contenuto in sostanze fenoliche risente molto del sistema tecnologico di estrazione e del tempo e delle modalità di conservazione impiegati. La tabella 1 sintetizza i fattori che influenzano quantitativamente e qualitativamente la composizione in acidi grassi e fenolica di un olio da olive.

Esiste un ulteriore elemento che caratterizza le qualità intrinseche di un O.Ex.V.O: **la tipicità**. *E' considerato tipico un prodotto alimentare che ha caratteri organolettici (e non solo) peculiari, che sono ben identificabili e che lo rendono unico e riconoscibile dagli altri appartenenti alla stessa categoria.*

La tipicità potrebbe essere determinata, oltre che dai fattori ambientali e pedologici del sito di coltivazione e dal patrimonio genetico impiegato, anche da eventuali metodi tradizionali di lavorazione della materia prima. E' il caso di svariate tipologie di formaggi ottenuti, in ambiti territoriali ristretti, impiegando metodologie di caseificazione e/o di stagionatura tradizionali ed uniche. In questi casi anche l'influenza dell'uomo contribuisce a determinare il carattere di tipicità dell'alimento. Se ciò è vero in generale per molti prodotti alimentari (compreso il vino, la cui metodologia produttiva non è condizionata rigidamente da norme cogenti), non altrettanto può dirsi per l'olio da olive, in quanto le diverse tecnologie di lavorazione, che influiscono certamente sulle caratteristiche organolettiche globali del prodotto, sono tuttavia applicate, nei diversi ambiti territoriali di produzione, senza una particolare specificità legata ad una determinata zona. Inoltre, come già accennato in precedenza, gli oli cosiddetti "vergini" non possono essere sottoposti, a norma di legge, ad altri trattamenti differenti dal *lavaggio, decantazione, centrifugazione*: ciò limita notevolmente la possibilità, da parte del frantoiano, di caratterizzare e personalizzare il prodotto finale. Per rendere più comprensibile il ragionamento, si segua questo esempio: in Italia esistono oltre 400 tipologie di formaggi ottenuti da altrettante metodologie produttive e/o di stagionatura. L'uomo ci mette del suo a tipicizzare un formaggio, oltre all'ambiente, che seleziona la flora alla base dell'alimentazione animale, ed al corredo genetico, che in questo caso è rappresentato dalla specie e razza allevata. Non altrettanto si può dire per un olio, in quanto non esistono areali ristretti dove si applicano metodologie estrattive personalizzate, e comunque la legge indica (e quindi limita) le lavorazioni eseguibili, eliminando ogni possibile ripercussione sui caratteri di tipicità.

E' chiaro che il frantoiano può applicare, nell'ambito della tecnologia utilizzata, differenti tecniche di lavorazione, che incidono sui caratteri chimico organolettici del prodotto, modificandoli (ad esempio i tempi di gramolatura), ma gli effetti della tecnica impiegata ricadono nel concetto di **qualità** del prodotto e non di **tipicità**.

Le pagine che seguono cercheranno di chiarire il rapporto che intercorre tra la qualità del prodotto e tecnologie e tecniche estrattive.

Inoltre, bisogna ricordare che un olio da olive, a differenza di un formaggio e di un vino, non si stagiona ma si **conserva**. E, se un formaggio attraverso la stagionatura migliora i propri caratteri organolettici, il trascorrere del tempo per un olio è un nemico da combattere (e comunque impossibile da sconfiggere), poiché anche nelle migliori condizioni, esso sottrae, progressivamente e inesorabilmente, qualità al prodotto. E la conservazione, a differenza dei molteplici tipi di stagionatura, è univoca. Dalla Sicilia a Trieste, buio, assenza di ossigeno e temperatura costante (14-16 gradi) sono le uniche armi in grado di rallentare gli effetti negativi del tempo.

## I sistemi di estrazione degli oli da olive

Spesso, ci si chiede, come fosse possibile in tempi antichi estrarre l'olio con i sistemi e le tecnologie disponibili. Quello più antico di cui si ha notizia, risalente al *IV millennio a.C.*, documentato nella Bibbia e praticato dal popolo *ebraico*, era definito al "*Mortaio*". Le olive erano

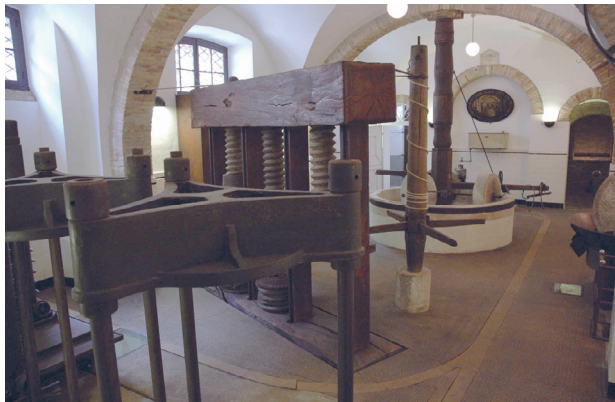


Figura 1. Ricostruzione di un frantoio dell'800 presso il Museo dell'Olio di Loreto Aprutino (PE).

ridotte in pasta attraverso l'azione di una pesante pietra che le schiacciava all'interno di un mortaio anch'esso in pietra. La pasta veniva distribuita su una pietra levigata, provvista di scanalature ad effetto drenante, e compressa con pesanti massi. L'olio si separava dall'acqua di vegetazione per effetto della decantazione statica all'interno di un recipiente. I Greci apportarono importanti modifiche al sistema introducendo rudimentali torchi a vite. E' comunque da attribuire ai Romani il merito di aver introdotto una tecnologia di lavorazione delle olive che non si discosta, almeno concettual-

mente, dai sistemi utilizzati fino a tempi relativamente recenti (inizio 800). Inventarono le macine in pietra (*Trapetum*) costituite da una base in pietra scanalata sulla quale giravano una o due macine, sul tipo di quelle ancora utilizzate, oggi collegate ad un perno verticale e mantenute distanti dalla base lo spazio necessario affinché i noccioli non si frantumassero eccessivamente. I Romani ebbero anche il merito di perfezionare gli arcaici torchi dei Greci, costruendo innovative presse (*Torculum*) che esercitavano forti pressioni alla pasta di olive (grazie anche all'ausilio della forza animale), distribuita manualmente in sacchi di fibra vegetale detti *fiscoli*. Dopo la decantazione si recuperava l'olio affiorante utilizzando una sorta di grande cucchiaio leggermente concavo detto *patella*.



Figura 2. Torchio a tre viti senza fine (in olmo) presso il Museo dell'Olio di Loreto Aprutino (PE).

si discosta, almeno concettual-

Sorprende l'uso innovativo che i Romani facevano dei sottoprodotti della lavorazione delle olive: la parte solida costituita dai noccioli, che oggi chiamiamo sansa, veniva utilizzata come combustibile, mentre la parte liquida, costituita dall'acqua di vegetazione, veniva impiegata come ammendante del terreno, ad integrazione della sua fertilità.

Le figure 1 e 2 mostrano antichi strumenti per la frantumazione dei frutti con l'impiego di macine a pietra e per la separazione della fase liquida dalla solida mediante l'impiego di torchi a vite senza fine.

Dal punto di vista concettuale le cose non cambiarono sostanzialmente dai Romani alla fine del 1800. Venne introdotta la pressa idraulica, in sostituzione dei torchi a vite, capace di sostituire, con le successive evoluzioni, la forza umana e quella animale. E' storia recente l'introduzione, a fine anni '50, di due sistemi innovativi di separazione dell'olio dagli altri componenti presenti nelle olive, basati su principi fisici differenti.

Il primo, detto per **centrifugazione**, sfrutta il *diverso peso specifico* dei tre componenti della pasta (parte solida o sansa, acqua di vegetazione e olio) attraverso l'utilizzo del *decanter* o centrifuga orizzontale; il secondo, detto per **percolamento**, basa il proprio principio di funzionamento sulla *diversa tensione superficiale* dei liquidi, e viene applicata da una apparecchiatura denominata "Sinolea" brevettata dalla ditta Rapanelli.

Prima di entrare nella descrizione dettagliata dei diversi sistemi attualmente utilizzati, è opportuno ricordare che l'industria olearia non opera una vera e propria trasformazione della materia prima, come accade, ad esempio, nell'attività enologica o nel processo di caseificazione. Le olive, infatti, contengono già il prodotto finito, per cui si tratta "semplicemente" di estrarre l'olio cercando di arrecargli meno danno possibile.

Fino a quando l'olio è contenuto all'interno delle cosiddette cellule oleifere, localizzate nella polpa del frutto, non è soggetto ad alcuna alterazione. I problemi cominciano quando, a seguito delle operazioni di raccolta, anche attraverso metodi delicati (manuale, per brucatura), le olive sono soggette a piccole lesioni che determinano la fuoriuscita di una (sia pur piccola) parte di olio dai vacuoli che, localizzandosi negli spazi intercellulari, si ritrova a contatto con gli enzimi ivi presenti. Ciò determina una degradazione del prodotto. I processi enzimatici agiscono anche durante la conservazione delle olive in attesa della molitura. Da qui la necessità di conservarle in idonee condizioni, e di portarle nel più breve tempo possibile al frantoio per l'esecuzione delle operazioni necessarie all'estrazione dell'olio. Questa fase risulta particolarmente delicata perché, pur eseguita in condizioni ottimali (in relazione alla tecnologia disponibile), non può fare altro che arrecare ulteriori danni al prodotto.

*Se è assolutamente condivisibile l'affermazione che la qualità di un olio extravergine d'oliva nasce in campo, altrettanto corretta la precisazione che, nelle migliori delle ipotesi, si mantiene al frantoio.*

Ciò significa che il processo di estrazione nulla, o poco, aggiunge, in termini di qualità, all'olio prodotto, mentre è più probabile il caso contrario, per cui una parte, anche considerevole, della qualità può andare perduta se la tecnica estrattiva non viene applicata correttamente.

**Tabella 2.** Numero di frantoi operanti nei diversi paesi dell'area del Mediterraneo e relativi sistemi tecnologici utilizzati (Mendoza, 1999).

Paese	Frantoi artigianali	Impianti a pressione		Impianti continui		Totale*
		P<200 kg/cm <sup>2</sup>	P>200 kg/cm <sup>2</sup>	3-fasi	2-fasi e 2,5 fasi	
Spagna	-	-	63	194	1743	2000
Italia	-	200	3000	3000	750	6950
Grecia	-	-	450	2000	200	2650
Tunisia	-	875	585	340	10	1810
Siria	105	61	440	167	-	668
Portogallo	-	200	820	85	25	1130
Marocco	10000	8000	1500	15	-	9515
Francia	14	32	102	42	8	184
Algeria	630	630	915	140	-	1685
Cipro	-	-	-	20	2	22
Israele	2	4	27	34	-	65

\*I frantoi artigianali a trazione animale non sono conteggiati.

Come vedremo in seguito, anche le varie tecnologie utilizzabili hanno dei limiti strutturali che possono arrecare danni, a volte anche rilevanti, al prodotto.

Nel caso di altre industrie alimentari, ad esempio quella enologica, che dallo zucchero contenuto nell'uva produce alcool etilico, la legge consente di colmare piccole lacune della materia prima aggiungendo alcune sostanze di cui risulta carente. Attraverso una corretta tecnica enologica è possibile, quindi, per vie legali, produrre un vino accettabile anche partendo da una materia prima poco idonea.

Nel settore elaiotecnico non è assolutamente possibile realizzare il caso prospettato per il vino, in quanto, partendo da una materia prima non perfettamente idonea, si otterrà un olio che difficilmente possiederà i requisiti per appartenere alla categoria "extra vergine" e nei casi in cui l'olio sia classificato come "vergine lampante", il consumo alimentare potrà avvenire solo dopo il processo di rettificazione.

## **Le operazioni preliminari**

Le operazioni tecnologiche connesse con l'estrazione dell'olio prevedono alcuni interventi preliminari che, pur rivestendo una importanza notevole nell'economia complessiva del processo di estrazione, si possono considerare facoltativi.

Tra gli interventi che precedono la molitura, rientrano la rimozione delle foglie e dei corpi estranei ed il lavaggio delle olive. Le *fasi preliminari* sono comuni a tutte le tipologie di impianto, che, per semplicità e necessità di schematizzazione, vengono divisi in 3 categorie (tabella 3).

La separazione dei corpi estranei più leggeri (come foglie, erba e ramoscelli) viene operata da aria insufflata da un ventilatore, mentre i corpi estranei più pesanti si allontanano per precipitazione immergendo le

olive in un bagno di acqua. I frutti, più leggeri, galleggiano e vengono separati successivamente dall'acqua attraverso una griglia forata (figura 3).



Figura 3. Lavatrice in azione durante le fasi di lavaggio delle olive.

**Tabella 3.** Tipologie di impianti tecnologici per l'estrazione dell'olio dalle olive, più diffusi in Italia.

Impianto a pressione (sistema tradizionale).

Sistema continuo con decanter a 2, a 3 o a 2,5 fasi.

Sistema continuo con separazione per percolazione.

La rimozione delle foglie ed il lavaggio delle olive hanno lo scopo di allontanare quei corpi estranei (residui quali vegetali foglie, erba o ramoscelli e minerali quali terra, polvere e frammenti di pietra) che molto spesso si trovano insieme ai frutti, acquisiti durante le operazioni di raccolta. In particolare, i corpi estranei più duri, come i rami o le impurezze minerali, possono danneggiare i macchinari a causa della loro azione meccanica e abrasiva a carico degli organi del frangitore e del separatore centrifugo orizzontale (decanter). Per quanto riguarda la presenza di foglie, la loro eliminazione è da considerarsi obbligatoria nei sistemi di raccolta meccanica che provocano una mag-

giore cascola fogliare.

L'effetto della presenza eccessiva di foglie sui caratteri chimico organolettici dell'olio è variabile a seconda del tipo di frangitura praticata. Le molazze in pietra (figura 4), che generalmente risultano abbinate agli impianti tradizionali per pressione, operano una frangitura lenta che non provoca una rottura completa delle foglie, a differenza dei frangitori più moderni che attuando una rottura violenta le riducono in piccoli frammenti, aumentando la superficie di contatto con l'olio, e quindi estraendo una maggior quantità di composti capaci di modificare le caratteristiche legate al colore, all'aroma ed al sapore dell'olio.

I dati in tabella 4 mostrano i risultati di un lavoro sperimentale condotto al fine di studiare l'influenza della presenza di foglie (in diverse percentuali) sulla qualità dell'olio, prodotto mediante un impianto continuo dotato di un frangitore a martelli fissi e di un decanter a tre fasi. In particolare, la sperimentazione è stata condotta con due diverse tipologie di materia prima (una monovarietale e l'altra costituita da una miscela di due varietà di olive).

I dati mostrano come il contenuto di pigmenti clorofilliani (che determinano la colorazione verde) e dell'aldeide *trans*-2-esenale (che determina la sensazione olfattiva di erba tagliata) aumenti proporzionalmente alla quantità di foglie presenti nelle olive. Ciò determina effetti

**Tabella 4.** Caratteristiche di oli vergini di oliva ottenuti, con un sistema continuo dotato di decanter a tre fasi, da olive addizionate con differenti quantità di foglie (Di Giovacchino *et al.*, 1996).

Determinazioni	cv. Dritta			cvs. Leccino + Castiglione		
	Foglie [%]			Foglie [%]		
	0	3	5	0	3	5
Acidità libera [%]	0,66	0,70	0,62	0,54	0,58	0,56
Numero di perossido [meqO <sub>2</sub> /kg]	8,1	8,8	8,4	4,2	4,9	5,2
K <sub>232</sub>	2,01	1,95	1,99	1,43	1,57	1,68
K <sub>270</sub>	0,12	0,13	0,12	0,07	0,10	0,12
Fenoli totali [mg/L come acido gallico]	84	91	103	103	102	106
Tempo di induzione [h]	7,2	6,7	7,0	8,0	8,7	8,2
Pigmenti clorofillici [mg/kg]	3,7	6,8	8,7	3,4	8,4	12,1
Valutazione organolettica (punteggio)	6,0	6,9	6,5	6,3	7,2	6,8
Fruttato verde (punteggio)	–	1,2	1,2	–	1,6	1,6
Sapore amaro (punteggio)	–	0,5	0,5	–	0,8	0,8
<i>trans</i> -2-esenale [mg/kg]	77,8	130,7	171,1	130,5	288,0	287,1
esanale [mg/kg]	16,7	14,9	26,9	23,2	26,9	34,4
<i>cis</i> -3-esen-1-olo [mg/kg]	4,3	19,3	17,0	2,2	3,6	5,8
<i>trans</i> -2-esen-1-olo [mg/kg]	17,4	41,0	49,9	9,5	14,1	18,9

anche a livello organolettico attraverso la percezione, da parte degli assaggiatori, delle note olfattive e gustative legate alla maggior presenza delle sostanze sopra indicate.

E' da sottolineare come il contenuto in composti antiossidanti (fenoli) e il tempo di induzione, valutato mediante Rancimat, non aumentano e di conseguenza non si rileva un miglioramento nella stabilità ossidativa del prodotto. Se si considera, inoltre, che i pigmenti clorofilliani rappresentano un elemento pro-ossidante in presenza di luce, emerge che la conservazione di tale olio in contenitori inadeguati favorisce l'innesco di processi ossidativi e di conseguenza l'invecchiamento precoce del prodotto.

## La frangitura o la molitura

Tutti i sistemi in uso per l'estrazione dell'olio dalle olive prevedono la frangitura delle drupe. Grazie alla dilacerazione delle pareti cellulari vi è fuoriuscita dell'olio contenuto nelle cellule oleifere, che sarà estratto con i metodi successivamente illustrati. La dimensione dei frammenti di polpa, a seguito della frantumazione delle olive, rappresenta un elemento di grande importanza con risvolti sia sul rendimento dell'impianto che sulle caratteristiche chimico-fisiche ed organolettiche dell'olio prodotto. Una pasta costituita da particelle di grandi dimensioni determina una minor resa e una più bassa estrazione delle componenti fenoliche e dei pigmenti clorofilliani. Anche una pasta formata da particelle troppo piccole interferisce negativamente sulla resa per effetto dei fenomeni di colloidismo, che determinano la formazione di emulsioni e rendono più difficoltose le successive fasi estrattive. In linea di massima si ritiene che una frangitura correttamente eseguita debba determinare frammenti della parte solida (nocciolino) di 2- 3 mm.

I sistemi di frangitura più diffusi risultano i seguenti:



*Molazze.* L'impianto è costituito da una vasca, con bordi in acciaio laminato e base in granito, al cui interno si muovono in senso rotatorio delle ruote, anch'esse in pietra, variabili sia nel numero che nel peso (molazze). Ciascuna delle 2-4 molazze, montate perpendicolarmente al piano e collegate ad un asse di rotazione centrale, ha infatti un peso compreso tra le 2 e le 4 tonnellate.



Figura 4. Molino a molazze in azione e particolare della vasca.

Le molazze sono montate sfalsate in modo da agire su tutta la superficie della vasca e mantenute leggermente distaccate dal basamento. Trovano impiego soprattutto in abbinamento al sistema di estrazione tradizionale a presse, ma, sovente, vengono utilizzate anche nei processi estrattivi continui, per ottenere oli con caratteri organolettici armonici e più equilibrati. I limiti delle molazze sono rappresentati dal costo elevato e dall'ampio spazio occupato, nonché dalla discontinuità arrecata all'intero processo. E' consigliabile l'uso in abbinamento con finitori, per ottenere una pasta di pezzatura più omogenea, adeguata all'estrazione con decanter.

*Molitore continuo a rulli.* E' costituito da una coppia di rulli in pietra controrotanti, a cui può far seguito un finitore a dischi. Produce oli armonici, a causa di una minore estrazione delle sostanze amare rispetto al frangitore a martelli. Presenta un'elevata capacità lavorativa pur limitando le dannose emulsioni. Il molitore continuo presenta ingombri limitati e costi contenuti. Il limite è rappresentato dalla forte usura e dalle frequenti rotture, causate dalla presenza di corpi estranei.

*Frangitore a martelli.* Sono costituiti da martelli (fissi o snodati) montati su un disco ruotante. Le olive vengono schiacciate contro una griglia forata la cui dimensione delle maglie è variabile a seconda della pezzatura della pasta che si intende ottenere. La griglia può essere fissa, ruotare nello stesso senso dei martelli o in direzione contraria (griglia controrotante). Presenta una elevata capacità lavorativa e favorisce, a seguito di una violenta rottura, l'estrazione dei pigmenti clorofilliani e delle sostanze fenoliche. Gli oli presentano caratteri organolettici marcati con sentori più elevati di amaro. I modelli più vecchi, che ruotano a velocità superiori a 2500 rpm, presentano l'inconveniente di innalzare la temperatura (dai 12 ai 15°C in più rispetto alla temperatura ambiente) della pasta di olive, anche se per breve tempo, e di creare emulsioni, che richiedono tempi di gramolatura più lunghi.

*Frangitori a dischi dentati.* Operano una frangitura ottimale grazie all'assenza di emulsioni (le velocità di rotazione sono contenute entro i 1400 rpm) ed alla capacità di estrarre buoni quantitativi di sostanze fenoliche e di pigmenti clorofilliani. Il limite è rappresentato da una re-

**Tabella. 5.** Influenza della velocità di rotazione relativa dei martelli fissi dei frangitori metallici, sul contenuto di alcuni composti fenolici [mg/kg] degli oli (Angerosa *et al.*, 1990; Sacchi *et al.*, 1996).

Determinazioni	Cultivar di olive e grado di maturazione	Velocità relativa di rotazione dei martelli	
		2200 rpm	2900 rpm
<b>Sostanze amare</b>	Miscela varietale	36,3	61,7
	cv. Coratina	217,7	337,3
<b>Agliconi</b>	Non mature	546	612
	Mature	316	421
<b>Composti minori polari</b>	Non mature	800	1040
	Mature	780	860

lativa fragilità dei denti, che si possono facilmente spezzare in presenza di corpi estranei. Di seguito vengono riportate delle esperienze maturate con diverse tecniche di frangitura. Normalmente, i diversi sistemi di molitura/frangitura sono distinti secondo la velocità di esecuzione dell'operazione ed il relativo effetto di emulsione, ottenendo la seguente scala: molino a molazze < frangitore a rulli < frangitore a dischi < frangitore a coltelli < frangitore a martelli mobili < frangitore a martelli fissi. Infatti, come è evidenziato dai dati in tabella 5, a parità di sistema di frangitura (molino a martelli fissi), l'aumento della violenza esercitata dalla più alta velocità di rotazione delle macchine determina, nell'olio prodotto, un aumento delle sostanze amare, dei composti fenolici nella forma aglicone e di tutti i composti minori polari, e questo effetto risulta comunque indipendente dalla cultivar di olive utilizzate e dal loro stato di maturazione.

**Tabella 6.** Caratteristiche qualitative degli oli vergini di oliva prodotti con diversi metodi di frangitura (Angerosa *et al.*, 1995; Alloggio *et al.*, 1996; Caponio *et al.*, 2003).

Cultivar di olive	Metodo di frangitura	Acidità libera [%]	Numero di perossido [meqO <sub>2</sub> /kg]	K232	Valutazione sensoriale (punteggio)	Fenoli totali [mg/l]	Tempo di induzione [h]	Intensità di amaro (punteggio)
Coratina	Molino a molazze	0,40	6,5	1,18	–	228	9,2	–
	Frangitore a martelli fissi	0,37	5,4	1,20	–	411	11,9	–
Peranzana	Molino a molazze	0,23	11,5	1,87	7,4	133	7,8	1,8
	Frangitore a dischi metallici	0,23	11,7	1,90	7,2	247	10,6	2,4
Coratina	Frangitore a martelli fissi	0,29	10,5	1,38	–	323,1	19,7	–
	Frangitore a dischi metallici	0,24	6,9	1,32	–	326,9	20,1	–

Altri lavori scientifici hanno messo a confronto diversi sistemi di frangitura a parità di impianto di estrazione. Come evidenziato dai dati in tabella 6, i frangitori più moderni producono, rispetto al molino a molazze, oli con una maggiore stabilità ossidativa, (in termini di tempo di induzione) dovuta principalmente al maggior contenuto in composti fenolici. E'

**Tabella 7.** Caratteristiche di oli vergini di oliva ottenuti con un impianto tradizionale per pressione dotato di molino a molazze operante per tempi diversi (15 min e 30 min) (Gallina Toschi *et al.*, 2004).

Determinazioni	cv. Peranzana	
	Molitura	
	15 min	30 min
Acidità libera [%]	0,54	0,55
Numero di perossido [meqO <sub>2</sub> /kg]	17,87	18,81
K232	1,764	1,682
K270	0,146	0,137
Fenoli totali [mg/kg]	623,68	520,66
Tempo di induzione con OSI [h]	23,17	21,06

evidente (stessa tabella) come dal confronto tra frangitore a martelli fissi e a dischi, quest'ultimo permetta di ottenere un minimo (seppur significativo) aumento della stabilità ossidativa e questo per una minore ossidazione indotta nell'olio con il sistema meno violento. Per il molino a molazze è importante la valutazione del tempo

di svolgimento dell'operazione e, come evidenziato dai dati riportati in tabella 7, la molitura protratta per un tempo maggiore (30 minuti invece che 15 minuti) porta ad un significativo abbassamento della stabilità ossidativa.

## La gramolatura

Questa operazione, che ha lo scopo di favorire l'estrazione attraverso la coalescenza delle gocce di olio, assume un ruolo centrale nella produzione dell'olio con i più moderni impianti continui. È in questa fase, infatti, che il rimescolamento continuo della pasta di olive porta alla produzione dei composti volatili responsabili della ricchezza aromatica degli oli da olive. Inoltre, in questa fase, si ha la trasformazione dei composti fenolici dalla forma glicosilata

(che ha una grande polarità e quindi una maggiore affinità con la fase acquosa) a composti meno polari, che si ripartiscono tra l'acqua e l'olio.

E' importante controllare il tempo di durata e la temperatura di svolgimento dell'operazione, al

**Tabella 8.** Risultati ottenuti per oli prodotti con lo stesso impianto e alle stesse condizioni, variando i tempi di gramolatura (Di Giovacchino *et al.*, 2002b).

Determinazioni	Tempo di gramolatura*		
	15 min	45 min	90 min
Resa di estrazione in olio [%]	78,5 <sup>a</sup>	82,8 <sup>b</sup>	85,7 <sup>b</sup>
Olio nelle sanse [kg/100 kg di olive]	3,1 <sup>a</sup>	2,6 <sup>a</sup>	2,2 <sup>a</sup>
Olio nelle acque di vegetazione [kg/100 kg di olive]	0,7 <sup>a</sup>	0,5 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>
Olio disperso nei sottoprodotto -totale [kg/100 kg di olive]	3,8 <sup>a</sup>	3,1 <sup>ab</sup>	2,5 <sup>b</sup>
Acidità libera [%]	0,37	0,36	0,38
Numero di perossido [meqO <sub>2</sub> /kg]	4,5	4,8	4,5
K <sub>232</sub>	1,49	1,49	1,49
K <sub>270</sub>	0,10	0,10	0,11
Valutazione organolettica (punteggio)	6,9	7,0	7,0
Fenoli totali [mg/L come acido gallico]	293	275	253
Tempo di induzione [h]	14,3	13,3	12,3

\*lettere diverse all'apice indicano differenze statisticamente significative.



Figura 5. Particolare della pasta di olive rimescolata durante la gramolatura.

fine di ottimizzare la qualità dell'olio. Sono state condotte diverse sperimentazioni in questa direzione. In tabella 8 sono raccolti i risultati di un lavoro di valutazione dell'effetto di diversi tempi di gramolatura sulla qualità dell'olio prodotto. Da dati si evince come la resa, valutata come percentuale di olio estratto sul totale di quello presente nel frutto, aumenti all'aumentare dei tempi di gramolatura, e questo andamento continua sino al raggiungimento di un plateau, inferiore alla totalità dell'olio presente, che è legato ad un limite fisico determinato dal sistema di estrazione scelto. Inoltre si nota come, ovviamente, all'aumentare del tempo di gramolatura, diminuisca la quantità di olio residua nei sottoprodotti. L'aumento del tempo di gramolatura da 15 a 90 minuti non ha determinato una grande variazione sulla qualità dell'olio in termini di acidità libera, stato ossidativo (numero di perossido, K<sub>232</sub> e K<sub>270</sub>) e qualità sensoriale. Il prolungamento del tempo di gramolatura ha determinato, però, delle variazioni sul contenuto in composti antiossidanti presenti nell'olio. In particolare è stata registrata una diminuzione passando da 15 a 45 fino a 90 minuti. Anche la stabilità ossidativa, valutata mediante ossidazione forzata, ha seguito una riduzione

**Tabella 9.** Caratteristiche di oli vergini di oliva ottenuti con un impianto continuo operante la gramolatura a diverse temperature (25° C e 35° C) (Gallina Toschi *et al.*, 2004).

Determinazioni	cv. Peranzana Molitura	
	25° C	35° C
Acidità libera [%]	0,34	0,40
Numero di perossido [meqO <sub>2</sub> /kg]	15,06	16,80
K <sub>232</sub>	1,729	1,780
K <sub>270</sub>	0,116	0,133
Fenoli totali [mg/kg]	539,77	531,81
Tempo di induzione con OSI [h]	22,94	22,89

progressiva all'aumentare dei tempi di gramolatura.

Anche per la valutazione dell'effetto della temperatura di gramolatura sono state effettuate molte sperimentazioni. E' stato evidenziato che le basse temperature (18-20° C) non permettono di ottenere delle rese di estrazione soddisfacenti e, allo stesso tempo, non facilitano l'estrazione dei composti fenolici. Con l'aumento della temperatura (22-28° C) si ha una maggiore velocità di azione degli enzimi responsabili anche della formazione dei composti aromatici che rendono pregevoli gli oli prodotti dalle olive. Al superamento delle temperature ottimali (massimo 35° C) si innescano processi ossidativi che portano alla formazione di prodotti di ossidazione ed alla diminuzione del contenuto in composti fenolici (tabella 9).

Le varie ricerche, condotte con diverse varietà di olive, hanno evidenziato quanto sia forte l'influenza varietale sulle caratteristiche chimico/compositive degli oli di oliva e che quindi non è possibile generalizzare indicando dei parametri di processo che siano validi per la lavorazione di tutte le tipologie di olive. Ogni cultivar, in relazione anche al grado di maturazione, richiede quindi una lavorazione personalizzata.

## La separazione

Questa operazione ha lo scopo di separare l'olio, dall'acqua di vegetazione e dalla sansa. Questa fase differisce sostanzialmente, in termini di principio di funzionamento, negli impianti tradizionali per pressione rispetto a quelli continui.

## I sistemi di estrazione per pressione (sistema tradizionale)

Nel sistema tradizionale per pressione la molitura è generalmente operata da un molino a molazze (sfondo di figura 6). L'operazione ha una durata variabile tra i 15 e i 30 minuti, durante i quali il rimescolamento continuo favorisce la coalescenza delle goccioline di olio in modo da favorirne la separazione nelle successive fasi di lavorazione. In questo tipo d'impianto, perciò, la gramolatura ha una breve durata e rappresenta un'operazione secondaria. La peculiarità

del sistema tradizionale è la separazione delle fasi liquide da quella solida attuata tramite pressa idraulica.

In questa tipologia di impianti, l'operazione di separazione è divisa in due parti, la prima per allontanare le fasi liquide da quella solida e la seconda per separare l'olio dall'acqua. La prima di queste due operazioni è effettuata mediante una pressa che opera lo schiacciamento delle paste di olive (figura 7), ottenute dopo la molitura e la separazione, previa disposizione su superfici drenanti (fiscoli), atte a trattenere la parte solida. La seconda fase di separazione è attuata con l'utilizzo di un separatore centrifugo.



Figura 6. Diagramma di flusso di un sistema di estrazione tradizionale per pressione (sullo sfondo particolare di un molino a molazze in azione).

Per la separazione, la pasta viene distribuita (con l'ausilio di una apposita apparecchiatura chiamata dosa-fiscolatrice) su superfici di supporto drenanti, i cosiddetti fiscoli (figura 7), i quali vengono impilati su un carrello, munito di un asse centrale metallico provvisto di fori, attra-

verso i quali drena la frazione liquida. La pressione generata (fino a 400 atmosfere) provoca la ritenzione della fase solida (sansa) ed il drenaggio delle fasi liquide (mosto oleoso). Si giunge alla pressione massima progressivamente, che viene mantenuta, al massimo, per un'ora.



Figura 7. Particolari della dosatrice fisolatrice e della pressa idraulica: 1-fiscolo, 2-dosatura-stratificazione della pasta di olive e impilamento della torre; 3-una torre di fiscoli completata; 4-caricamento della torre sotto la pressa idraulica; 5- pressione della torre di fiscoli ad opera della pressa.

La fase iniziale, durante la quale si applica progressivamente la pressione dura circa 20 minuti e viene definita "fase d'attacco". Durante questa fase si ottiene il "mosto fiore", che rappresenta oltre il 60% della frazione liquida totale.

Il mosto oleoso è costituito da due componenti:

- l'olio da olive,
- l'acqua di vegetazione.

Per separare le due frazioni, ed i modesti residui solidi presenti, si impiega un *separatori centrifughi verticale* che sfrutta la forza centrifuga che agisce sul diverso peso specifico delle varie frazioni presenti.

Si ottiene così l'olio vergine di oliva che, nel-

l'ipotesi in cui presenti i parametri chimico fisici ed organolettici previsti dalla categoria merceologica "extravergine", può essere direttamente consumato.

## Gli impianti continui

Nei sistemi più moderni, che operano in continuo, la separazione è condotta mediante l'ausilio di separatori meccanici che sfruttano la forza centrifuga. Queste macchine sono di 2 tipologie, in funzione della posizione dell'asse centrale: si distinguono in separatori centrifughi ad asse orizzontale (chiamati anche decanter) e ad asse verticale (quest'ultimi sono utilizzati anche negli impianti per pressione per la separazione finale delle due fasi liquide). Esistono diverse

tipologie di decanter, in funzione del tipo di separazione attuata (figura 8).

Il sistema di separazione a pressione e quello che utilizza il decanter sono molto diversi ed i limiti del primo risiedono nella discontinuità dell'operazione e nell'impossibilità di una completa pulizia delle superfici drenanti. Ciò può ripercuotersi sulla qualità sensoriale del prodotto finale a causa di fermentazioni che possono instaurarsi nei fiscoli e che possono portare alla formazione di composti volatili sgradevoli che passano all'olio.

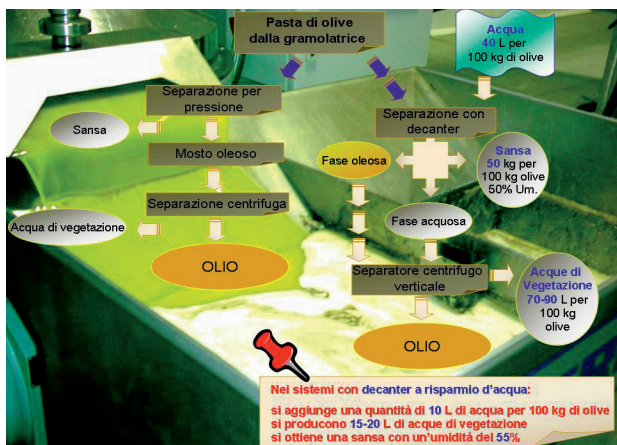


Figura 8. Separazione per pressione e con decanter.

La differenza tra i diversi sistemi di separazione con decanter è rappresentata dalla quantità di acqua aggiunta in fase di separazione. Quest'ultimo fattore ha un effetto sulla qualità dell'olio ed in particolare sul suo contenuto in composti fenolici, che calano con il maggiore impiego di acqua, in quanto esso determina un dilavamento causato dalla modificazione degli equilibri di ripartizione di tali composti tra olio e acqua.

Gli impianti continui che prevedono la separazione dei componenti della pasta di olive per mezzo del decanter sono così denominati perché le operazioni si susseguono in successione. Differiscono da quelli di tipo tradizionale per la mancanza di tempi morti durante le fasi di lavorazione, per la velocità della fase di frangitura (che avviene, di solito, in pochi secondi ed in continuo) e per la separazione delle fasi tramite il separatore continuo orizzontale (denominato decanter). Ovviamente, la velocità porta, però, allo svantaggio di provocare, come già indicato, l'emulsione delle goccioline di olio che necessitano di un tempo di gramolatura più lungo.

Quest'ultima operazione, in questa tipologia di impianti, deve essere protratta per tempi lunghi (30 minuti circa) ed a temperature intorno ai 25 °C, per ottenere delle rese elevate e per permettere l'estrazione di composti fenolici e la formazione degli aromi tipici e unici degli oli vergini di oliva.

La separazione è differente a seconda del tipo di decanter utilizzato. Il primo sistema introdotto sul mercato fu quello detto a "tre fasi" (figura 9), che permette la separazione della pasta di olive in 3 frazioni: la frazione oleosa, quella acquosa e quella solida (sansa).

In questo tipo di sistema è necessaria l'aggiunta di acqua per facilitare la separazione.

Di più recente introduzione è, invece, il sistema a "due fasi", che attua la separazione dell'olio da un unico sottoprodotto, costituito da acqua e sansa. Con questo sistema vengono prodotte soltanto due frazioni:

l'olio (con piccole impurità costituite da acqua di vegetazione); la sansa umida non palabile, costituita dalla sansa e dall'acqua di vegetazione (per 100 kg di olive si ottengono 70 kg di sansa umida).

L'olio generalmente necessita di essere ulteriormente lavorato con un

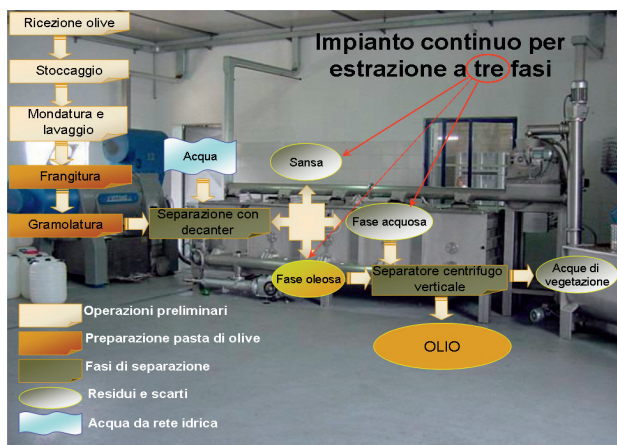


Figura 9. Diagramma di flusso di un sistema di estrazione continuo con decanter a 3 fasi.

separatore centrifugo verticale che completa la pulizia del prodotto.

Il sistema più moderno è quello a "due fasi e mezzo", che opera come in analogia a quello a tre fasi per quanto riguarda la produzione delle tre frazioni (fra le quali una sansa palabile con un'umidità media superiore al 60%) e al due fasi per quanto riguarda l'utilizzo dell'acqua in piccole quantità comunque valutate in funzione delle caratteristiche reologiche della pasta (entro un intervallo compreso tra 0 e 30 litri).

Nello specifico con il progredire della maturazione, e quindi con la diminuzione del contenuto di acqua nel frutto, si rendono necessarie maggiori aggiunte di acqua nel processo di lavorazione.

## Il metodo Sinolea®

Il sistema Sinolea si basa sul principio del percolamento, detto anche filtrazione selettiva. Si

tratta di un vecchio sistema tecnologico (sperimentato inizialmente in Spagna nel 1911) che è ancora utilizzato, in particolar modo, per alcune produzioni tipiche. Questa tecnologia si fonda sulle diverse tensioni superficiali delle fasi liquide che costituiscono la pasta di olive e che manifestano affinità differenti nei confronti di un metallo con cui vengono a contatto.

Nel sistema Sinolea numerosissime lamine metalliche vengono immerse nella pasta di olive ed una volta sollevate permettono l'allontanamento dell'acqua, mentre l'olio rimane adeso alle stesse, in virtù della sua minore tensione superficiale. Successivamente le lamelle sono raschiate determinando il gocciolamento dell'olio. In passato questo sistema di separazione seguiva il sistema a pressione, mentre, al giorno d'oggi il sistema è accoppiato al decanter centrifugo; infatti, il sistema Sinolea da solo, riesce ad estrarre soltanto il 60-70% dell'olio. Il suo punto debole è rappresentato dai lunghi tempi richiesti per effettuare la separazione, durante i quali la pasta rimane in gramolatura.



Figura 10. Semplice esperimento semplificato per la comprensione del sistema Sinolea.

Per comprendere il principio del suo funzionamento del sistema di estrazione Sinolea, possiamo ricorrere a questo semplice esperimento (figura 10): prendiamo due bicchieri e riempiamo il numero 1 con  $2/3$  di acqua e il resto di olio; l'altro teniamolo vuoto. Immergiamo ora una lama di acciaio (cucchiaio o coltello) nel bicchiere 1 contenente acqua e olio e, dopo averlo estratto, facciamo gocciolare sul bicchiere vuoto 2. Ripetendo questa operazione decine di volte riusciremo a trasferire tutto l'olio nel bicchiere vuoto 2: mentre l'acqua rimarrà nel bicchiere 1.

## Conclusioni

Dall'analisi delle informazioni riportate in questo capitolo si evince quanto sia importante la scelta delle tecniche di estrazione dell'olio dalle olive relativamente alle caratteristiche sensoriali, nutrizionali e di conservabilità. Infatti, durante il processo di estrazione hanno luogo diverse trasformazioni di natura biochimica che portano sia alla formazione dei composti volatili responsabili dell'aroma dell'olio, sia alla trasformazione dei composti fenolici nella forma agliconica maggiormente affine all'olio. Quest'ultima categoria di composti svolge funzioni gustative, nutrizionali e di conservabilità.

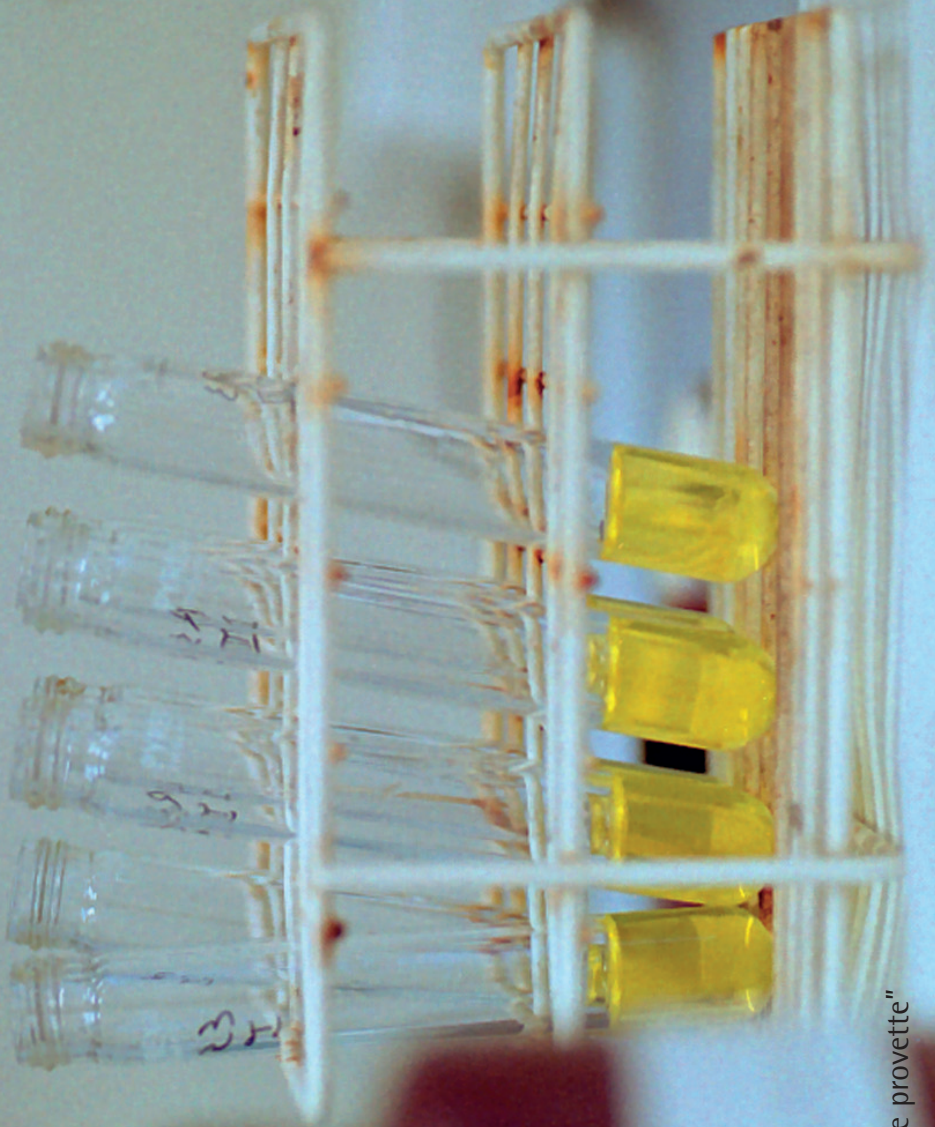
Dallo studio dei sistemi produttivi dell'olio appare chiaro come ciascuna singola operazione influenzi la formazione dei composti caratteristici di questo prodotto. Storicamente si è portati a distinguere gli impianti tecnologici in due grandi gruppi, ovvero impianti tradizionali per pressione e continui. Di fatto, però, se è possibile parlare di un impianto tradizionale tipo, non è altrettanto facile parlare di un tipico impianto continuo. Infatti, ogni singola fase della lavorazione ed ogni variabile adottata può influenzare il contenuto in composti volatili ed in composti fenolici. Allo stesso tempo le diverse imprese di costruzione dei macchinari oleari mettono a punto macchine diverse che svolgono le singole operazioni. Ad oggi non è possibile indicare un impianto tecnologico, o un insieme di macchine come quello più adatto per la produzione dell'olio dalle olive. Infatti, il sistema di estrazione deve essere adattato alle caratteristiche della materia prima, che può avere una diversa composizione soprattutto in termini di contenuto in composti antiossidanti.

Appare importante individuare il giusto equilibrio tra processi lipo-ossidativi, responsabili

della formazione dei composti volatili e quelli glicosidici, che portano alla estrazione dei composti fenolici. Questi processi hanno luogo durante il rimescolamento della pasta di olive che, mentre negli impianti tradizionali avvenivano in fase di molitura operata dal molino a molazze, negli impianti più moderni si verificano durante la gramolatura. Tuttavia, è da sottolineare come per la preservazione dei composti fenolici sia importante utilizzare un frangitore violento, svolgere la gramolatura per tempi non superiori ai 45 minuti e per temperature inferiori ai 35° C ed, infine, impiegare un sistema di separazione che preveda l'aggiunta di quantità limitate di acqua di processo.

I





"In laboratorio: l'olio nelle provette"

# COMPONENTI AROMATICI DEGLI OLI DI OLIVA EXTRAVERGINI

di Alessandra Bendini

In questi ultimi anni i consumatori sono divenuti sempre più consapevoli dell'importanza della dieta nella salvaguardia della salute e, in particolare, dei benefici della cosiddetta "dieta Mediterranea", nella quale abbondano alimenti di origine vegetale (quali frutta, ortaggi, cereali, legumi), a scapito di quelli di origine animale, e che è caratterizzata dall'uso dell'olio vergine di oliva come sorgente di grassi.

Questo prodotto alimentare è insostituibile poiché oltre a possedere un elevato contenuto in acido oleico, facilmente metabolizzabile, contiene anche una significativa quantità di acidi grassi essenziali (acidi linoleico e linolenico). Inoltre, grazie ad un idoneo patrimonio sia in vitamine liposolubili (vitamina E e pro-vitamina A) che in sostanze "polifenoliche" ad attività antiossidante, risulta essere attivo nel proteggere l'organismo umano nei confronti delle più diffuse patologie a carattere degenerativo ed infiammatorio. Proprio la presenza di molecole a struttura fenolica, oltre ad un equilibrato rapporto tra acidi grassi monoinsaturi e polinsaturi, permettono all'olio vergine di oliva di conservare le proprie caratteristiche qualitative più a lungo nel tempo, cioè di avere una maggiore shelf-life rispetto agli altri oli vegetali (Velasco e Dobarganes, 2002). E' bene ricordare che, a differenza di questi ultimi che possono essere commercializzati solo dopo un idoneo processo di rettificazione che prevede trattamenti chimico-fisici, l'olio vergine di oliva è l'unico grasso vegetale che risulta edibile così come esce dal frantoio, ovvero dopo processi unicamente meccanici. Quest'ultimo aspetto è molto sentito dai consumatori, che sempre più prediligono alimenti "naturali".

Oltre a queste insostituibili proprietà nutrizionali e salutistiche, anche le caratteristiche orga-

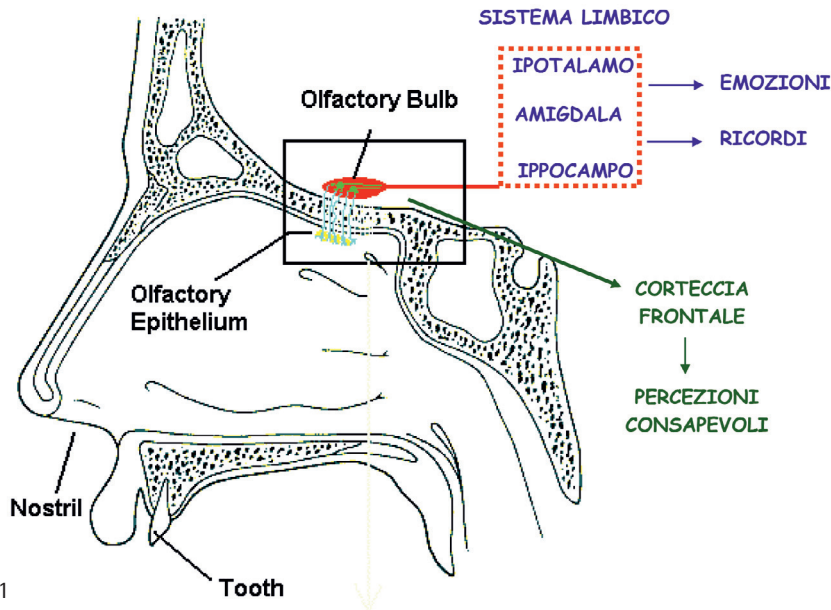


Figura 1

nolettiche peculiari dell'olio vergine di oliva giocano un ruolo importante nel dirigere il consumatore verso l'impiego di questo prodotto piuttosto che verso le altre tipologie di oli. Se, da un lato, alcune sostanze polifenoliche sono responsabili delle note positive di *amaro* e *pic-*

*cante* percepibili al gusto, dall'altro non si può trascurare il forte impatto della componente aromatica percepibile con l'olfatto.

Chiunque sia entrato in un frantoio durante la campagna olivicola ricorda sicuramente con piacere l'intenso sentore di *fruttato di oliva* che pervade il locale e che si può risentire annusando un buon olio vergine di oliva; questo caratteristico odore è solo uno degli attributi positivi, seppure tra i principali, che ne costituiscono il l'aroma, ovvero l'insieme dei componenti volatili trattenuti dall'olio che giungono a stimolare le cellule dell'epitelio olfattivo.

Il meccanismo che porta alla percezione degli stimoli olfattivi è molto complesso e non ancora del tutto chiarito. Cerchiamo di riassumerne alcuni dei passaggi chiave (Figura 1): le cellule olfattive sono concentrate in numero molto elevato in una ristretta superficie (circa 5 cm<sup>2</sup>), situata al di sopra delle due fosse nasali, che costituisce la membrana olfattiva.

Le cellule olfattive, da un lato si protendono attraverso delle propaggini dette ciglia nella mucosa che riveste l'epitelio olfattivo (olfactory epithelium), entrando in contatto con le molecole volatili, dall'altro si prolungano sino a formare delle fibre nervose (olfactory bulb). Gli impulsi elettrici scaturiti dall'interazione ciglia-molecola volatile vengono, quindi, inviati attraverso il nervo olfattivo ai centri olfattivi cerebrali (sistema limbico), affinché siano codificati per generare le sensazioni odorose. Dalla presa di coscienza dello stimolo che ha causato una sensazione a livello corticale, attraverso l'elaborazione delle esperienze pregresse (emozioni e ricordi collegati alla stessa sensazione), si giunge a percepire in modo consapevole una determinata nota olfattiva. Affinché le molecole volatili arrivino nella cavità nasale, queste devono innanzitutto possedere la proprietà di evaporare dalla componente liquida nella quale sono disciolte. Tali molecole sono caratterizzate oltre che da un'elevata volatilità, garantita dal fatto che sono molecole di piccole dimensioni, anche da un grado di liposolubilità idoneo a permetterne il passaggio attraverso il muco che ricopre la membrana olfattiva e l'interazione con strutture lipoproteiche. Allo stesso tempo devono essere dotate di una parziale idrosolubilità per poter essere discretamente affini al vapor acqueo che le veicola fino alla membrana olfattiva.

Alla luce di quanto detto finora, è importante ricordare che più una sostanza è solubile in acqua, minore è il numero di molecole in grado di legarsi al recettore e, quindi, sarà necessaria una maggiore concentrazione per percepirla; è questo il caso di sostanze come zuccheri, sali ed amminoacidi che praticamente non hanno odore. L'olio vergine di oliva è dotato invece di un intenso aroma proprio perché da esso sono in grado di sprigionarsi molecole di piccole dimensioni, con un buon grado di lipofilia, dotate di livelli di soglia olfattiva veramente bassi (possiamo essere in grado di percepire note olfattive determinate da quantità di sostanze dell'ordine di 10<sup>-7</sup> grammi). Attualmente sono state identificate più di 180 molecole diverse che contribuiscono al profilo aromatico di un olio vergine di oliva.

La frazione volatile dell'olio vergine di oliva ottenuta da frutti sani, raccolti al giusto stadio di maturazione, stoccati in maniera idonea in attesa della lavorazione e quindi processati, è costituita per circa l'80% da aldeidi (*trans*-2-esenale, *cis*-3-esenale, esanale) ed alcoli (*trans*-2-esenolo, *cis*-3-esenolo, esanolo) a sei atomi di carbonio (C<sub>6</sub>) e dai loro acetil-esteri (*trans*-2-esenilacetato, *cis*-3-esenilacetato, esilacetato). Questi composti vengono prodotti per ossidazione enzimatica a partire dagli acidi grassi polinsaturi linoleico e linolenico, attraverso una sorta di cascata biochimica nota come via della lipossigenasi (LOX) (Figura 2). Nel caso del frutto dell'olivo questo processo enzimatico prende il via durante la fase di molitura, quando avviene la rottura delle strutture cellulari con liberazione degli enzimi quali lipasi e lipossigenasi che possono agire in sequenza; prosegue poi in fase di gramolatura, in cui viene protratto il contatto tra la fase lipidica contenente gli acidi grassi e la fase acquosa ricca di enzimi. I composti volatili che via via si formano durante queste operazioni vengono incorporati nell'olio determinandone il profilo aromatico.

Sono numerosi i fattori che influiscono sulla via della lipossigenasi e quindi sulla formazione

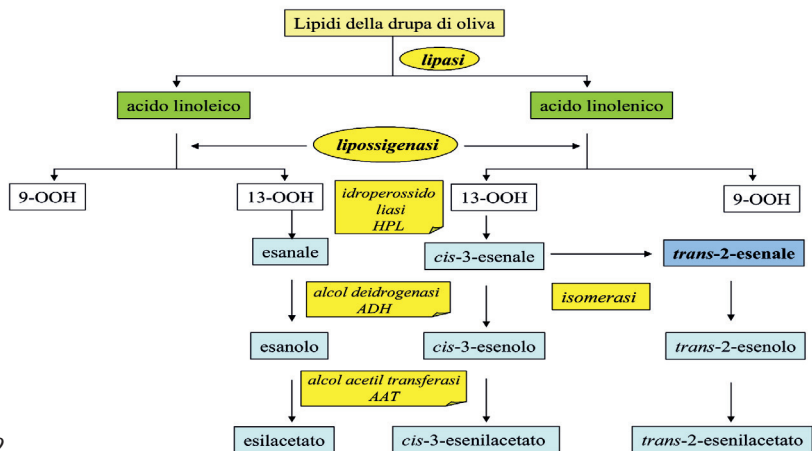


Figura 2

dei composti volatili che compongono il flavour dell'olio vergine di oliva. Per semplicità di esposizione si possono raggruppare in:

- *fattori che dipendono dalla fisiologia della drupa*: cultivar, rapporto polpa/mandorla, stadio di maturazione, condizioni pedo-climatiche, condizioni fito-sanitarie delle olive;
- *fattori che dipendono dal processo di trasformazione della drupa in olio*: stoccaggio delle olive, lavaggio-defogliazione delle olive, molitura-frangitura, gramolatura, sistema di estrazione dell'olio;
- *fattori che dipendono dalla conservazione dell'olio*.

Il tipo di cultivar, le condizioni pedo-climatiche ed il grado di maturazione delle olive sono variabili strettamente connesse tra loro; mentre il tipo di cultivar è fondamentale in quanto la quantità di enzimi coinvolti nella via della lipossigenasi è determinata geneticamente, le condizioni pedo-climatiche e lo stadio di maturazione delle olive influenzano il grado di attività degli stessi.

In un recente lavoro, Aparicio (2002) ha studiato la variazione del contenuto della principale aldeide presente nel profilo aromatico degli oli vergini di oliva, la *trans-2-esenale* in funzione della cultivar e del grado di maturazione delle olive (Figura 3).

Tra le quattro cultivar considerate, Picual ed Arbequina per la Spagna, Koroneiki per la Grecia

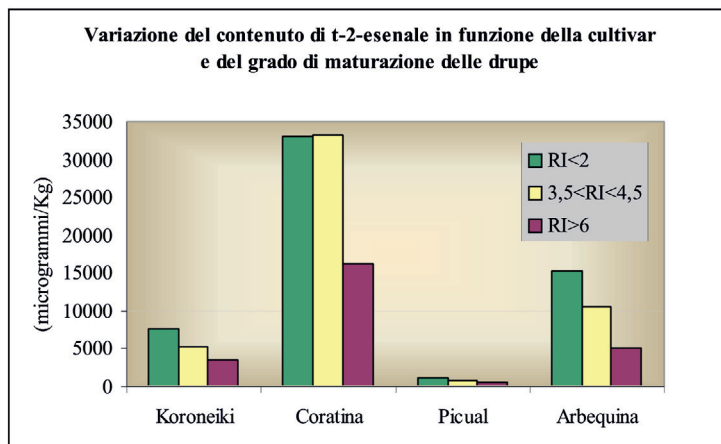


Figura 3

e Coratina per l'Italia, a parità di grado di maturazione, spiccano da un lato il valore particolarmente elevato della Coratina, mentre dall'altro quello estremamente basso della Picual; considerando invece i tre livelli del grado di maturazione (RI, Ripeness Index, ovvero indice di maturazione), appare evidente come da olive appena invaiate (RI<2) possa essere ottenuto un olio particolarmente ricco in *trans*-2-esenale e come quest'aldeide cali drasticamente quando l'olio venga prodotto da olive già mature (RI>6). La *trans*-2-esenale è il componente volatile maggiormente responsabile delle *note verdi*, di *erba* e di *foglia*, ricollegabili all'attributo di *fruttato verde*, sentori positivi e particolarmente intensi in un olio appena franto, ottenuto da olive parzialmente mature.

Nella mandorla sono stati ritrovati enzimi in grado di catalizzare la formazione di composti volatili e per questa ragione le cultivar di olive caratterizzate da un basso rapporto polpa/mandorla potrebbero portare all'ottenimento di oli con aroma più intenso.

Per ottenere un olio vergine di oliva dotato di un buon aroma non si può prescindere dalla qualità delle olive di partenza e dal loro stato fito-sanitario. Infatti, oli ottenuti da drupe infestate dalla mosca dell'oliva (*Bactrocera oleae*) presentano una composizione anomala della frazione volatile, con note sensoriali sgradevoli che tendono a divenire più intense proporzionalmente al grado di attacco dell'insetto e che si configurano come *difetto di verme*.

Lo stoccaggio delle olive in attesa della lavorazione è sicuramente uno dei punti critici da considerare se si vuole ottenere un olio dotato di un buon aroma. È stato verificato (Angerosa, 2002) che all'aumentare del tempo di giacenza delle olive, soprattutto quando vengono superate le 48 ore, si ottiene un decremento significativo dei prodotti volatili ed in particolare della *trans*-2-esenale. Anche quando le olive vengano stoccate in condizioni ideali (in strati sottili per evitare ammassamenti ed in ambiente areato e non umido) si assiste ad una diminuzione della concentrazione delle molecole responsabili dei sentori positivi, arrivando, dopo 15 giorni di giacenza, all'ottenimento di un olio che ha perso circa il 40% dei componenti che ne costituiscono l'aroma.

Ovviamente, se le olive vengono immagazzinate in cumuli, in un ambiente in cui non siano controllati parametri quali temperatura ed umidità, si ha una grande probabilità che prenda avvio lo sviluppo di lieviti e muffe sulla superficie delle drupe; la formazione di etanolo ed etilacetato a carico dei batteri acetici e dei lieviti è associata ad un difetto noto come sentore di *avvinato*, mentre gli enzimi tipici del metabolismo delle muffe, interferendo con l'azione della lipossigenasi, provocano una diminuzione dei prodotti volatili a sei atomi di carbonio (C<sub>6</sub>) ed una produzione di composti C<sub>8</sub> (soprattutto alcoli quali l'1-octen-3-olo), considerati i responsabili di un attributo negativo particolarmente sgradevole quale quello di *muffa*. In queste condizioni (errate) di stoccaggio delle olive trovano le condizioni ottimali di crescita anche altri microrganismi, quali clostridi e pseudomonas, che dirigono le reazioni biochimiche verso l'ottenimento di composti a cinque atomi di carbonio (C<sub>5</sub>), in particolare gli alcoli 2-metilbutanolo e 3-metilbutanolo, con conseguente comparsa nell'olio del difetto di *riscaldo* (Angerosa, 2002).

Passando ad analizzare i fattori tecnologici legati al processo produttivo dell'olio vergine di oliva, la prima fase da considerare è il lavaggio/defogliazione delle olive. In un lavoro di Di Giovacchino (2002) è stato evidenziato come la presenza di percentuali crescenti di foglie frante insieme alle olive (3-5%) porti ad un aumento proporzionale della *trans*-2-esenale, percepito dagli assaggiatori come un incremento dell'intensità dei sentori di *verde-foglia-erba appena tagliata* (Figura 4).

Questo risultato si ottiene utilizzando frangitori particolarmente violenti, quali quelli a martelli, in quanto sono in grado di ridurre le foglie in pezzi di piccolissime dimensioni che rilasciano componenti in grado di influire sull'aroma (oltre a clorofille che aumentano la tonalità verde dell'olio). L'uso di molazze, aventi invece una ridotta azione di rottura delle foglie, non ha por-

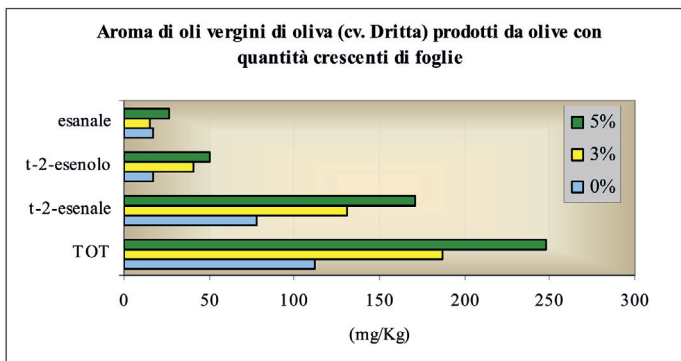


Figura 4

tato agli stessi risultati. Bisogna tener presente, comunque, che note troppo accentuate di verde e foglia possono non essere gradite al consumatore.

Sempre considerando le fasi preliminari della trasformazione delle olive, è importante lavare le drupe in modo da asportare il più possibile gli eventuali residui di terra; questi, infatti, comportano la comparsa nell'olio dell'attributo sensoriale negativo di *terra bagnata*, che sembra essere correlato positivamente con la presenza di un composto chiamato benzaldeide.

La concentrazione finale dei componenti volatili nell'olio di oliva dipende in larga misura dalle condizioni adottate durante le fasi di molitura, gramolatura ed estrazione. È stato dimostrato (Angerosa, 2002) che l'uso dei frangitori a martelli, in relazione alla violenza dell'azione di rottura delle drupe, comporta un innalzamento della temperatura della pasta di olive dell'ordine di 13-15°C (circa 10°C in più rispetto a quella prodotta con le molazze), che si ripercuote negativamente sull'attività degli enzimi coinvolti nella via della lipossigenasi. Gli oli prodotti con le molazze mostrano invece un profilo aromatico più ricco, dovuto alla maggiore quantità di composti volatili, in particolare di quelli che conferiscono i sentori di verde.

Un decremento dell'aroma dell'olio, specialmente per quanto riguarda le *note di pomodoro e mandorla*, si ottiene quando si innalza la temperatura di gramolatura (alcuni enzimi coinvolti nella via della lipossigenasi sono termolabili a temperature superiori ai 25°C), mentre, se questo processo è troppo prolungato, si assiste ad una perdita dei componenti volatili responsabili dei sentori di foglia e di erba. Per ottenere un olio vergine di oliva con un profilo aromatico di pregio è quindi necessario eseguire la gramolatura a bassa temperatura (<25°C) e per un tempo non troppo lungo (35-45 min); ciò eviterà da un lato la formazione di composti connessi a fenomeni di degradazione degli aminoacidi (2-metilbutanale e 3-metilbutanale) e dall'altro promuoverà l'accumulo delle molecole responsabili di sentori piacevoli (Angerosa, 2002).

Anche la scelta del sistema di estrazione dell'olio può avere importanti ripercussioni sulla composizione in molecole volatili. Diversi ricercatori hanno evidenziato un più basso contenuto in composti volatili negli oli prodotti con impianti continui a tre fasi rispetto a quelli ottenuti con sistema tradizionale a pressione. La riduzione in questo caso riguarda soprattutto gli alcoli C<sub>6</sub>, quali l'1-esanolo ed il *trans*-2-esenolo, che vengono rimossi dall'acqua tiepida aggiunta in fase di diluizione della pasta, prima della centrifugazione. L'uso dei nuovi modelli di decanter a due fasi, in grado di separare la fase oleosa dalla pasta gramolata senza bisogno di acqua aggiuntiva, permette l'estrazione di oli con un profilo aromatico del tutto simile a quelli prodotti per pressione (Angerosa *et al.*, 2002).

A causa della discontinuità della lavorazione attuata negli impianti tradizionali a pressione, residui di pasta e di acqua di vegetazione sostano per tempi variabili sui fiscoli; in queste condizioni prendono facilmente avvio reazioni di fermentazione degli zuccheri e di degradazione de-

gli aminoacidi, con produzione di composti volatili responsabili dei già citati difetti di avviamento e di riscaldamento.

Connessa agli aspetti tecnologici vi può essere anche la comparsa di un altro difetto noto come *sentore di metallico*; questo può essere percepito quando l'olio viene prodotto con un impianto nuovo o riutilizzato per la prima volta durante la campagna olearia. In queste condizioni gli acidi grassi liberi contenuti nell'olio, seppure in bassa percentuale, sono in grado di solubilizzare il sottile strato di ossidi di ferro che ricopre la superficie dell'impianto (in acciaio inossidabile) e che si forma durante il periodo di inattività dello stesso. La quantità di ferro ritrovata nell'olio ottenuto dal primo ciclo di estrazione può arrivare ad essere 4-5 volte più elevata rispetto a quella presente nel prodotto delle successive lavorazioni.

Una volta prodotto, l'olio vergine di oliva non è esente dall'insorgenza di ulteriori difetti e quindi occorre prestare molta attenzione anche durante la sua conservazione. Se l'olio, una volta prodotto, non viene filtrato in modo adeguato possono permanere in esso residui di acque di vegetazione e sedimenti organici, con probabile innesco di reazioni a carico degli zuccheri. È probabile che microrganismi (quali i clostridi) possano avviare una fermentazione butirrica con formazione di 2-etilbutirrato, che sembra essere una delle molecole volatili maggiormente responsabili del *difetto di morchia* (Angerosa, 2002).

L'alterazione principale che avviene in fase di conservazione dell'olio è sicuramente quella dovuta all'ossidazione degli acidi grassi, con progressivo accumulo di idroperossidi, molecole inodori e dei prodotti della loro degradazione; tra questi ultimi rivestono molta importanza i prodotti volatili quali aldeidi, chetoni, alcoli, esteri, furani ed idrocarburi; tra queste classi di molecole, le aldeidi sia sature (es. eptanale, ottanale, nonanale), che insature (es. *trans*-2-eptenale, *trans*-2-ottenale), sono le principali responsabili del *difetto di rancido*, essendo dotate di basse soglie di percezione. L'ossidazione dell'olio durante la conservazione è un processo inevitabile che porta al suo scadimento qualitativo, ma si può cercare di rallentarlo, tenendo sotto controllo alcuni importanti fattori: è fondamentale stoccare l'olio in contenitori scuri per evitare che i pigmenti (quali le clorofille) agiscano da catalizzatori dell'ossidazione; è altrettanto importante diminuire la presenza di ossigeno nello spazio di testa, utilizzando ad esempio una modalità di conservazione sotto azoto e mantenere l'olio a bassa temperatura. Giocano un ruolo importante, da un lato, la presenza di componenti pro-ossidanti, quali metalli, e, dall'altro, di antiossidanti, come le molecole a struttura fenolica.

Come osservato da alcuni ricercatori (Vichi *et al.*, 2003b) un modo appropriato per valutare lo stato del processo ossidativo può essere la misurazione dei componenti volatili, che si formano esclusivamente per ossidazione chimica. Infatti, mentre l'ossidazione enzimatica ad opera della lipossigenasi agisce sugli acidi linoleico e linolenico, portando alla formazione di quei composti C<sub>6</sub> peculiari del flavour dell'olio, alcune molecole derivano invece dall'autossidazione dell'acido oleico ed incrementano in maniera proporzionale all'aumento del processo ossidativo. Tra queste, l'aldeide nonanale e l'idrocarburo ottano sono state indicate come idonei traccianti del livello di ossidazione dell'olio vergine di oliva.

I metodi che vengono utilizzati per l'analisi delle molecole volatili, costituenti l'aroma di un olio vergine di oliva, includono alcune fasi fondamentali:

- La separazione della frazione aromatica;
- la sua concentrazione;
- il frazionamento dei singoli componenti;
- la loro identificazione e quantificazione.

Le fasi di frazionamento, identificazione e quantificazione dei componenti volatili vengono comunemente realizzate tramite l'ausilio della gascromatografia ad elevata risoluzione (HRGC) accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS).

I metodi riportati in letteratura per il collezionamento dei composti volatili possono essere invece divisi in due gruppi, ovvero in tecniche con o senza step di arricchimento; queste ulti-

me, quali l'iniezione diretta e lo spazio di testa statico, non sono ormai più usate poiché, mentre per la prima sono richieste elevate temperature d'analisi, che favoriscono la formazione di prodotti di degradazione, per la seconda le concentrazioni dei componenti sono di solito troppo basse per poter ottenere un buon livello di sensibilità.

La più popolare tra le tecniche che prevedono lo step di arricchimento vi è l'estrazione dei componenti volatili attraverso lo *spazio di testa dinamico*: le molecole volatili, trascinate attraverso un flusso di gas inerte che viene fatto gorgogliare all'interno del campione, sono intrappolate su di un idoneo materiale adsorbente e vengono quindi desorbite attraverso eluizione con un solvente e riscaldamento, per poi essere analizzate in gascromatografia (Figura 5).

Questa tecnica è in grado di dare risultati molto buoni anche se sono molte le variabili da controllare (il flusso di gas usato per la fase di strippaggio degli analiti, la quantità e la temperatura del campione, le caratteristiche chimico-fisiche del materiale adsorbente, la lunghezza ed il diametro della trappola, le condizioni di desorbimento degli analiti e di eliminazione del solvente).

In alternativa alla metodica dello spazio di testa dinamico, è attualmente sempre più utiliz-

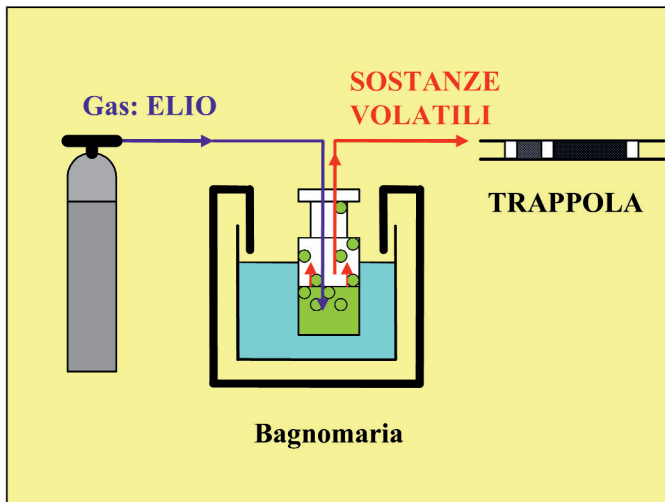


Figura 5

zata una tecnica di preconcentrazione degli analiti volatili denominata *microestrazione in fase solida SPME* (Solid-Phase Micro Extraction). L'SPME è una tecnica rapida, sensibile e che non richiede l'uso di solventi; negli anni '90 è stata sviluppata e testata per l'analisi degli inquinanti nelle acque ed è stata in seguito applicata alla determinazione dell'aroma degli alimenti. Sono sempre più numerose le pubblicazioni riguardanti l'analisi dei componenti volatili dell'olio vergine di oliva realizzate con questa tecnica (Vichi *et al.*, 2003a; Vichi *et al.*, 2003b).

Essa utilizza un supporto simile ad una siringa, avente all'estremità un ago d'acciaio nel cui interno è alloggiata una fibra in silice retrattile e rivestita con un sottilissimo film di materiale adsorbente, che viene esposta per un tempo prestabilito nello spazio di testa del campione (Figura 6).

La fibra è in grado di ritenere le molecole volatili, e la quantità di ogni analita estratto dipende dal coefficiente di ripartizione dello stesso tra la matrice del campione e la fase adsorbente.



Schematizzando, le fasi di svolgimento di questa tecnica sono le seguenti (Figura 7)

- Esposizione della fibra nello spazio di testa del campione (in condizioni standardizzate di: tipo di fase di rivestimento della fibra, quantità, temperatura ed agitazione dell'olio, volume dello spazio di testa, tempo di esposizione della fibra);

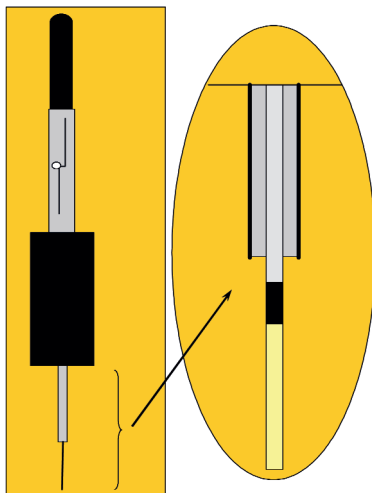


Figura 6

- ritrazione della fibra all'interno dell'ago della siringa;
- inserimento della fibra nell'iniettore riscaldato del gascromatografo, con desorbimento termico degli analiti;
- analisi in GC-MS dei componenti volatili desorbiti.

L'applicazione delle tecniche di analisi dei componenti volatili presenti nello spazio di testa dell'olio vergine di oliva ha permesso lo studio e l'identificazione di un elevato numero di molecole che contribuiscono alla formazione del suo aroma. Attraverso queste metodiche è stato possibile correlare la composizione dello spazio di testa con determinati attributi sensoriali, così come è stata messa in relazione la presenza di alcuni composti volatili con la rilevazione dei principali difetti quali il *riscaldamento*, l'*avvinato*, il *rancido*, la *muffa* ed il *verme*.

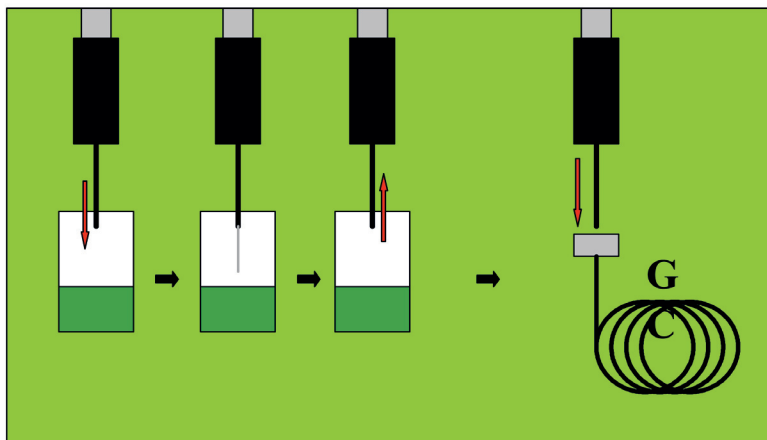


Figura 7

A titolo esemplificativo di quanto detto in precedenza è utile osservare i tracciati cromatografici riportati in Figura 8; il confronto tra i profili in composti volatili, ottenuti tramite la tecnica SPME/GC-MS, di un olio vergine di oliva (traccia verde) e di un olio di girasole (traccia nera), mette in luce alcune evidenze interessanti: le molecole volatili comuni allo spazio di testa dei due oli sono quelle che prendono origine da fenomeni di autossidazione della matrice lipidica, che tendono ad aumentare durante la conservazione, portando ad uno scadimento del profilo organolettico (*trans*-2-eptenale, 2-pentilfurano, *trans*-2-ottenale, nonanale, *trans*-2-decenale). E' evidente come i composti responsabili delle note aromatiche positive dell'olio vergine di oliva, originatisi in seguito all'azione degli enzimi della via della lipossigenasi (*trans*-2-esenale, *trans*-2-esen-1-olo, 1-esanolo, *cis*-3-esenilacetato, esilacetato), non siano presenti nell'olio di girasole; appare inoltre particolarmente abbondante il picco corrispondente alla *trans*-2-esenale, molecola in grado di conferire all'olio vergine di oliva sentori gradevoli di freschezza, descritti dagli assaggiatori come note di verde, foglia, erba.

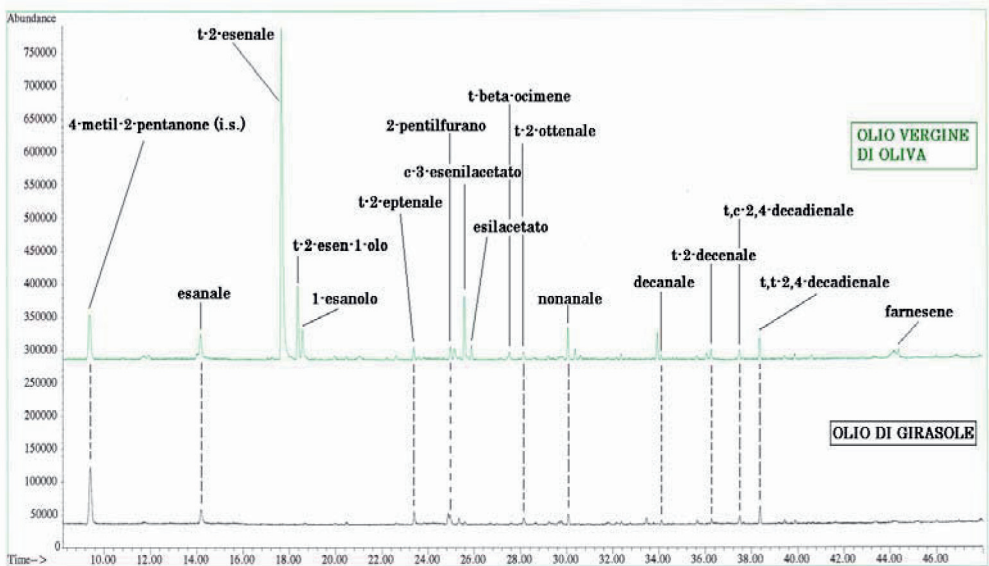


Figura 8



"Nell'oliveto: la raccolta delle olive"

# COMPONENTI FENOLICI DEGLI OLI EXTRAVERGINI DI OLIVA: STRUTTURA CHIMICA, RUOLO E COMPORTAMENTO AL GUSTO

di Tullia Gallina Toschi e Alessandra Bendini

Quando si parla di componenti fenolici dell'olio extra-vergine di oliva ci si riferisce ad una classe di sostanze, spesso impropriamente nominate anche "polifenoli", caratterizzate da almeno un singolo anello fenolico, sostituito con altri gruppi funzionali o con altri gruppi ossidrilici.

Per comprendere il comportamento dei fenoli dell'olio ed, in particolare, gli aspetti di maggior rilievo tecnologico, nutrizionale e sensoriale, è necessario, ancora prima di effettuarne una classificazione, soffermarsi sugli aspetti di tipo chimico e strutturale della struttura monomeric.

Il fenolo (p.f. 39 °C e p.e 182 °C), noto un tempo con il nome di acido fenico, è un idrocarburo derivato dal benzene per ossidazione, che, in forma cristallina, è incolore o leggermente rosato, deliquescente, irritante e corrosivo. Il fenolo, a differenza degli alcoli alifatici, è debolmente acido poiché, una volta dissociato, delocalizza la carica positiva sull'anello benzenico. Lo schema successivo mostra come la base coniugata che si forma, ossia l'anione fenato, sia stabilizzato da sei forme risonanti di cui una con carica negativa sull'ossigeno e le altre, con un contenuto energetico superiore, con carica negativa su ciascun atomo di carbonio.

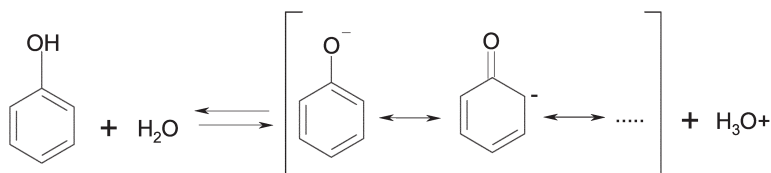


Fig. 1: Formule di risonanza dell'anione fenato.

Il fenolo è moderatamente solubile in acqua, ma alcuni fenoli sostituiti, come il timolo (fig. 2), non lo sono, perché i sostituenti alifatici, attraverso un effetto elettronrepulsore, destabilizzano la base coniugata ed aumentano la lipofilia della molecola.

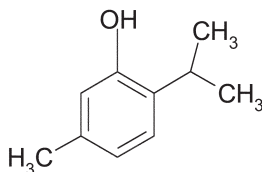


Fig. 2: Struttura chimica del timolo.

Se invece il fenolo è sostituito, in particolare nelle posizioni orto e para, con gruppi elettronattrattori, la sua base coniugata è ancora più stabile, per cui sono maggiori la sua acidità e la sua solubilità in acqua. Il punto di fusione del fenolo aumenta se viene introdotto un secondo ossidrile in posizione meta (resorcina, fig.3) perché quest'ultimo può formare, così come il primo, legami idrogeno intermolecolari. La presenza del secondo ossidrile in meta rende, poi, la resorcina molto solubile in acqua, mentre il fenolo, sempre per una minore possibilità di interazione con l'acqua, è soltanto solubile.

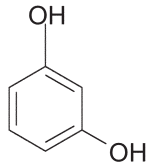


Fig. 3: Struttura chimica della resorcina.

La volatilità è una caratteristica dei fenoli che possiedono un unico anello ed un unico ossidrilico, in particolare quando sostituiti nelle posizioni orto e para con gruppi alchilici, metossilici o aldeidici (fig.4). Tali molecole, come l'eugenolo, il timolo, il carvacolo ed il creosolo, sono, infatti, importanti costituenti di alcuni oli essenziali, ovvero i liquidi oleosi, volatili, insolubili in acqua, solubili in alcol ed etere, che si ottengono per distillazione di parti di piante.

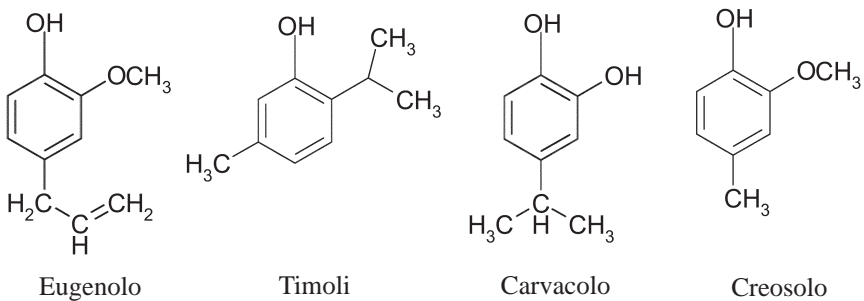


Fig. 4: Strutture chimiche dei fenoli semplici costituenti di oli essenziali.

Caratteristici dei fenoli monociclici contenuti negli oli essenziali sono l'odore e, talora, il sapore pungente, l'azione irritante ed antisettica (lo stesso fenolo veniva utilizzato come disinfettante) e l'effetto eupeptico, ossia di aumento della secrezione acida gastrica, che si realizza per stimolazione delle papille gustative.

L'azione antiossidante dei fenoli trova spiegazione nella possibilità di delocalizzazione della carica dovuta alla contemporanea presenza dell'ossidrilico e dell'anello aromatico. Analogamente a quanto visto per la delocalizzazione della carica negativa nell'equilibrio di dissociazione acida, le proprietà riducenti dei fenoli sono in parte dovute alla delocalizzazione dell'elettrone spaiato (fig. 5).

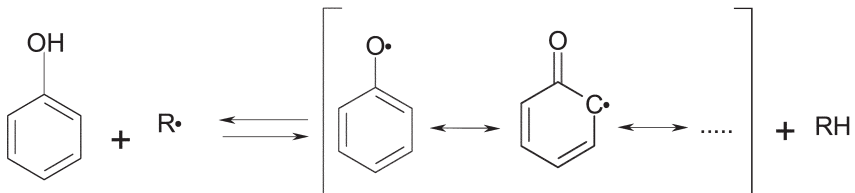


Fig. 5: Delocalizzazione dell'elettrone spaiato in una struttura fenolica.

La descrizione strutturale e le qualità dei fenoli monociclici, che sono le strutture fenoliche più semplici, possono essere utili per comprendere come la struttura di base, la possibilità di delocalizzazione di carica e la minore o maggiore polarità siano in grado di far prevalere speci-

fità chimiche, attività farmacologiche o attributi sensoriali, che appartengono, comunque, in modo del tutto peculiare, a questa classe di sostanze.

Un classificazione delle sostanze fenoliche può essere fatta tenendo conto delle diverse caratteristiche strutturali, ossia della presenza di specifici gruppi funzionali e del peso molecolare, dipendente, a sua volta, dal numero di anelli e di ramificazioni lineari presenti o, nel caso di una molecola complessa costituita dalla sequenza di più unità monomeriche, dal suo grado di polimerizzazione. In figura 6 viene riportato uno schema utile per la classificazione delle sostanze fenoliche con alcuni esempi di classi fenoliche.

Peso molecolare	Struttura	Classe fenolica
Basso	$C_6-C_1$	Acidi idrossibenzoici
	$C_6-C_3$	Acidi idrossicinnamici
Intermedio	$C_6-C_3-C_6$	Flavonoidi
	Complessa	Lignani
	$(C_6-C_1)_n$	Tannini idrolizzabili
Alto	$(C_6-C_3-C_6)_n$	Tannini condensati
	Complessa	Secoiridoidi

Fig. 6: Classificazione generale delle sostanze fenoliche.

In merito ai fenoli dell'olio di oliva, dei quali sono particolarmente ricchi gli oli vergini ed extravergini (che non hanno subito il processo di raffinazione), essi possono essere classificati in semplici e complessi ed essere, a loro volta, suddivisi in diverse classi, a seconda dei gruppi funzionali presenti. Tra i fenoli semplici presenti devono essere ricordati gli alcoli fenolici o fenilettil alcoli ( $C_6-C_2$ ), tra i quali i principali sono il tirosolo e l'idrossitirosolo (Fig.7). Questi composti sono sempre presenti in quantità rilevante negli oli di oliva, poiché sono parte della via biosintetica e si generano anche per idrolisi dei principali fenoli complessi, noti con il nome di secoiridoidi (oleuropeina e ligstroside aglicone).

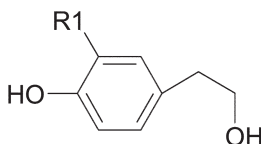


Fig. 7: Fenoli semplici: classe dei fenilettil alcoli.

R1=H, tirosolo, 4-idrossi-fenil-etilalcol (4-HPEA)

R1=OH, idrossitirosolo, 3,4-diidrossi-fenil-etilalcol (3,4-DHPEA)

L'idrossitirosolo, per la presenza di un gruppo idrossi addizionale in posizione orto, possiede una spiccata attività antiossidante, verificata anche *ex vivo*. È dimostrato che, nell'uomo, esso viene assorbito ed escreto nelle urine nella forma di glucuronide coniugato oppure nelle forme metabolizzate di acido omovanillico (acido 4-idrossi-3-metossifenil-acetico) o di alcol omovanillico (4-idrossi-3-metossi feniletanolo) (Visioli et al., 2000; Caruso et al., 2001); studi successivi hanno evidenziato la presenza di ulteriori metaboliti nel ratto.

Altri fenoli semplici presenti nell'olio vergine di oliva sono i cosiddetti acidi fenolici, ossia i derivati dell'acido benzoico (fig. 8), dell'acido cinnamico (fig. 9) e dell'acido fenil acetico (fig. 10).

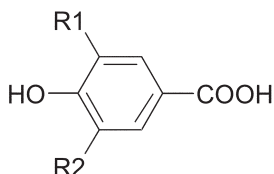


Fig. 8: Fenoli semplici: classe degli acidi fenolici, derivati dell'acido benzoico.

R1=R2=H, acido 4-idrossi-benzoico

R1=H, R2=OH, acido 3,4-diidrossi-benzoico (acido protocatechico)

R1=R2=OH, acido 3,4,5-triidrossi-benzoico (acido gallico)

R1=H, R2=OCH<sub>3</sub>, acido 4-idrossi, 3-metossi-benzoico (acido vanillico)

R1=OCH<sub>3</sub>, R2=OCH<sub>3</sub> acido 4-idrossi, 3,5-dimetossi-benzoico (acido siringico)

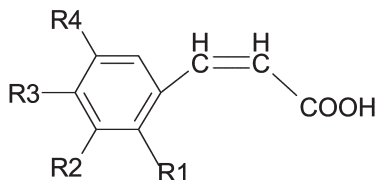


Fig. 9: Fenoli semplici: classe degli acidi fenolici, derivati dell'acido cinnamico.

R1=OH, R2=R3=R4=H, acido 2-idrossi-cinnamico (acido *o*-cumarico)

R3=OH, R1=R2=R4=H, acido 4-idrossi-cinnamico (acido *p*-cumarico)

R1=H, R2=R3=OH, R4=H acido 3,4-didrossi-cinnamico (acido caffeico)

R1=R4=H, R2=OCH<sub>3</sub>, R3=OH, acido 4-idrossi-3-metossi-cinnamico (acido ferulico)

R1=H, R2=R4=OCH<sub>3</sub>, R3=OH acido 4-idrossi-3,5-dimetossi-cinnamico (acido sinapico)

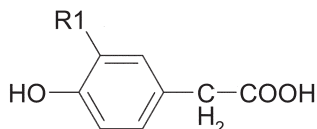


Fig. 10: Fenoli semplici: classe degli acidi fenolici, derivati dell'acido fenil-acetico.

R1=H, acido 4-idrossi-fenilacetico

R1=OCH<sub>3</sub>, acido 4-idrossi-3-metossi-fenilacetico (acido omovanillico)

Questi fenoli semplici, legati ad altri composti non fenolici ma fortemente correlati (fig.11), costituiscono quelle strutture complesse, presenti nell'oliva, nell'olio vergine e nelle sue acque di vegetazione, dette secoiridoidi.

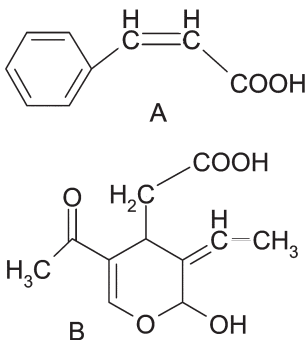


Fig. 11: Composti non fenolici ma fortemente correlati.

A - acido cinnamico

B – acido elenolico

Tra i principali secoiridoidi vi sono l'oleuropeina (fig. 12), presente nell'olio, in forma libera o agliconica, e nelle olive e nelle acque di vegetazione, in forma più idrosolubile di glucoside, ed il ligstroside, che differisce da quest'ultima in quanto presenta il tirosolo invece che l'idrossitirosolo esterificato con l'acido elenolico.

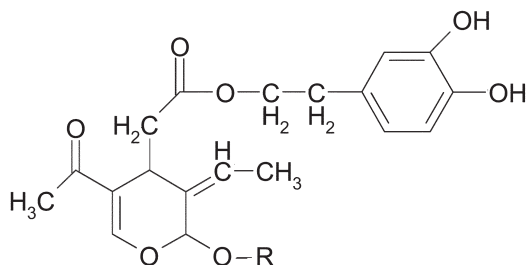


Fig. 12: Struttura dell'oleuropeina (estere dell'acido elenolico legato all'idrossitirosolo).

Come già detto in precedenza, gli oli vergini di oliva sono ricchi in "polifenoli" che conferiscono loro, oltre ad una maggiore resistenza all'ossidazione (in virtù della sovraccitata attività antiossidante), peculiari attributi positivi percepibili al gusto, quali l'amaro ed il piccante.

La nota di amaro è dovuta all'interazione fra le molecole polari a struttura fenolica e la porzione lipidica della membrana delle papille gustative, mentre quella riconducibile al piccante è causata da una stimolazione-infiammazione delle terminazioni del nervo trigemino, assimilabile alla sensazione scatenata dal peperoncino a contatto con la lingua. L'intensità dell'amaro e del piccante, di un olio vergine di oliva è stata messa in relazione con la presenza dei composti fenolici derivanti dall'idrolisi dell'oleuropeina: questi composti, che sono parzialmente solubili nei lipidi, passano dalle drupe all'olio durante il processo di estrazione, in seguito all'azione di due tipologie di enzimi: le glicosidasi e le esterasi.



Gli enzimi glicosidasi agiscono liberando le molecole di zucchero, principalmente glucosio, che si trovano legate alle molecole fenoliche, le quali risulteranno di conseguenza in forma agliconica e per questo maggiormente solubili nell'olio; nello specifico, questi enzimi agiscono sull'oleuropeina e sui lignostrosidi trasformandoli in oleuropeina aglicone e lignostrosidi aglicone, rispettivamente.

L'attività delle esterasi consiste invece nella rottura di legami esterei presenti nelle molecole di oleuropeina e lignostrosidi, con liberazione di strutture fenoliche più semplici, quali l'acido ellagnico e gli alcoli fenilietilici idrossitirosolo e tirosolo, rispettivamente. Anche la formazione della deacetossioleuropeina aglicone dall'oleuropeina e della deacetossilignostrosidi aglicone dai lignostrosidi potrebbe essere catalizzata da enzimi esterasici.

Recentemente, alcuni ricercatori (Gutiérrez-Rosales *et al.*, 2003; Andrewes *et al.*, 2003) hanno indagato sulla correlazione esistente tra composti fenolici e proprietà sensoriali dell'olio vergine di oliva; dai lavori pubblicati è stato evidenziato come l'intensità di amaro, percepita dagli assaggiatori, possa essere strettamente dipendente dalle concentrazioni di oleuropeina aglicone, deacetossioleuropeina aglicone e deacetossilignostrosidi aglicone; l'attributo di piccante sarebbe, invece, ricollegabile soprattutto alla struttura della deacetossilignostrosidi aglicone.

Nell'ottica di questi risultati, appare quindi sempre più importante lo studio dei singoli componenti della frazione fenolica e di come la loro presenza dipenda da variabili agronomiche, (cultivar, grado di maturazione, ambiente pedoclimatico, pratiche agronomiche), tecnologiche (tipologia di impianto utilizzato per l'estrazione dell'olio dalle drupe) e di conservazione (stoccaggio delle olive, stoccaggio dell'olio).

# COMPONENTI FENOLICI DEGLI OLI EXTRAVERGINI DI OLIVA: CARATTERIZZAZIONE ED ATTIVITÀ ANTIOSSIDANTE

*di Lorenzo Cerretani e Alegria Carrasco-Pancorbo*

## Metodi per l'analisi dei composti a struttura fenolica

Canzoneri è stato il primo ricercatore ad aver osservato, nel 1906, la presenza di composti fenolici nell'olio vergine di oliva. Successivamente, i primi studi mirati alla determinazione quali/quantitativa di questi composti sono stati effettuati da Cantarelli e Montedoro negli anni '60. Ad oggi non esiste ancora una metodica ufficiale per la determinazione di questi composti in quanto questo parametro non è utilizzato per la classificazione degli oli di oliva, anche se in numerosi disciplinari relativi alla produzione degli oli a denominazione di origine protetta (DOP) sono riportati i valori minimi relativi al loro contenuto. Il problema sta nel fatto che, sul totale delle 35 DOP riconosciute in Italia, ben 16 riportano un contenuto minimo di composti fenolici, ma soltanto 1 indica il metodo da utilizzare per la determinazione. Infatti, molto spesso, per le determinazioni di routine vengono impiegati metodi rapidi fondati su misure spettrofotometriche che si basano sulla reazione di alcuni composti con i gruppi funzionali dei fenoli. Tuttavia questi ultimi metodi presentano molti limiti, legati principalmente alla mancanza di selettività delle reazioni, e quindi all'influenza di interferenti. Per contro, negli ultimi anni sono stati sviluppati differenti metodi basati su tecniche ad alta risoluzione, recensiti in un recente articolo (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2005) sono stati: i primi metodi sviluppati utilizzavano la cromatografia gassosa (nell'articolo menzionato ne sono stati recensiti 10), mentre, successivamente, la tecnica analitica che si è mostrata più adatta a questo tipo di determinazione ha previsto l'utilizzo della cromatografia liquida ad alte prestazioni (47 metodi recensiti); solo negli ultimi anni è stata applicata l'elettroforesi capillare per l'analisi dei composti fenolici (5 metodi recensiti).

## Fattori che influenzano il contenuto in composti a struttura fenolica nell'olio di oliva

Il contenuto in composti fenolici nell'olio di oliva è influenzato da diversi fattori che sono condizionati da molteplici variabili, e che possono essere raccolti in tre gruppi: fattori agronomici, tecnologici e di conservazione.

### *I fattori agronomici*

Tra i fattori agronomici rientrano diverse variabili che condizionano il contenuto in composti fenolici negli oli di oliva: la cultivar, il sistema di allevamento, lo stato sanitario e l'epoca di raccolta. Numerosi studi hanno dimostrato che il profilo fenolico qualitativo dipende dalla cultivar di olive. Partendo da questo presupposto, alcuni ricercatori spagnoli (Brenes *et al.*, 2002) hanno cercato di individuare quali composti fenolici potessero essere impiegati come marker varietali, ed in particolare hanno indicato nei composti appartenenti alla famiglia dei lignani quelli più adatti a discriminare le varietà spagnole; con questa finalità Brenes *et al.* (2002) hanno messo a punto un metodo analitico basato sul calcolo finale del rapporto tra uno standard interno ed il contenuto in (+)-1-acetossipinoresinolo, delimitando l'intervallo del rapporto in grado di permettere la discriminazione tra cinque cultivar spagnole (Tabella 1).

In un recente lavoro (Bonoli *et al.*, 2004) è stato dimostrato come alcune varietà fossero caratterizzate da un alto contenuto in composti fenolici, come la deacetossioleuropeina aglicone.

**Tabella 1.** Utilizzo dei lignani come marker varietali (Brenes *et al.*, 2002)

Varietà	(+)-1-acetossipinoresinolo <sup>1</sup>	(+)-pinoresinolo <sup>1</sup>	S.I./ (+)-1-acetossipinoresinolo <sup>2</sup>
Arbequina	65,6	37,1	0,7
Hojiblanca	50,1	22,9	1,0
Empeltre	94,2	21,4	0,5
Cornicabra	10,2	41,0	4,3
Picual	1,9	43,0	22,6

<sup>1</sup>Concentrazione (mg/kg) dei lignani (+)-1-acetossipinoresinolo e (+)-pinoresinolo nelle diverse varietà di oli vergini di oliva

<sup>2</sup>Il rapporto tra l'area dello standard interno (S.I.) di acido siringico e quella (+)-1-acetossipinoresinolo calcolati utilizzando la rivelazione tramite fluorimetria.

Anche la forma di allevamento gioca un ruolo importante nel contenuto in composti fenolici in particolar modo dal punto di vista quantitativo, in quanto tali composti sono dei metaboliti secondari del ciclo di accrescimento della pianta. Come tali, i composti fenolici sono prodotti in situazioni di stress della pianta, mentre la loro produzione diminuisce in condizioni di allevamento moderno che prevede l'utilizzo dell'irrigazione (D'Andria *et al.*, 1996). In figura 1 sono riportati i risultati sperimentali di un lavoro di D'Andria *et al.* (1996), da cui si evince come l'aumento dell'acqua somministrata alle piante determini una progressiva diminuzione del contenuto in composti fenolici nel frutto.

Lo stato sanitario della pianta può determinare ugualmente condizioni di stress con conseguente maggiore o minore produzione di composti fenolici. Un attacco di patogeni può, infatti, portare ad un aumento della biosintesi di composti fenolici nella drupa determinandone un contenuto maggiore nei relativi oli.

Infine, l'epoca di raccolta delle olive svolge un ruolo molto importante. Sono numerosi i lavori sperimentali condotti con l'obiettivo di studiare questo fattore (Beltran *et al.*, 2005; Bonoli

*et al.*, 2004; Bouaziz *et al.*, 2004; Caponio *et al.*, 2001; Cerretani *et al.*, 2004; Rotondi *et al.*, 2004; Motilva *et al.*, 2000). In generale, è stato dimostrato come ci sia la tendenza ad una diminuzione dei composti fenolici con il progredire dell'epoca di maturazione, anche se l'andamento non è sempre decrescente ed il comportamento non è seguito da tutti i composti fenolici. Infatti, come dimostrato da Bonoli *et al.* (2004) e come riportato in figura 2, i fenoli semplici (idrossitirosolo, tirosolo ed acido vanillico) mostrano, durante la

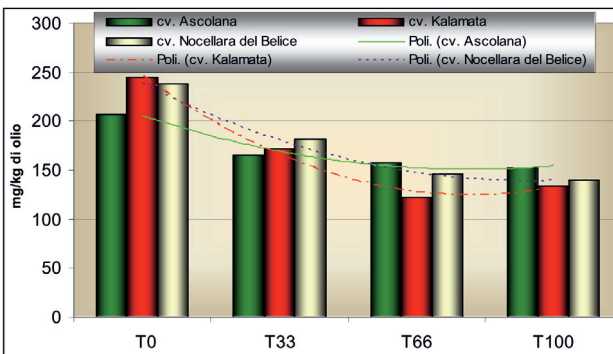


Figura 1. Contenuto in composti fenolici (espressi come mg di acido caffeico/kg di olio) nell'olio prodotto dai frutti dell'olivo (di tre differenti cultivar) sottoposti a diversi regimi irrigui. T0, controllo non irriguo; T33, tesi irrigata con il 33% dell' Etc (evapotraspirazione massima); T66, tesi irrigata con il 66% dell'Etc; T100, tesi irrigata con il 100% dell'Etc. (Elaborazioni su dati D'Andria *et al.*, 1996)

la maturazione della drupa, una tendenza all'aumento, perché tali composti derivano dai secoiridoidi e la loro presenza è strettamente dipendente dal contenuto in enzimi e dal loro grado di attività durante le fasi della trasformazione. Invece, per quanto riguarda la classe dei lignani ((+)-1-acetossipinoresinolo e (+)-pinoresinolo), è evidente (figura 2) come il loro contenuto sia costante alle diverse epoche di raccolta. Relativamente alla classe dei secoiridoidi, la più abbondante nelle olive e nell'olio, si è evidenziata una tendenza alla diminuzione con il progredire della maturazione (figura 2). Tuttavia, un altro lavoro (Cerretani *et al.*, 2004), relativo ad altre cultivar, mostra un andamento differente per il contenuto di fenoli durante la matu-

razione delle drupe, con un calo iniziale seguito da un aumento e da un successivo andamento decrescente. Ciò indica come anche il fattore varietale incida molto sul contenuto fenolico durante la maturazione delle olive.

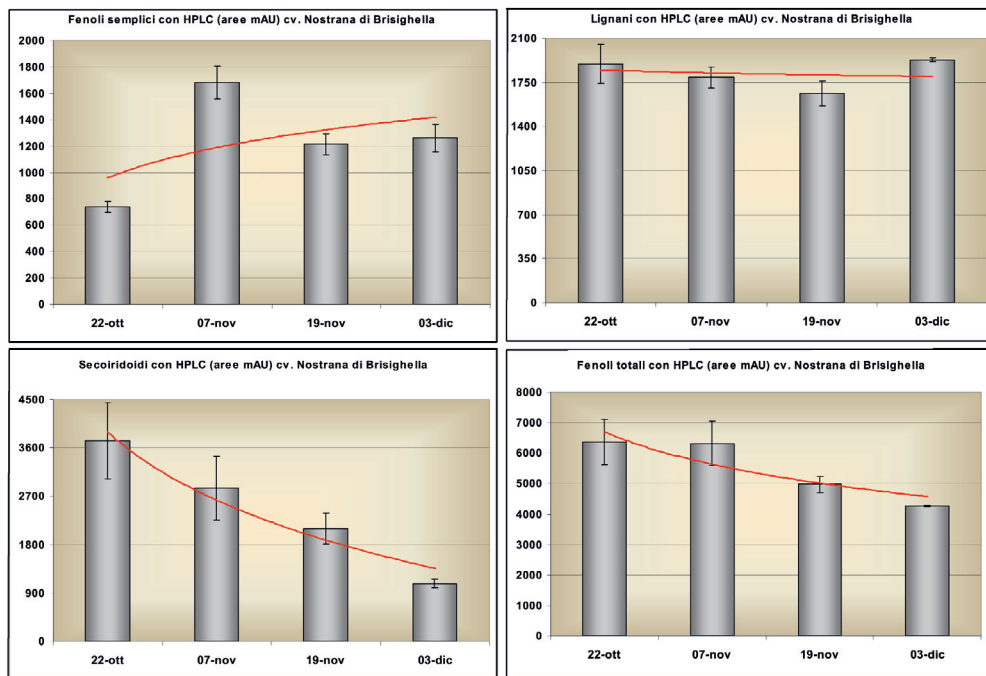


Figura 2. Contenuto in composti fenolici (espressi come aree in mAU) nell'olio prodotto da olive raccolte a quattro differenti epoche di maturazione (22 ottobre, 7 novembre, 19 novembre e 3 dicembre 2003) raggruppati nelle differenti classi chimiche di appartenenza (Elaborazioni su dati Bonoli et al., 2004). Fenoli semplici: idrossitirosolo, tirosolo, acido vanillico; secoiridoidi: deacetossioleuropeina aglicone, oleuropeina aglicone, ligstroside aglicone; lignani: (+)-1-acetossipinoresinolo, (+)-pinoresinolo.

### I fattori tecnologici

I fattori tecnologici che possono influenzare il contenuto in composti fenolici dell'olio sono legati soprattutto alle operazioni di frangitura, di gramolatura, di separazione dell'olio ed infine di filtrazione. L'effetto di frangitura, gramolatura e separazione delle diverse fasi è stato ampiamente illustrato nel capitolo 2. Per quanto riguarda l'effetto esercitato dalla filtrazione sulla frazione fenolica sono stati effettuati diversi lavori sperimentali che hanno valutato l'effetto della "velatura" sulla stabilità ossidativa degli oli di oliva. In particolare, nel lavoro più recente (Tsimidou *et al.*, 2005) è stata osservata tale variazione per sei oli extravergini di oliva prodotti in Grecia.

Come è evidente dai dati della tabella 2, la filtrazione (in questa sperimentazione effettuata -tramite cellulosa) non ha determinato una variazione del numero di perossido, fatta eccezione per uno dei sei campioni oggetto della sperimentazione. È evidente, invece, come per tutti i campioni sia stata rilevata una diminuzione del contenuto in composti fenolici, a cui ha corrisposto un abbassamento della stabilità ossidativa determinata mediante Rancimat. Queste evidenze sono spiegabili considerando la presenza di acqua nell'olio non filtrato, in grado di solubilizzare i composti fenolici, che mostrano una maggiore affinità con questa fase a seguito della loro idrofilicità. Sono state fatte alcune considerazioni per spiegare l'alta stabilità dell'olio d'oliva torbido (ottenuto con impianto Baglioni), al contrario di quello velato. Come già sug-

**Tabella 2.** Variazione della stabilità ossidativa per oli vergini di oliva "velati" dopo filtrazione (Tsimidou *et al.*, 2005)

Campione	Numero di perossido (meq O <sub>2</sub> /kg di olio)	Stabilità Rancimat (h, 120°C)	Contenuto in fenoli totali (mg di acido caffeico/kg di olio)
1	8,8	n.d. <sup>1</sup>	178
1*	8,8	n.d. <sup>1</sup>	148
2	10,3	9,0	190
2*	10,3	8,0	171
3	10,9	9,3	166
3*	10,9	8,8	167
4	7,3	12,9	245
4*	7,3	12,1	199
5	13,8	12,5	418
5*	13,9	6,9	328
6	14,1	12,1	449
6*	18,1	8,0	210

<sup>1</sup>Non determinato.

\* Stesso olio, dopo filtrazione.

gerito da Lercker *et al.* (1994), il materiale sospeso negli oli "torbidi" contiene composti chimici che agiscono da antiossidanti e, quindi, l'assenza di filtrazione rappresenta un fattore positivo per estendere la shelf-life dell'olio. Ambrosone e suoi collaboratori (2002) hanno dimostrato come in un'emulsione acqua in olio, preparata utilizzando acqua al 3%, si abbia un positivo effetto antiossidante. Sicuramente, la perdita di una parte consistente di fenoli durante la precipitazione o la filtrazione è correlata alla riduzione della stabilità ossidativa. Alcuni composti fenolici possono agire come inibitori degli enzimi ossidativi e migliorare (in una via indiretta) l'attività antiossidante totale, sebbene le condizioni sussistenti nell'olio velato (attività dell'acqua ~0,7) favoriscano le reazioni enzimatiche.

### La conservazione

Durante la conservazione l'olio di oliva subisce diverse modificazioni indotte principalmente da processi di tipo ossidativo ed enzimatico. La degradazione ossidativa determina il "sacrificio" dei composti fenolici nei confronti dei radicali liberi, determinando una variazione delle caratteristiche nutrizionali e sensoriali degli oli di oliva. L'intervento dei vari composti fenolici presenti nell'olio in questi processi non è omogeneo: infatti, ogni composto mostra un diverso potere antiossidante e, come è stato dimostrato in un recente lavoro (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2005), l'idrossitirosole esercita il più alto potere antiossidante, seguito a distanza da deacetossioleuropeina aglicone e oleuropeina aglicone (tabella 3). Gli altri composti hanno mostrato una bassa (in alcuni casi nulla) attività antiradicalica. Questa ultima evidenza è spiegabile in considerazione della diversa struttura dei vari composti, poiché tutti e tre i composti sopra menzionati hanno due ossidrili in posizione *orto*, che conferiscono una maggiore attività antiossidante.

Tuttavia, è importante considerare l'olio di oliva come un sistema in continuo cambiamento durante la conservazione, a causa di fattori di diversa natura, quali processi ossidativi ed enzimatici. Durante questi cambiamenti si ha una trasformazione dei composti fenolici: ad esempio, l'idrossitirosole è rigenerato per idrolisi dell'oleuropeina o della deacetossioleuropeina aglicone, che fungono da "serbatoio". Questo effetto appare evidente in figura 3, in cui è riportata la sovrapposizione dei profili fenolici di due oli, il primo appena prodotto ed il secondo conservato per 12 mesi a temperatura ambiente. Dopo 12 mesi i composti fenolici complessi (SID), che inizialmente erano i più presenti, risultano molto ridotti e sono aumentati i composti più semplici tra cui l'idrossitirosole.

Appare dunque difficile fare previsioni sulla conservabilità dell'olio di oliva tenendo conto della sua composizione fenolica al tempo zero, senza poter conoscere quella che sarà la sua evo-

**Tabella 3.** Valori di ARP\* determinati mediante test del DPPH per i composti fenolici isolati e misurati a due diverse concentrazioni (218 e 50 ppm) e relativi ordini di classificazione in termini di potere antiradicalico (Carrasco-Pancorbo *et al.*, 2005).

Composto	ARP* 218 ppm	Classifica	ARP* 50 ppm	Classifica
Idrossitirosolo	26.23 ± 0.56	<b>1</b>	5.03 ± 0.10	<b>1</b>
Tirosolo	0.76 ± 0.05	<b>6</b>	0.18 ± 0.01	<b>8</b>
Acido elenolico	0.69 ± 0.04	<b>7</b>	0.29 ± 0.01	<b>7</b>
Deacetossioleuropeina aglicone	7.61 ± 0.29	<b>2</b>	2.42 ± 0.14	<b>2</b>
(+)-Pinoresinolo	1.35 ± 0.08	<b>4</b>	1.08 ± 0.03	<b>4</b>
(+)-1-Acetossipinoresinolo	0.60 ± 0.03	<b>8</b>	0.30 ± 0.01	<b>6</b>
Oleuropeina aglicone	6.11 ± 0.12	<b>3</b>	1.54 ± 0.03	<b>3</b>
Ligstroside aglicone	0.79 ± 0.04	<b>5</b>	0.38 ± 0.03	<b>5</b>

\* ARP: potere antiradicalico (in  $\mu\text{mol/g}$ ).

luzione, condizionata da variabili non sempre facilmente controllabili e valutabili. In conclusione si può dire che un'indicazione del contenuto fenolico totale non fornisce informazione utile alla stima qualitativa di un olio di oliva in termini di conservabilità. Sicuramente risulta più utile riportare il valore di *o*-difenoli totali che rappresentano i composti più attivi nei processi ossidativi. Certamente una informazione più completa potrebbe essere fornita da una misura dell'attività antiossidante esplicita dai diversi composti fenolici.

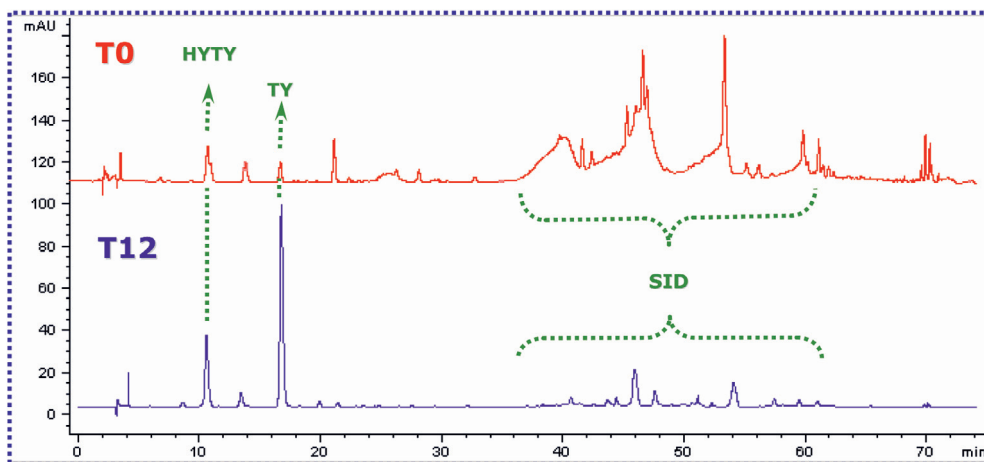


Figura 3. Profilo fenolico HPLC (rivelato a 280 nm) relativi ad un olio vergine di oliva subito dopo la produzione T0 e dopo un anno di conservazione a temperatura ambiente T12. Hyty, idrossitirosolo; Ty, tirosolo; SID, secoiridoidi.

# IL CONTROLLO DELLA QUALITÀ DEGLI OLI D'OLIVA

*di Giovanni Lercker*

## Introduzione

Le sostanze grasse alimentari, a livello mondiale, provengono per la maggior parte da un numero limitato di oleaginose (Tabella 1). L'olio da olive è una produzione di modesta rilevanza, sul panorama mondiale delle sostanze grasse, anche se prioritaria nei paesi che si affacciano sul Mediterraneo.

Tutte le sostanze grasse alimentari, come tali, sono costituite prevalentemente da triacilgliceroli (trigliceridi) e, in piccola misura, contengono una miriade di composti più o meno liposolubili. Questi ultimi, spesso, vanno a far parte dei lipidi in seguito a dissoluzione per contatto durante l'estrazione dalla oleaginosa, fonte del corrispondente approvvigionamento. Tali composti sono denominati "componenti minori" e costituiscono in prevalenza il cosiddetto "insaponificabile" di una sostanza grassa, particolarmente noto agli addetti ai lavori per le differenze di composizione che si possono riscontrare da sostanza grassa a sostanza grassa e che possono essere sfruttate per riconoscere l'identità della matrice dalla quale provengono.

I trigliceridi sono macro-componenti e la loro composizione fornisce preziose informazioni, come tale e/o attraverso la composizione degli acidi grassi ad essi associati, mentre i componenti minori sono esaminati a scopo diagnostico nella forma nativa e/o attraverso l'esame dei componenti dell'insaponificabile (Figura 1).

La combinazione delle composizioni dei macro-componenti e dei componenti minori consente di poter distinguere la natura delle varie sostanze grasse, anche in miscela fra di loro. Ciò è sicuramente vero nella determinazione di quantità di olio estraneo presenti nella miscela, quantità rilevabili che sono variabili da sostanza grassa a sostanza grassa e, talvolta, corrispondenti a presenze molto modeste.

## Gli oli da olive

La produzione di olio dalle olive è stata uno dei primi processi delle tecnologie alimentari testimoniata dalla storia, anche se oggi, per lo stesso scopo, sono disponibili attrezzature ben più valide rispetto a quelle del passato. Lo sviluppo degli impianti attualmente impiegati per la lavorazione delle olive ha avuto due percorsi alternativi: il primo ha seguito la tradizionale tecnologia di frangitura e spremitura della pasta ottenuta; il secondo –più recente– ha imboccato la strada delle nuove tecniche di separazione (centrifugazione, percolamento). I risultati sono da sempre ritenuti differenti in termini di qualità dell'olio, migliori per una parte dei produttori e peggiori per l'altra, in maniera variabile secondo i casi, lasciando intuire un sistematico giudizio di parte.

Il problema è che la qualità di un olio d'oliva dipende da numerosi parametri, la cui variabilità è poco nota anche agli operatori del settore. Infatti, se consideriamo la sola fase di gramolatura, (oggi ritenuta fondamentale nel condizionare le caratteristiche organolettiche e di conservazione del futuro olio) risulta evidente, da poco tempo, che la temperatura di lavorazione ed il tempo di contatto olio-pasta d'olive determinano la formazione di buona parte dell'aroma dell'olio, ma incidono anche sulla riduzione del contenuto di antiossidanti. D'altra parte, è questa fase che permette di ottenere più olio, quando è prolungata e condotta a più elevata temperatura. A questo risultato sono particolarmente sensibili i produttori di olive e gli operatori del frantoio.

La gramolatura è molto importante, ma anche la frangitura, che indirizza le scelte di gramolazione in modo determinante e le lega a condizioni di lavoro obbligate, assumendo un ruolo comprimario nel determinare la qualità finale dell'olio. Frangiture violente, come quella di un mulino a martelli, tendono a ridurre le dimensioni delle già piccole goccioline d'olio contenute nell'oliva, costringendo ad aumentare temperatura e tempo di gramolatura della pasta, per poter separare abbastanza olio nella fase successiva. Oltre a ciò, la scelta del momento ottimale della maturazione è spesso spostato in avanti nel tempo, in considerazione di una resa in olio apparentemente maggiore, anche se è ben noto che, con la "surmaturazione", si ha una diminuzione della quantità assoluta di olio ed un deciso scadimento qualitativo.

Un altro aspetto della qualità, non meno importante, è quello determinato dalle abitudini alimentari delle zone vocate alla produzione di oli d'oliva. Infatti, esistono numerose qualità di olio d'oliva legate alla differente valutazione che in quelle zone i consumatori fanno in funzione di ciò che essi sono abituati a consumare da secoli. Per questo è giusto parlare di una molteplicità di oli con buona qualità, anche se molto differenti. Tutto questo implica una definizione della qualità adattabile ai principali aspetti, alcuni dei quali -che la determinano- sono stati qui considerati.

Tuttavia, è corretto considerare che, indipendentemente dalle caratteristiche organolettiche (molto soggettive), un buon olio deve essere ottenuto con una buona pratica tecnologica, da olive sane, raccolte nel giusto periodo di maturazione e conservate nel modo migliore e per tempi brevissimi, prima della lavorazione.

Le buone pratiche di lavorazione, insieme all'ottimizzazione delle altre variabili citate, consentiranno una sufficiente resa in olio con una modesta acidità, un'esigua quantità di perossidi, una buona conservazione delle proprietà antiossidanti tale da acquisire un'adeguata stabilità. L'abilità di un frantoiano dovrà essere quella di adattare le attuali tecniche di lavorazione al tipo di cultivar di oliva ed alle caratteristiche della qualità delle olive al momento della lavorazione.

Per il controllo di una buona pratica di lavorazione e della qualità delle olive, sono da valutare

Tabella 1. Produzioni mondiali degli oli estratti dalle principali oleaginose.

Produzione in milioni di tonnellate dei nove maggiori oli vegetali.

	Produzione (milioni di tonnellate metriche)			
	<b>Totale</b>	<b>2001-2002</b>	<b>2002-2003</b>	<b>2003-2004</b>
<b>Olio di</b>				
Soia		92,38	94,47	100,29
Palma		28,85	30,65	31,83
Girasole		25,42	27,23	28,13
Colza		7,61	8,35	9,42
Cotone		12,68	11,73	12,57
Arachide		3,82	3,49	3,80
Cocco		4,88	4,33	4,81
Palmisti (palm kernel)		3,23	3,17	3,33
Oliva		3,12	3,16	3,50
		2,78	2,16	2,81

Da F. Gunstone, Inform, nov. 2003, vol 14, p. 668.

Tonnellate metriche = tonnellate (1000 Kg)



alcuni parametri: le caratteristiche organolettiche dell'olio, l'acidità, il contenuto e le caratteristiche dei digliceridi (oltre al rapporto acidità/digliceridi) e la stabilità all'ossidazione forzata. Questi parametri sono in grado di darci il quadro completo della situazione, attraverso la storia dell'olio, esaminando solo il prodotto finale (Schema 1).

Oltre agli aspetti della qualità dell'olio legati alla procedura di lavorazione delle olive, il settore produttivo soffre di due problemi che condizionano la tendenza produttiva. Il primo è relativo alla scarsa conoscenza, da parte della massa di consumatori, delle caratteristiche dei vari oli ottenuti dalla lavorazione delle olive. Il secondo è legato agli interessi economici coinvolti nella produzione di oli frodati.

## QUALITÀ INTRINSECA

CARATTERISTICHE ORGANOLETTICHE

QUALITÀ DELLA MATERIA PRIMA

QUALITÀ DELLE PRATICHE TECNOLOGICHE DI TRASFORMAZIONE

METODI D'ANALISI

ACIDITÀ

NUMERO DI PEROSSIDI

SOSTANZE ESTRANEE (idrocarburi alogenati, composti benzenici)

DIGLICERIDI (rapporti quali-quantitativi)

RESISTENZA ALL'OSSIDAZIONE FORZATA

### Schema 1

Per quanto riguarda il primo problema, è facile riscontrare che se sono pochi i consumatori in grado di distinguere, al momento dell'acquisto, fra oli d'oliva e oli extravergini di oliva e che ad influenzare la scelta sarà il prezzo più conveniente. In questo caso le aziende di produzione e di distribuzione di oli di miscela avranno la maggior parte del mercato. Inoltre, non è economicamente conveniente produrre oli vergini di qualità se gli introiti nella vendita risultano vicini a quelli di oli di scarsa qualità (come ad esempio gli oli lampanti, che sono da raffinare per renderli commestibili). Questo in conseguenza di prezzi all'ingrosso praticati non sufficienti a pagare i costi necessari ad una produzione di qualità.

Non vi sono molte possibilità per invertire la tendenza. La qualità, se convenientemente remunerata, sarà in crescita e per ottenere questo andamento è necessario educare il consumatore. L'educazione del consumatore passa attraverso diverse fasi: la più rapida, anche se molto costosa, è il messaggio televisivo, che può essere proposto dalle associazioni dei produttori, sulla distinzione delle categorie commerciali; la più efficace, a lungo termine, si basa su una capillare educazione alimentare nelle scuole, di ogni ordine e grado. Quest'ultima scelta, importante anche per tanti altri prodotti alimentari, oltre a normalizzare nel tempo la produzione di alimenti di qualità, costringerebbe le aziende ad un salto qualitativo per rimanere sul mercato facendo chiarezza laddove oggi troviamo messaggi non sempre corretti.

Non meno importante è l'incidenza dei molti tipi di frode nel settore dell'olio d'oliva che minano la fiducia del consumatore e generano una concorrenza sleale nei confronti dei produttori onesti. Inoltre, è bene ricordare che le frodi sono una minaccia per tutti gli operatori del settore, andando a colpire l'intero comparto dell'olio d'oliva, indipendentemente dalle zone d'origine e dai marchi.

Per combattere queste frodi, come per gli altri settori produttivi, s'impegnano molti fondi destinati alla ricerca di metodi d'indagine e molto denaro è speso dallo Stato per i laboratori di

controllo ufficiale. Per disincentivare chi froda non esiste che l'aumento della probabilità di essere scoperto, che si può ottenere solo con l'incremento del controllo. Tale scelta non è dispendiosa se il controllo si sposta nelle aziende di produzione e non viene effettuata nei punti di vendita al dettaglio. Naturalmente, anche le frodi cambiano nel tempo: per questo è necessario che venga finanziata la ricerca di metodi d'indagine più efficaci e moderni. Le disponibilità attuali di metodi d'analisi per svelare frodi nel settore degli oli d'oliva sono efficaci in più del 90 % dei casi di frodi già note (Schema 2).

## QUALITÀ IN RELAZIONE ALLE FRODI

RICERCA DI MISCELE FRAUDOLENTE  
RICERCA DI PRATICHE TECNOLOGICHE FRAUDOLENTE (esterificazione, deodorazione leggera, deacidificazione delicata)

METODI D'ANALISI  
DETERMINAZIONI DI COMPOSIZIONE (acidi grassi, componenti dell'insaponificabile, acidi grassi in posizione 2 della glicerina)  
RICERCA DI TRACCIANTI PARTICOLARI (steradieni, sostanze dimeriche, rapporti fra acidi liberi e digliceridi)

### Schema 2

Per completare il quadro della lotta alle frodi sono necessari ulteriori studi, soprattutto per prevenire le possibili frodi future, prima che siano causa di danni al settore. Si può affermare che queste disponibilità chimico-analitiche esistono e sono utilizzabili, per buona parte, anche a livello di metodi ufficiali, ma da sole non bastano. Infatti, se ad una frode accertata corrisponde una pena pecuniaria (spesso modesta rispetto ai guadagni già realizzati) allora il rischio potrebbe essere economicamente percorribile.

Marchio del produttore o del venditore, imbottigliamento in frantoio o in azienda di produzione e rintracciabilità della produzione sono ulteriori elementi che portano ad una disincentivazione delle frodi e andrebbero sicuramente favoriti.

## L'evoluzione dell'analitica strumentale

Nel settore delle sostanze grasse il controllo analitico si è sviluppato in un arco di tempo abbastanza ampio (Tabelle 2 e 3). L'esame di questo sviluppo consente di sottolineare un drastico cambiamento di metodi d'analisi dal 1950, dovuto all'impiego delle tecniche cromatografiche.

Fino alla fine degli anni '50 il controllo delle sostanze grasse, come accadeva per tanti altri settori alimentari, era svolto con l'aiuto di numerosi test o saggi, messi a punto per evidenziare caratteristiche diverse nelle matrici soggette a frodi. In particolare, gli oli d'oliva erano le matrici più seguite e la maggior parte dei saggi e delle determinazioni analitiche erano stati sviluppati proprio per controllare questo alimento. Molti erano i rapporti (o indici) fra i risultati di determinate analisi che erano stati individuati dagli analisti di quell'epoca, in modo da incrementare le possibilità di rivelare anche piccole miscele fraudolente.

La "chimica degli indici" ha regnato fino all'inizio degli anni settanta, quando la diffusione delle tecniche analitiche strumentali ha innescato il processo di rinnovo del controllo delle sostanze grasse. In particolare, nello sviluppo dei metodi analitici anti-frode è stata determinante la nuova disponibilità di strumenti in grado di essere impiegati da operatori non particolarmente esper-

ti degli aspetti teorici relativi alla corrispondente tecnica analitica. Tale facilità appariva per le apparecchiature gascromatografiche, a differenza di quanto era noto per tante altre attrezzature analitiche.

La gascromatografia forniva la possibilità di separare sostanze molto simili, sfruttando le piccole differenze ed offrendo un'elevata capacità diagnostica particolarmente sui sistemi complessi, quali quelli naturali come le sostanze grasse.

Le prime colonne impiegate per separare gli acidi grassi di una sostanza grassa erano le colonne "impaccate". Tali colonne erano molto efficaci, ma se paragonate alle attuali colonne di tipo "capillare" non offrivano che un decimo della potenza che la tecnica analitica avrebbe saputo sfruttare in seguito. In quel periodo furono messi a punto metodi analitici per l'analisi della composizione degli acidi grassi di una sostanza grassa, determinazione molto importante per evidenziare frodi anche se limitate a miscele con oli presenti in modesta quantità.

Inoltre, i ricercatori della Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e dei Grassi (SSOG) con le loro ricerche avviarono l'analisi di alcuni componenti "minori" degli oli, con enorme efficacia per il controllo delle frodi nel settore degli oli d'oliva. In seguito, sulla scia di questi lavori, anche altri ricercatori svilupparono tutte le determinazioni analitiche gascromatografiche che miravano alla determinazione di diversi componenti minori, attraverso tecniche gascromatografiche e tecniche cromatografiche combinate. Queste, costituite dall'accoppiamento, separato nelle fasi temporali (non "on-line"), di tecniche come la cromatografia su strato sottile (TLC) preparativa e la gas cromatografia, impiegata come tecnica analitica finale, risultavano di un'efficacia non comune.

Oltre alla TLC, alla gascromatografia era accoppiata anche la cromatografia liquida (LC) su colonna a percolazione, che forniva risultati per certi aspetti ancora migliori. Con questi mezzi innovativi, attraverso il copioso lavoro di ricerca che era svolto in quel periodo sulla caratterizzazione delle composizioni dei prodotti naturali, sono stati individuati componenti particolari e caratteristici in molte sostanze grasse, tali da essere impiegati come "traccianti" dell'origine della sostanza grassa. Questi traccianti sono risultati molto utili ai fini diagnostici nei casi di miscele fraudolente.

L'avvento delle colonne capillari, in particolare di quelle flessibili ed elastiche in silice fusa ricoperte con uno strato di poliammide (che avevano la grande prerogativa di non essere fragili come le precedenti colonne capillari di vetro) ha veramente sconvolto il controllo degli oli, o meglio quello degli oli di oliva e di tanti altri substrati alimentari non lipidici.

La messa a punto di un metodo ha sempre dovuto fare i conti, nel bene o nel male, con la variabilità naturale della composizione dei substrati che andavano difesi con il controllo. Spesso capitava che efficaci determinazioni analitiche erano vanificate dalla scelta di limiti di legge ampi, che rappresentavano i valori trovati sperimentalmente in un ampio spettro di prodotti genuini, ma consentivano la possibilità di realizzare alcune miscele fraudolente. Per ovviare a questo tipo di problemi si è ricorso alla moltiplicazione dei parametri di composizione, indipendenti fra di loro, da controllare, in modo da ridurre le possibilità di frodi attraverso l'incrocio dei numerosi risultati.

Nella Tabella 4 sono raccolte le determinazioni analitiche e i relativi limiti, previste dal Regolamento CE del 1 novembre 2003 per le categorie commerciali degli oli da olive.

Recentemente sono state proposte anche altre possibilità analitiche per il controllo della qualità e delle frodi, che si basano prevalentemente sulla determinazione della composizione dei macrocostituenti e dei microcomponenti: i primi sono i vari gliceridi e i secondi sono i "componenti minori" (Figura 1).

## Analisi della composizione delle sostanze grasse

L'analisi di una frazione della composizione di un qualsiasi sistema reale può essere condotta adottando due tipi di determinazioni: quelle che esaminano i costituenti selezionati e collezionati mediante elaborazione del campione e quelle che valutano la composizione nelle forme chimiche o chimico-fisiche originali. Quest'ultimo tipo di determinazioni analitiche sono in corso di sviluppo e si basano sull'esame diretto del campione senza operare manipolazioni ed è condotto prevalentemente con tecniche analitiche spettroscopiche (IR, NMR, ecc.). Il primo tipo di determinazione analitica si basa, invece, sull'estrazione dei costituenti di inte-

Tabella 2. Evoluzione dei metodi analitici fra il 1860 e il 1940

1860 – 1870	Titolo degli acidi grassi
1870 – 1890	Numero di Henner Numero di acidità Numero di saponificazione Indice di Reichert-Meissl-Polenske
1890 – 1920	Numero di iodio Numero di acetile Numero di polibromuro Numero di Kirchner Numero di idrossile Indice di Bömer Numero di idrogeno
1920 – 1940	Indice di Bellier Numeri A e B (indici di Bellier) Numero di perossidi Indice di dieni Numero di tiocianogeno (solfocianogeno) Numero di carbossile
	Test di Kreis (rancidità) Test di Fitelson (olio di tè) Reazione di Halphen (olio di semi di cotone) Reazione di Villavecchia (olio di semi di sesamo)

resse analitico, sulla loro eventuale purificazione o frazionamento e sulla loro determinazione quali-quantitativa finale, spesso previa una trasformazione chimica che agevola la misura. Tuttavia, con la manipolazione del campione si possono introdurre degli errori di vario tipo (formazione di artefatti, modificazione spesso selettiva della composizione originale, ecc.) e la serie di operazioni spesso non consente una visione complessiva della reale composizione e strutturazione dell'alimento. Fortunatamente però possono essere adottate precauzioni ed introdotte alcune correzioni per limitare i problemi.

La sostanza grassa da esaminare, qualora faccia parte di un prodotto alimentare, va isolata, attraverso procedure di estrazione, dalla matrice che la contiene: questa operazione è molto importante ed è meglio perdere più tempo nella messa a punto del sistema di estrazione, per-

ché può condizionare pesantemente il risultato analitico, che nella misura finale. A titolo di esempio, si ricorda che diverse matrici naturali hanno una membrana di contenimento di globuli o delle gocce di sostanza grassa, spesso impermeabile ai solventi, che va denaturata prima dell'estrazione, qualora essa impieghi sistemi solvente classici.

Le determinazioni di tipo cromatografico hanno avuto, nel tempo, sempre maggiore incidenza nel controllo delle sostanze grasse, per le quali alcune cromatografie (la gas ad esempio) hanno prodotto i risultati più soddisfacenti.

Tabella 3. Evoluzione dei metodi analitici fra il 1940 e il 1999

1940 – 1950	Potenziometria Spettroscopia (UV, Visibile, IR)
1950 – 1960	Cromatografia su colonna (LC) Cromatografia su colonna a fasi invertite Cromatografia con resine a scambio ionico Cromatografia su strato sottile (TLC) Metodi enzimatici Gas cromatografia Cromatografia liquida ad elevata prestazione
1960 – 1970	Assorbimento atomico Riflessione IR
1970 – 1980	TLC su bacchetta di quarzo Chemio-luminescenza Spettrometria di massa Risonanza magnetica nucleare (NMR)
1980 – 1990	Combinazione gas cromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) Gas cromatografia su colonna capillare (CGC) Chemio-luminescenza Metodi immunologici Torcia al plasma Combinazione plasma-spettrografia di massa (ICP-MS) Elettroforesi capillare
1990 – 1999	Combinazione cromatografia liquida ad elevata prestazione-spettrometria di massa (LC-MS)

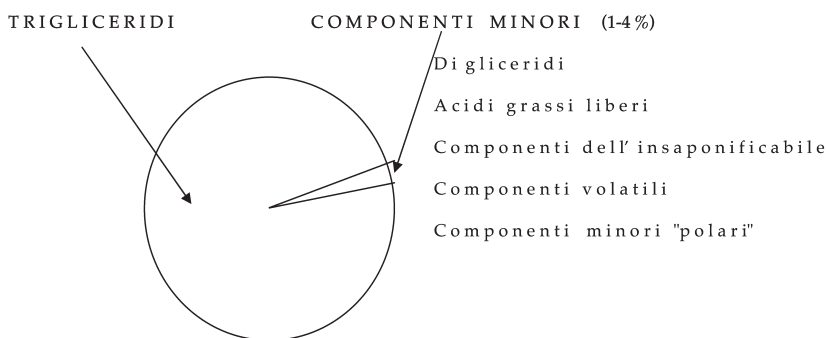


Figura 1. Distribuzione dei costituenti delle sostanze grasse più impiegate a livello alimentare.

Una volta estratta, la sostanza grassa va sottoposta ad un esame preliminare idoneo alla visualizzazione delle varie componenti lipidiche presenti. Il sistema migliore per attuare questo screening preliminare è una cromatografia tra le più semplici ed economiche: la cromatografia su strato sottile (TLC).

I lipidi totali possono essere analizzati direttamente ed in parte frazionati (TLC), e le singole frazioni possono essere analizzate direttamente. I lipidi totali, e le singole frazione TLC da essi ottenute, possono essere ulteriormente analizzate mediante gascromatografia capillare, dopo aver metilato gli acidi grassi attraverso un procedimento di transesterificazione.

Le singole frazioni possono essere ottenute mediante separazione HPLC o, in casi favorevoli, più semplicemente attraverso una estrazione in fase solida (SPE).

#### *Analisi dei lipidi totali*

I lipidi totali e/o le singole frazioni possono essere direttamente esaminati, oppure ulteriormente elaborati (ad esempio, sottoposti ad un trattamento di transesterificazione per ottenere gli esteri metilici degli acidi grassi), nel caso si desideri approfondire l'analisi.

L'analisi diretta in gascromatografia capillare (CGC) dei lipidi estratti dalla superficie dell'oliva, o mediante cromatografia liquida ad elevata prestazione (HPLC), ha fornito ottimi risultati, in considerazione delle miriade di sostanze separate presenti nel sistema lipidico naturale. In questi ultimi due casi, oltre ad informazioni qualitative o semi-quantitative, si avrà anche un risultato quantitativo.

Le condizioni analitiche adottate nella determinazione CGC dei lipidi totali presenti sulla superficie della drupa di olivo, come anche nel caso degli acini d'uva, ha evidenziato, accanto a scarsi contenuti di cere, elevate presenze di acidi grassi e alcoli lineari a lunga catena insieme a composti triterpenici particolari.

#### *Analisi dei triacilgliceroli (trigliceridi)*

Questa determinazione analitica ha lo scopo di rivelare oli estranei negli oli d'oliva, con particolare importanza per oli di semi raffinati in oli d'oliva raffinati come tali o nelle miscele consentite dalla legislazione attuale.

La composizione dei trigliceridi dell'olio di oliva è riportata nella Tabella 5, sia per l'olio dell'oliva intera che per l'olio della mandorla corrispondente.

La composizione dei trigliceridi dell'olio d'oliva è particolarmente differente da quella di quasi tutti gli altri oli. Tuttavia, attraverso la selezione genetica di alcune oleaginose (girasole, colza e soia), sono oggi disponibili fonti oleaginose che forniscono oli con una composizione degli acidi grassi molto simile a quelle dell'olio d'oliva. Fortunatamente, le composizioni dei componenti dell'insaponificabile di tali sostanze grasse sono molto differenti, tanto da risultare determinanti per evidenziare anche quelle miscele contenenti piccole quantità di olio estraneo nell'olio di oliva. In natura, però, esiste una sostanza grassa che si rende ciclicamente disponibile in grandi quantità, che possiede caratteristiche simili a quelle dell'olio d'oliva, tanto da essere considerato l'olio più difficile da riconoscere in miscela con olio d'oliva: l'olio di nocciola. Attraverso l'analisi dei trigliceridi è possibile rivelare miscele con una certa quantità di olio di nocciola, ma non le miscele povere di tale olio.

Con l'impiego di colonne CGC polari termostabili (50% fenil-50% dimetil-polisilossano, tipo TAP della Chrompack), sono state realizzate ottime separazioni, comparabili a quelle ottenute in HPLC e basate sulla dimensione e sul grado di insaturazione totale del singolo trigliceride (TG).

#### *Analisi dei diacilgliceroli (digliceridi)*

La determinazione quali-quantitativa dei digliceridi ha lo scopo di valutare il livello di idrolisi

dei trigliceridi, che nell'olio di oliva può essere dovuta alla qualità della trasformazione ed alla conservazione non ottimale. Oli contenenti digliceridi in quantità elevata sono prodotti da olive di cattiva qualità, troppo mature o lavorate aumentando tempi e temperature del contatto olio-pasta. Negli oli raffinati, la quantità di digliceridi rappresenta la qualità della materia prima (degli oli grezzi), essendo la "traccia" della situazione lipolitica originaria dell'olio. Recentemente è stata individuata la possibilità di evidenziare l'intervento (fraudolento per gli oli vergini) di riduzione dell'acidità libera, poiché, il contenuto naturale di digliceridi è bilanciato dalla quantità di acidi liberi (acidità), in un rapporto di circa 2 a 1. Questa determinazione riesce a valutare la qualità intrinseca e la possibile deacidificazione, ma non è capace di rivelare la presenza di oli estranei nell'olio d'oliva, se non quando presenti in grande quantità.

Con l'impiego della gascromatografia su colonna capillare polare, tipo TAP (Chrompack), oltre a realizzare ottime separazioni basate sulla dimensione e sul grado di insaturazione totale del singolo trigliceride, si è potuto mettere a punto un metodo di determinazione dei digliceridi, associato alla separazione degli 1,2-DG dagli 1,3-DG. Con tale possibilità analitica si è ulteriormente sottolineata l'importanza della determinazione del rapporto fra i due tipi di digliceridi nella valutazione della qualità degli oli di oliva.

### Determinazione dei monoacilgliceroli (monogliceridi)

Negli oli, in generale, i monogliceridi sono presenti in tracce, ma la loro determinazione qualitativa si riferisce a quelli prodotti per azione della lipasi pancreatica sugli oli neutri, allo scopo di valutare la quantità di acidi grassi saturi legati nella posizione centrale della glicerina.

Gli oli vegetali hanno la posizione centrale della glicerina esterificata praticamente solo da aci-

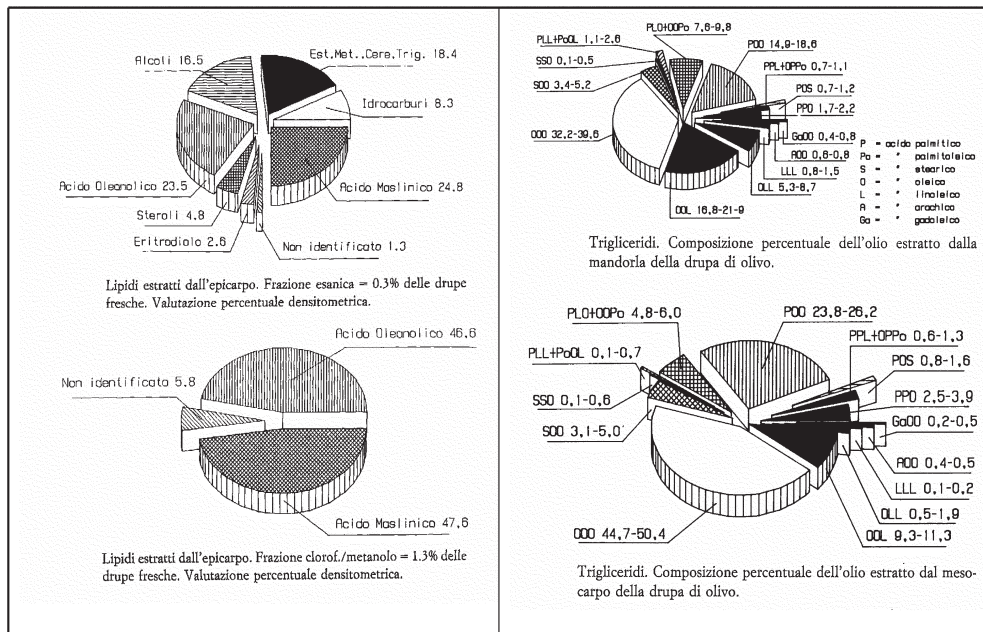


Figura 2. Composizione dei lipidi totali estratti dalla drupa (a destra) e dalla superficie della drupa (a sinistra).

di grassi insaturi (Tabella 6), per cui oli ottenuti per sintesi di acidi liberi con glicerina o altri gliceridi parziali (monogliceridi di altre posizioni), i cosiddetti "oli esterificati", non rispettano queste condizioni e vengono rivelati proprio dalla presenza di acidi grassi saturi in posizione centrale della glicerina.

Questa determinazione analitica, già metodo ufficiale nel caso degli oli d'oliva, è in grado di svelare la frode di esterificazione negli oli d'oliva o nelle loro miscele con oli esterificati.

L'analisi diretta dei monogliceridi (come trimetilsilil derivati, TMS) nel lipolizzato ha permesso un notevole risparmio di tempo e una migliore misura, grazie alla diminuzione delle interferenze, spesso riscontrate per il metodo ufficiale di analisi corrispondente.

### *Determinazione della composizione degli acidi grassi*

La composizione degli acidi grassi consente di svelare le frodi più grossolane, è la determinazione che viene condotta più di frequente ed è ben nota ai frodati. Nella determinazione della composizione degli acidi grassi è possibile valutare anche gli acidi grassi in configurazione

**Tabella 5. Principali triacilgliceroli presenti nell'olio d'oliva e loro quantità relativa.**

Triacilgliceroli (trigliceridi, TG)	(Catalano, 1968) [10]	(Frega et al., 1991) Olio di pressione [7]	(Frega et al., 1991) Olio della mandorla di olivo [7]	(Ollivier et al., 2003)
PPO	2,6 – 2,9	2,5 - 4,5	1,7 – 2,4	1,5 – 4,7
PPL + OPPo	0,3	0,6 – 1,5	0,7 – 1,2	tr – 1,5
POS	1,6 – 1,8	0,7 – 1,6	0,7 – 1,2	0,4 – 1,4
OOP	19,7 – 22,3	23,0 – 30,1	14,0 – 18,7	16,3 – 24,9
PLO + OOPo	7,4 – 9,1	4,6 – 6,4	8,1 – 10,3	2,2 – 11,1
PLL + PoOL	0,3 – 0,6	0,2 – 1,0	1,1 – 3,3	0,1 – 2,2
SSO	tr	0,1 – 0,6	0,1 – 1,0	nd
SOO	3,9 – 4,0	3,1 – 5,0	3,1 – 5,3	2,4 – 5,4
OOO	40,0 – 41,4	43,2 – 52,4	30,0 – 39,6	27,3 – 56,0
OOL	12,7 – 15,3	0,7 – 2,3	4,2 – 10,8	10,3 – 19,8
LLL	tr – 0,1 <sup>a</sup>	0,1 – 0,2	1,1 – 2,3	0,1 – 0,4
AOO	n.d.	0,4 – 0,6	0,6 – 0,8	nd
GaOO	n.d.	0,2 – 0,7	0,2 – 0,8	nd
TGsemplici/TGco mplessi	0,8 – 1,1	0,8 – 1,1	0,5 – 0,6	0,4 – 1,3

P, ac. palmitico; Po, ac. palmitoleico; S, ac. stearico; O, ac. oleico; L, ac. linoleico; A, ac. arachico; Ga, ac. gadoleico (eicosenoico); nd = non determinato.

<sup>a</sup> Calcolato per comparazione delle aree cromatografiche.

Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J.P., Guèrère, Triacylglycerol and fatty acid compositions of French virgin olive oils. Characterization by chemometrics., J. Agric. Food Chem., 51, 5723-5731 (2003).

*trans*, con particolare interesse per quelli monoinsaturi (monoeni). Tali isomeri *trans* sono la traccia di raffinazione degli oli e, quindi, la loro presenza è indice, come le determinazioni spettrofotometriche, di miscele con oli raffinati. Nel caso della determinazione della composizione degli acidi grassi (sotto forma di esteri metilici) è stato ampiamente sfruttato l'impiego di



colonne CGC polari (OV 275, 285), con la possibilità di separare abbastanza bene anche i *trans*-isomeri, al punto da diventare un metodo della CE per il controllo della genuinità degli oli vergini.

La Tabella 7 riporta le composizioni degli acidi grassi degli oli e dei grassi più diffusi, compresa quella degli oli da oliva.

La determinazione degli acidi grassi è la più classica delle determinazioni gascromatografiche: oggi si preferisce affrontare, oltre alla determinazione degli acidi grassi totali o di quelli relativi a particolari frazioni lipidiche, anche la determinazione degli acidi grassi liberi, dopo trattamento metilante con diazometano. Quando la composizione dei lipidi non è stata ampiamente studiata, è bene approfondire, in via preliminare, la distribuzione dei costituenti, anche mediante una TLC analitica, dalla quale può emergere la presenza di acidi grassi derivati, più polari.

L'impiego di colonne CGC non polari (SE 30, 52), anche per l'analisi della composizione degli

**Tabella 6. Distribuzione dei principali acidi grassi nelle tre posizioni della glicerina dei corrispondenti triacilgliceroli.**

FONTE	POSIZIONE	Acido grasso (mol%)							
		14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0
Latte bovino	1	11	36	15	21	1			
	2	20	33	6	14	3			
	3	7	10	4	15	<1			
Maiale (esterno dietro)	1	1	10	30	51	6			
	2	4	72	2	13	3			
	3			7	73	8			
Bovino (deposito)	1	4	41	17	20	4	1		
	2	9	17	9	41	5	1		
	3	1	22	24	37	5	1		
Burro di cacao	1		34	50	12	1			
	2		2	2	87	9			
	3		37	53	9				
Arachide	1		14	5	59	18		1	-
	2		1	<1	58	39		-	-
	3		11	5	57	10		4	6
Mais	1		18	3	27	50	1		
	2		2	<1	26	70	<1		
	3		13	3	31	51	1		
Soia	1		14	6	23	48	9		
	2		1	1	21	70	7		
	3		13	6	28	45	8		
Oliva	1		13	3	72	10	<1		
	2		1	-	83	14	1		
	3		7	4	74	5	1		

Sono stati considerati solo i principali acidi grassi.  
mol% = percentuale su base molare

acidi grassi, fornisce un buon mezzo d'indagine per la separazione di acidi grassi ciclici, altri-  
menti poco evidenziabili, e di acidi grassi ossidati non rilevabili, in altro modo, a basse con-  
centrazioni. Quest'ultima applicazione deriva dagli studi sul comportamento di sistemi mo-  
dello di acidi grassi insaturi, sottoposti ad ossidazione (per via termica). Attualmente, per gli  
oli vergini da olive, sono ottenuti ottimi risultati utilizzando l'HPLC per la valutazione degli aci-  
di grassi ossidati.

## I componenti minori

### *Premessa*

Le sostanze grasse a destinazione alimentare e la maggior parte dei lipidi degli alimenti più dif-  
fusi sono prevalentemente costituiti da trigliceridi. Piccole o grandi quantità di altri compo-  
nenti, da essi derivati o a carattere liposolubile, possono essere presenti insieme ai trigliceridi.  
La Tabella 8 riporta l'elenco delle classi di composti che potrebbero essere considerate "com-  
ponenti minori" delle sostanze grasse.

Alcuni di tali componenti sono contenuti in particolari substrati alimentari in quantità tale da  
considerarli relativamente ricchi di essi (ad es. i fosfolipidi nelle uova), ma normalmente le  
loro presenze sono inferiori all'1-2% circa.

Tabella 8. I componenti presenti in quantità minore (componenti minori) negli oli d'oliva.

Diacilgliceroli o digliceridi (DG)
Monoacilgliceroli o monogliceridi (MG)
Acidi grassi liberi (FFA)
Acidi grassi <i>trans</i> (TFA)
Acidi grassi ossigenati (OFA)
Acidi grassi ciclici (anelli del ciclopropano e del furano)
Acidi grassi non lineari (acidi grassi ramificati)
Acidi grassi dimeri
Componenti volatili
Composti dell'insaponificabile
Prodotti di ossidazione dei composti dell'insaponificabile
Fosfolipidi (PL)

I componenti minori dell'insaponificabile sono considerati come sostanze utili al riconoscimento  
della fonte di sostanze grasse che li ha originati [2, 22-48], in quanto la distribuzione quali-  
quantitativa dei numerosi composti presenti risulta caratteristica dell'origine della sostanza  
grassa. Nel caso delle oleaginose più note, alcune frazioni presenti nelle sostanze grasse estrai-  
bili, per la loro distribuzione quali-quantitativa caratteristica, sono considerate come "finger  
print" della oleaginosa.

La Tabella 9 riporta le principali classi di composti che sono normalmente reperibili nella  
maggior parte delle sostanze grasse a destinazione alimentare.

Tabella 9. Componenti principali dell'insaponificabile degli oli d'oliva.

<p style="text-align: center;">Idrocarburi Caroteni Tocoferoli e tocotrienoli Alcoli grassi lineari Alcoli triterpenici Metil steroli Steroli</p> <p style="text-align: center;">Altri componenti non sempre presenti: Pigmenti carotenoidi; Dialcoli triterpenici; Alcoli diterpenici; fitolo.</p>
---

#### *Analisi dei componenti dell'insaponificabile*

L'insaponificabile di una sostanza grassa è presente in un ordine di grandezza dell'1% circa (in prodotti raffinati), potendo raggiungere, in casi particolari, anche valori tre-quattro volte maggiori. L'analisi dei componenti dell'insaponificabile, quindi, prevede una collezione di tutto l'insaponificabile, mediante saponificazione della sostanza grassa, seguita da un frazionamento TLC delle classi di sostanze presenti (idrocarburi, tocoferoli e tocotrienoli, alcoli lineari, alcoli triterpenici, metil steroli, steroli e dialcoli triterpenici). Le frazioni purificate vengono convenientemente analizzate, dopo essere state trasformate nei corrispondenti trimetil silil derivati (TMS) (ad eccezione degli idrocarburi) con colonne CGC non polari.

Utilizzando una colonna CGC polare termostabile, tipo la TAP (Chrompack) (50% fenil-50% dimetil-polisilossano), sono stati direttamente esaminati gli insaponificabili (dopo silanizzazione) di vari prodotti alimentari, riscontrando una potenziale utilizzazione della determinazione nello screening rapido di tali costituenti delle sostanze grasse, considerati l'impronta digitale dei lipidi di una matrice naturale.

Nel caso degli oli di oliva, si sono trovate applicazioni di questo mezzo per evidenziare piccole presenze di oli di sansa negli oli di oliva (lampanti o rettificati) e la qualità dell'olio in relazione allo sviluppo dell'ossidazione, attraverso l'esame degli insaponificabili totali.

#### *Idrocarburi*

Gli idrocarburi, nei sistemi naturali lipidici, sono presenti in modesta percentuale, che raramente supera lo 0,2% dei lipidi: solo gli oli vergini d'oliva ne contengono lo 0,5% circa, in prevalenza squalene (idrocarburo triterpenico esainsaturo,  $C_{30}H_{50}$ ). Oltre allo squalene, sempre presente, gli idrocarburi sono composti da una serie omologa di costituenti lineari, prevalentemente saturi, a partire da 15 fino a circa 33 atomo di carbonio, con predominanza, per molte matrici, dei termini dispari (a differenza di quelli contenuti nei derivati del petrolio, paraffine e vasellina, che contengono quantità simili di termini dispari e pari). Normalmente, sono, altresì, presenti, a livello di tracce, composti ramificati, soprattutto con struttura *iso-* e *anteiso-*.

Un tracciato utile alla determinazione quali-quantitativa dei costituenti di tipo idrocarburo, negli oli e in generale nelle sostanze grasse naturali, si ottiene mediante l'analisi gascromatografica, (utilizzando una colonna capillare non polare) della banda TLC (silicagel) collezionata a fronte del solvente .

Alcuni idrocarburi ciclici insaturi (a struttura steroidea), detti cumulativamente stereni, sono stati individuati come traccianti del processo tecnologico di raffinazione, in quanto non sono presenti nei lipidi naturali e derivano dalla disidratazione dei corrispondenti steroli.

In alcuni oli di spremitura, non raffinati, possono essere contenute piccole quantità di inquinanti (pesticidi, composti organici volatili, idrocarburi clorurati e idrocarburi aromatici, ecc.). Nel caso degli oli di oliva vergini, in passato sono state rilevate quantità di benzene non tolle-

rabili, anche se molto modeste (a livello di 1 ppm) e ciò ha comportato la messa a punto di un metodo per la corretta misurazione del benzene sciolto in sostanza grassa. Nella banda TLC, a fronte del solvente, sono presenti anche idrocarburi policiclici aromatici (PAH) che provengono dall'inquinamento ambientale e sono sostanze problematiche per la salute. La concomitante presenza di idrocarburi ad elevato peso molecolare, che in CGC si vanno a sovrapporre con diversi PAH, rende difficile un impiego della CGC per la determinazione di entrambi i tipi di idrocarburi (tranne che per la gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa, GC-MS) a differenza dell'impiego della HPLC.

Durante il processo di raffinazione gli idrocarburi insaturi subiscono trasformazioni isomerizzanti tali da generare, come ad esempio nel caso dello squalene, una miriade di isomeri, ben visibili mediante CGC.

### *Tocoferoli e tocotrienoli*

I tocoferoli e i tocotrienoli sono considerate sostanze a carattere antiossidante, oltre che ad attività vitaminica (vitamina E) e, pertanto, recentemente hanno assunto una certa importanza, (soprattutto i tocotrienoli) in relazione alla salute. I tocotrienoli, pur presenti in modesta quantità in molte sostanze grasse, sono contenuti in quantità relativamente elevate nel grasso di palma e nell'olio di vinaccioli. Elevata presenza di tocotrienoli è stata rilevata anche nei lipidi dell'annatto.

La determinazione della composizione delle singole frazioni dell'insaponificabile delle sostanze grasse, realizzata utilizzando una colonna GCG per i corrispondenti TMS derivati, è condotta da tempo ed è ampiamente sfruttata. L'impiego di una colonna CGC corta ricoperta di fase stazionaria mediamente polare (OV 17) ha fornito ottimi risultati accanto a tempi molto brevi d'analisi. La separazione della miscela di tocoferoli e tocotrienoli, come TMS derivati, è ancora oggi ottimale e, soprattutto, è ancora l'analisi cromatografica più breve con separazione completa fra i componenti della classe di composti.

Fanno parte delle bande TLC, collezionate per raccogliere i tocoferoli e i tocotrienoli, anche sostanze che, pur non essendo di quelle classi di sostanze, posseggono una polarità comparabile. Fra queste sono stati individuati gli epossisqualeni, prodotti di struttura simile allo squalene, ma contenenti un anello ossiranicico: tali sostanze possono derivare da ossidazione dello squalene dovuta ad azioni enzimatiche o chimiche (come ad es. negli oli di sansa di oliva [51]). In campioni di oli, estratti da olive raccolte a diversi stadi di maturazione, sono stati evidenziati degli isomeri dell'epossisqualene che però erano praticamente assenti negli oli estratti da olive mature: questo risultato fa ritenere che in questo tipo di campioni essi siano precursori della biosintesi delle strutture steroidee (lanosterolo, per i sistemi animali, e cicloartenolo per i sistemi vegetali).

### *Alcoli lineari e triterpenici*

Gli alcoli lineari sono costituiti da una serie omologa di alcoli grassi primari che generalmente vanno da 20 a 32 atomi di carbonio totali e, in parte, sono generati dal procedimento di laboratorio della saponificazione dei lipidi (delle cere, in particolare), così come l'alcol terpenico fitolo (dalla clorofilla). Gli alcoli triterpenici, indicati anche come 4,4'-dimetilsteroli, posseggono una struttura steroidea e sono costituiti da una serie di componenti presenti, in proporzioni diverse, in tutte le sostanze grasse di origine vegetale.

Le due classi di sostanze, alcoli lineari e triterpenici, esibiscono una polarità superiore ai tocoferoli e sono spesso mal separate in TLC di silicagel, ma non trovando problemi analitici nell'esaminarle insieme con la CGC, non si ricorre ad un'ulteriore separazione, che sarebbe facilmente realizzabile per rieluizione mediante TLC con solvente di sviluppo leggermente modificato. Sono state studiate le modificazioni strutturali apportate dai processi di raffinazione e di

idrogenazione industriali delle sostanze grasse, ai componenti di questa classe di composti. Tali modificazioni sono prevalentemente dovute ad isomerizzazioni causate dalla presenza di un doppio legame in posizione 24 o dalla presenza di un anello a tre atomi di carbonio.

#### *Metilsteroli (4-metilsteroli)*

Nel frazionamento TLC dell'insaponificabile di una sostanza grassa fra la frazione degli alcoli lineari (e triterpenici) e quella degli steroli, che sono generalmente le due frazioni più ricche dell'insaponificabile, si colloca la frazione dei metilsteroli, quantitativamente sempre poco rappresentata.

Quando si esaminano i tracciati CGC ottenuti per i metilsteroli di un olio, prima e dopo il trattamento d'idrogenazione industriale, analizzati come TMS derivati, si possono osservare un numero maggiore di costituenti dopo idrogenazione. Questo conferma la genesi di isomerie di struttura operate sui principali componenti dalle condizioni del processo. Analogamente accade agli alcoli triterpenici, sia a causa dell'idrogenazione durante il processo di raffinazione. Con queste determinazioni analitiche si possono, pertanto, riconoscere miscele di oli raffinati in oli vergini d'oliva.

#### *Steroli (4-desmetilsteroli)*

La frazione degli steroli, la più studiata delle componenti dell'insaponificabile, è stata analizzata sia con colonne impaccate, sia con colonne capillari corte (nei primi studi) e lunghe, successivamente.

La determinazione degli steroli totali può essere accompagnata da quella degli steroli in forma libera, in modo da conoscere anche le quantità di quelli nella forma combinata. Sono stati proposti diversi metodi di separazione, preliminare all'analisi CGC, che consentono di frazionare i due tipi di steroli, con indicazioni sui valori dei recuperi.

Una colonna CGC polare (50% fenil-50% dimetil-polisilossano) fornisce, per alcuni gruppi di componenti, una separazione così efficace da individuare nuovi componenti, come nel caso della frazione degli steroli del caffè, uno dei quali è stato identificato in un lavoro successivo.

Durante la collezione dei componenti sterolici, mediante TLC su gel di silice, è possibile separare il gruppo dei D<sup>5</sup>-steroli (quantitativamente dominante) da quello dei D<sup>7</sup>-steroli.

La frazione degli steroli, forse a causa dei tanti studi sulla sua composizione e a causa della presenza in numerosi substrati, è stata di frequente utilizzata per individuare più facilmente frodi commerciali.

Recentemente, sono stati individuati isomeri di posizione del doppio legame in anello degli steroli, che possono essere sfruttati quali marcatori di frode nel caso degli oli di oliva vergini.

Inoltre il processo di raffinazione e, in particolare l'acidità, sono in grado di modificare la composizione degli steroli, per isomerizzazione del fucosterolo e del D<sup>5</sup>-avenasterolo.

La Tabella 10 riporta le composizioni delle frazioni degli steroli degli oli provenienti dalle principali oleaginose a destinazione alimentare, insieme a quella degli oli di oliva.

Nel caso degli oli d'oliva, durante la maturazione della drupa si possono osservare alcuni cambiamenti della composizione degli steroli, oltre che degli altri componenti minori.

#### *Prodotti di ossidazione degli steroli*

L'analisi dei prodotti di ossidazione degli steroli è a tutt'oggi focalizzata su quelli del colesterolo, in quanto è noto da tempo che fra di essi sono presenti composti di una certa tossicità.

Per analizzare la composizione dei prodotti dell'ossidazione del colesterolo (sostanze presenti in piccola quantità e molto attive biologicamente sono stati messi a punto metodi d'analisi che sfruttavano l'HPLC e la CGC.

#### *Analisi dei componenti minori polari (CMP)*

Con questa denominazione si intendono una serie di costituenti presenti in determinate sostanze grasse, ad esempio negli oli d'oliva vergini e negli oli di vinaccioli, che si collezionano

mediante estrazione con solventi molto polari (metanolo, metanolo acquoso). Tra questi le sostanze attualmente più interessanti sono costituite dai polifenoli, composti che presentano più di un gruppo fenolico e che in genere posseggono una forte capacità antiossidante.

L'analisi di questi componenti polifenolici nel caso di due oli estratti dalla stessa partita di olive senza gramolazione e dopo 70 minuti di gramolazione, hanno mostrato notevoli differenze. Tali differenze nei due profili dei CMP sono associate anche ad una differenza enorme di resistenza all'ossidazione forzata: questo ha dimostrato la presenza di polifenoli realmente antiossidanti insieme ad altri che praticamente non lo sono, consentendo quindi di comprendere la mancanza di efficace correlazione fra polifenoli totali e resistenza all'ossidazione di molti oli d'oliva.

La complessità della frazione dei CMP non ha ancora permesso di identificare i numerosi componenti, ma molti lavori hanno già affrontato questo argomento.

Gli oli provenienti dalla lavorazione delle olive sono senza dubbio le sostanze grasse più studiate, soprattutto a causa delle numerose frodi che sono state attuate negli anni passati. Questa motivazione ha anche determinato lo sviluppo delle tecniche analitiche più sofisticate, in grado cioè di svelare commistioni di altre sostanze grasse con quelle ottenute dall'oliva, a livelli sempre più ridotti in funzione dell'abilità crescente dei frodatori. I Paesi del Mediterraneo, Grecia, Italia e Spagna in prevalenza, sono pertanto divenute molto esperte nelle tecniche analitiche sulle sostanze grasse e particolarmente in quelle di tipo cromatografico strumentali. La Tabella 8 raccoglie i limiti imposti attualmente per le varie categorie di oli provenienti dalla lavorazione delle olive.

La Tabella 9 riporta la quantità minima di olio estraneo introdotto negli oli d'oliva, che è possibile svelare con le varie disponibilità analitiche, corrispondenti a metodiche già messe a punto.

Un controllo efficace passa attraverso il potenziamento di molti laboratori ufficiali e messa a punto di metodi d'analisi idonei a rivelare le frodi più sofisticate, via via che si sviluppano.

Per quanto riguarda i metodi d'analisi, dal momento in cui è stato ottenuto un finanziamento per studiare un nuovo metodo d'analisi, l'iter per la sua messa a punto, cioè la progettazione e la valutazione della ripetibilità, della sensibilità, dell'applicabilità, il collaudo del metodo con altri laboratori (ring test inter-laboratorio) (riproducibilità), la proposta finale e l'accettazione da parte degli organismi preposti, trascorrono tempi lunghi (qualche anno). Intanto, in questo intervallo di tempo si realizzano lautissimi guadagni da parte di chi froda, a danno di tutti gli operatori del settore.

Le principali determinazioni analitiche, che sono condotte per soddisfare il controllo dei limiti e delle caratteristiche indicate dalla Comunità Europea (Tabella 4), sono efficaci e, anche se hanno raggiunto una complessità non indifferente e non sono tutte proposte nuovissime, ad un buon livello di capacità diagnostica nei confronti delle frodi.

### *Resistenza all'ossidazione forzata*

Fra i vari sistemi di valutazione della situazione ossidativa di una sostanza grassa, i test di resistenza ad ossidazione accelerata o di resistenza al maltrattamento termo-ossidativo, sembrano quelli più efficaci, anche se sono criticabili per numerosi aspetti. Lo scopo è quello di ottenere una misura obiettiva della capacità di conservazione di un olio, condizionata dalla sua stabilità, e quindi della sua qualità in relazione alla sua stabilità durante la conservazione.

Sono disponibili alcune apparecchiature organizzate capaci di fornire un dato di stabilità molto utilizzato per caratterizzare una sostanza grassa e, in alcuni casi, diagnostico per capire l'influenza di alcuni parametri di produzione sulla qualità di un olio (Tabella 11).

Questa determinazione si riferisce ad un aspetto della qualità intrinseca che però non ha avuto ancora impieghi ufficiali.

### *Orto-difenoli*

La determinazione dei componenti polifenolici con struttura molecolare di *o*-difenoli ha lo sco-

po di qualificare la capacità antiossidante dell'olio e quindi la sua futura stabilità durante la conservazione. Pertanto, la determinazione chimico-analitica degli *o*-difenoli ha caratteristiche simili a quella più empirica della resistenza all'ossidazione forzata, una determinazione utile a stabilire la qualità intrinseca dell'olio.

#### *Prodotti d'ossidazione dei polifenoli*

Questa valutazione analitica non ha ancora avuto una definizione nella forma di metodo analitico, tuttavia, la presenza di prodotti di ossidazione dei polifenoli è inevitabile in un olio. Essi derivano dal contatto olio-pasta, ma anche dalla protezione che i polifenoli esercitano nel tempo di conservazione. Determinare i polifenoli ossidati, insieme alla misura dei polifenoli (*o* degli *o*-difenoli) significa poter mettere in relazione questi dati con la reale capacità antiossidante. Infatti, il potere antiossidante di una sostanza grassa è condizionato dagli equilibri che si instaurano fra i componenti redox, in modo che la possibilità di agire da parte di polifenoli nell'azione antiossidante sia legata alla quantità di essi, ma anche dalla quantità di corrispondenti polifenoli ossidati che sono in equilibrio.

Recentemente è stato condotto uno studio mediante LC-MS dei prodotti di ossidazione dei polifenoli, con l'identificazione di numerosi composti.

In ogni caso, quando si potrà disporre di un metodo analitico per i prodotti d'ossidazione dei polifenoli, la determinazione sarà rivolta all'aspetto della qualità intrinseca del prodotto, o meglio alla sua stabilità nel tempo.

#### *Componenti volatili*

Le sostanze volatili contengono in generale i componenti odorosi di un alimento e, nel caso degli oli vergini d'oliva, costituiscono un elemento di giudizio importante.

La disponibilità di una metodica di analisi dei volatili degli oli vergini, oltre a consentire un controllo quali-quantitativo dei componenti volatili utile in un controllo anti-frode, permette di dosare il contenuto di composti benzenici e di idrocarburi alogenati, in una sola determinazione

## **Nuovi metodi proposti per il controllo delle frodi sull'olio d'oliva**

#### *Tecnica analitica mediante risonanza magnetica nucleare (NMR)*

Le possibilità di rilevare frodi e di poter indicare la provenienza geografica degli oli vergini, rende questa tecnica d'analisi uno dei più potenti mezzi d'indagine nel controllo delle sostanze grasse.

Le potenzialità di questa tecnica sono già state abbondantemente illustrate e si è in attesa di una casistica sufficiente per valutare l'efficacia applicativa.

Per quanto riguarda il lavoro sull'NMR dai risultati di questa pubblicazione si evince una buona applicabilità della tecnica NMR sulle miscele di oli vergini contenenti olio di nocciola vergine, ma non è utilizzabile quando l'olio di nocciola impiegato è stato raffinato (caso più frequente e, probabilmente, unico).

#### *Ricerca del filbertone*

Il filbertone è una sostanza caratteristica della nocciola e viene ritenuta utilizzabile come tracciante dell'olio di nocciola. Questo è sicuramente vero se si tratta di miscele che contengono olio vergine di nocciola, ma non olio raffinato di nocciola, in quanto quest'ultimo non può più contenere il filbertone, perduto nella fase di deodorazione. Non è molto plausibile che si utilizzi olio vergine di nocciola, a causa della forte nota aromatica che porta con sé.

Il lavoro sul filbertone, si riferisce alla possibilità di scoprire, già con una certa difficoltà, oli

di nocciola vergini in oli d'oliva (caso poco probabile nella realtà delle frodi).

#### Determinazione del DNA

Non conosco i particolari della proposta d'impiego del sistema di determinazione del DNA come mezzo per riconoscere la provenienza geografica dell'olio. Per principio, la comparazione del DNA è in grado di rivelare le differenze genetiche fra substrati che abbiano anche piccolissime presenze di sostanze azotate e proteiche, a memoria della matrice originaria. Pertanto non sembra possibile utilizzare questi mezzi investigativi su substrati riscaldati ad elevata temperatura (a causa della denaturazione profonda delle proteine). Sono probabilmente rilevabili le diverse cultivar di olive che hanno originato un olio sotto esame, cosa utile a stabilire le possibili provenienze geografiche sulla base delle cultivar più impiegate in determinate zone, lasciando però ancora qualche dubbio.

Il lavoro che impiega la tecnica di discriminazione attraverso l'esame del DNA, non può essere impiegato per rivelare oli di nocciola raffinati, ma si riferisce a nocciola o a olio di nocciola vergine, di impiego poco probabile per miscele fraudolente.

In conclusione, oggi sono possibili numerose determinazioni analitiche, soprattutto di tipo cromatografico, nel settore del controllo delle sostanze grasse e, in particolare, in quello degli oli da olive. Alcune di queste sono più idonee a scopi particolari ma, considerando la velocità di determinazione finale di quasi tutti gli esempi citati, il loro impiego non è particolarmente oneroso e può risolvere, in diversi casi, importanti problemi investigativi. La scelta del metodo di determinazione finale più adatto va comunque operata tenendo presente le finalità del controllo analitico, il livello di informazioni acquisibili ed il costo delle operazioni analitiche corrispondenti.

La Tabella 12 riassume le determinazioni analitiche in grado di evidenziare piccole o grandi quantità di olio estraneo negli oli da olive.

In relazione ai costi del controllo di qualità è stato proposto il cosiddetto "albero analitico", una serie di determinazioni analitiche ufficiali disposte in una sequenza razionale e volte alla minimizzazione delle analisi totali da condurre.



Tabella 2. Resistenza all'ossidazione forzata (OSI time) di oli extravergini, ottenuti con impianti di tipo differente e a partire da olive di cultivar diverse, conservati in diverse condizioni per 24 mesi [F. DE PANFILIS. Valutazione delle modificazioni derivate dalla conservazione di sostanze grasse vegetali., Tesi di Dottorato di Ricerca in Biotecnologie degli Alimenti, Ciclo XII, 1999.].

**TEMPERATURA AMBIENTE**

	TRADIZIONALE cv Moraiolo	CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino	BAGLIONI cv. Frantoio
Acidità	0,25 - 0,81	0,25 - 0,90	0,25 - 0,90
PV	6,0 - 12,6	6,0 - 14,6	6,0 - 14 , 6
OSI	34,5 - 22,6	35,5 - 17,5	35,5 - 17,5

**TEMPERATURA DI CANTINA**

	TRADIZIONALE cv Moraiolo	CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino	BAGLIONI cv. Frantoio
Acidità	0,25 - 0,77	0,25 - 0,75	0,25 - 0,79
PV	6,0 - 11,2	6,0 - 10,3	6,0 - 12,5
OSI	34,7 - 23,7	36,7 - 20,7	35,7 - 22,8

**TEMPERATURA DEL FREEZER**

	TRADIZIONALE cv Moraiolo	CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino	BAGLIONI cv. Frantoio
Acidità	0,25 - 0,63	0,25 - 0,72	0,25 - 0,81
PV	6,0 - 10,9	5,8 - 10,4	6,2 - 12 ,8
OSI	34,7 - 24,8	36,7 - 22,8	35,7 - 19,7

**TEMPERATURA AMBIENTE E LUCE**

	TRADIZIONALE cv Moraiolo	CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino	BAGLIONI cv. Frantoio
Acidità	0,25 - 0,81	0,25 - 0,90	0,25 - 0,90
PV	6,0 - 15,2	6,0 - 16,2	6,0 - 16,2
OSI	34,5 - 17,5	35,5 - 14,5	35,5 - 14,5

**TEMPERATURA AMBIENTE**

	TRADIZIONALE cv Moraiolo		CONTINUO (2 fasi) cv. Leccino		BAGLIONI cv. Frantoio	
	torbido	filtrato	torbido	filtrato	torbido	filtrato
Acidità	0,25 - 0,78	0,25 - 0,81	0,25 - 0,82	0,25 - 0,90	0,25 - 0,79	0,25 - 0,90
PV	5,9 - 13,4	6,0 - 12,6	5,9 - 14,9	6,0 - 14,6	5,8 - 9,4	6,0 - 14 , 6
OSI	30,6 - 13,7	34,5 - 22,6	29,6 - 12,7	35,5 - 17,5	36,7 - 28,7	35,5 - 17,5

Tabella 7. Composizione<sup>a</sup> dei principali acidi grassi delle sostanze grasse alimentari più diffuse.

Acidi grassi	Acido caprilico (C8:0)	Acido caprinico (C10:0)	Acido laurico (C12:0)	Acido miristico (C14:0)	Acido Palmitico (C16:0)	Acido stearico (C18:0)	Acido Oleico (C18:1)	Acido Linoleico (C18:2)	Acido Linolenico (C18:3)	Acido Eicosenoico (C20:1)	Insaturaz. Totale <sup>b</sup> (1/stabilità)	Numero di iodio
<b>Olio di</b>												
Arachide				ND-0,1	8,0-14,0	1,0-4,5	35,0-69,0	12,0-43,0	0-0,3	0,7-1,7	200-481	86-107
Colza (a O erucico)				ND-0,2	2,5-7,0	0,8-3,0	51,0-70,0	15,0-30,0	5,0-14,0	0,1-4,3	320-630	105-126
Cartamo				ND-0,2	5,3-8,0	1,9-2,9	8,4-21,3	67,8-83,2	ND-0,1	0,1-0,3	700-740	136-148
Cartamo (ad alto oleico)				ND-0,2	3,6-6,0	1,5-2,4	70,0-83,7	9,0-19,9	ND-0,2	0,1-0,5	175-270	80-100
Girasole			ND-0,1	ND-0,2	5,0-7,6	2,7-6,5	14,0-39,4	48,3-74,0	0-0,3	0-0,3	531-766	118-141
Girasole (ad alto oleico)				ND-0,1	2,6-5,0	2,9-6,2	70,0-90,7	2,1-20,0	ND-3,0	0,1-0,5	118-270	78-90
Mais			ND-0,3	ND-0,3	8,6-14,0	ND-3,3	20,0-42,0	34,0-65,6	0-1,2	0,2-0,6	400-481	103-135
Oliva (CODEX)					7,5-20,0		55,0-83,0	3,5-21,0	Max 1,0	Max 0,4	163-285	75-94
Soia			ND-0,1	ND-0,2	8,0-13,5	2,5-5,4	17,0-30,0	48,0-59,0	4,5-11,0	0-0,5	600-840	124-139
Vinaccioli				ND-0,3	5,5-11,0	3,0-6,5	12,0-28,0	58,0-78,0	0-1,0	0-0,3	596-802	128-150
<b>Grasso di</b>												
Burro di cacao					22,6-30,4	30,2-36,0	29,2-36,4	1,3-4,0				
Cocco	4,6-10	5,0-8,0	45,1-53,2	16,8-21,0	7,5-10,2	2,0-4,0	5,0-10,0	1,0-2,5	ND-0,2	ND-0,2	24-34	6,3-10,6
Palma			ND-0,5	0,5-2,0	39,3-47,5	3,5-6,0	36,3-44,0	9,0-12,0	ND-0,5	ND-0,4	130-391	50,0-55,0
Palma oleina			0,1-0,5	0,5-1,5	38,0-43,5	3,5-5,0	39,8-46,0	10,0-13,5	ND-0,6	ND-0,4	158-187	56
Palma stearina			0,1-0,5	1,0-2,0	48,0-74,0	3,9-6,0	15,5-36,0	3,0-10,0	ND-0,5	ND-0,4	76-270	33
Palmisti (palm kernel)	2,4-6,2	2,6-5,0	45,0-55,0	14,0-18,0	6,5-10,0	1,0-3,0	12,0-19,0	1,0-3,5	ND-0,2	ND-0,2	33-51	14,1-21,0

<sup>a</sup> Composizioni tratte da: LA RIVISTA ITALIANA DELLE SOSTANZE GRASSE, Caratteristiche degli Oli e Grassi Vegetali., supplemento al numero 1-2, (2002), e da BOCKISCH, 1998.

<sup>b</sup> L'insaturazione totale è calcolata moltiplicando la percentuale relativa per un fattore diverso predeterminato dalla stabilità ossidativa, ciascun acido grasso insaturo (gli acidi grassi saturi non modificano la stabilità ossidativa, se non attraverso la riduzione o l'aumento quantitativo della loro presenza). I fattori sono: 1 per i monoinsaturi, 10 per i diinsaturi e 20 per i triinsaturi.

ND = non determinabile

**OLI DI OLIVA VERGINI**

**OLI DI OLIVA RAFFINATI**

Tabella 4 (reg. CE)

(dopo il 1 novembre 2003)

CATEGORIA	Vergine extra	Vergine	Vergine lampante	Oliva raffinato	Oliva	Sansa di oliva greggio	Sansa di oliva raffinato	Sansa di oliva
<b>PARAMETRO</b>								
Acidità	% (ac. oleico)	M 0,8	M 2,0	m 2,0	M 0,5	M 1,5	m 0,5	M 0,5
Numero di perossido	mEq O <sub>2</sub> / Kg	M 20	M 20	m 20	M 5	M 15	--	M 5
Solventi alogenati	ppm	M 0,10	M 0,10	m 0,20	M 0,20	M 0,20	--	M 0,20
Cere	ppm	M 250	M 250	M 350	M 350	M 350	--	> 350
Acidi grassi saturi dei 2-monogliceridi	%	M 1,3	M 1,3	M 1,3	M 1,5	M 1,5	M 1,8	M 2,0
Eritrodioleolo + uvaolo % (di steroli = 100%)		M 4,5	M 4,5	M 4,5	M 4,5	M 4,5	m 12	m 12
Differenza ECN42 (HPLC) e ECN42 calcolo teorico		M 0,2	M 0,2	M 0,3	M 0,3	M 0,3	M 0,6	M 0,5
Colesterolo	% (degli steroli)	M 0,5	M 0,5	M 0,5	M 0,5	M 0,5	M 0,5	M 0,5
Brassicasterolo	% (degli steroli)	M 0,1	M 0,1	M 0,1	M 0,1	M 0,1	M 0,1	M 0,1
Campesterolo	% (degli steroli)	M 4,0	M 4,0	M 4,0	M 4,0	M 4,0	M 4,0	M 4,0
Stigmasterolo	% (degli steroli)	< Camp.	< Camp.	--	< Camp.	< Camp.	--	< Camp.
β-sitosterolo <sup>1</sup>	% (degli steroli)	m 93,0	m 93,0	m 93,0	m 93,0	m 93,0	m 93,0	m 93,0
7-stigmasterolo	% (degli steroli)	M 0,5	M 0,5	M 0,5	M 0,5	M 0,5	M 0,5	M 0,5
Steroli totali	ppm	m 1000	m 1000	m 1000	m 1000	m 1000	m 2500	m 1800
Stigmastadieni	ppm	M 0,15	M 0,15	M 0,50	--	--	--	--
Acido Miristico	%	M 0,05	M 0,05	M 0,05	M 0,05	M 0,05	M 0,05	M 0,05
Acido linolenico	%	M 0,9	M 0,9	M 0,9	M 0,9	M 0,9	M 0,9	M 0,9
Acido arachico	%	M 0,6	M 0,6	M 0,6	M 0,6	M 0,6	M 0,6	M 0,6
Acido eicosenoico	%	M 0,4	M 0,4	M 0,4	M 0,4	M 0,4	M 0,4	M 0,4
Acido hecnico	%	M 0,3	M 0,3	M 0,3	M 0,3	M 0,3	M 0,3	M 0,3
Acido lignocericio	%	M 0,2	M 0,2	M 0,2	M 0,2	M 0,2	M 0,2	M 0,2
Isomeri <i>trans</i> C18:1	%	M 0,05	M 0,05	M 0,10	M 0,20	M 0,20	M 0,20	M 0,40
Isomeri <i>trans</i> (C18:1 + C18:2)	%	M 0,05	M 0,05	M 0,10	M 0,30	M 0,30	M 0,10	M 0,35
K232	M 2,50	M 2,60	M 3,70	M 3,40	M 3,30	--	M 5,50	M 5,30
K270	M 0,22	M 0,25	> 0,25	M 1,20	M 1,00	--	M 2,50	M 2,00
K270 (dopo trattamento con allumina)	M 0,10	M 0,10	M 0,11	--	--	--	--	--
Δ K	M 0,01	M 0,01	--	M 0,16	M 0,13	--	M 0,25	M 0,20
Panel test: odore e sapore	diffetti	med. = 0	med. 0-2,5	med. > 6,0	accettabile	buono	--	accettabile
	fruttato	med. > 0						buono

M = massimo m = minimo

<sup>1</sup> Δ 5,23-stigmastadienolo + clisterolo + β-sitosterolo + sitostanolo + Δ<sup>5</sup>-avenasterolo + Δ<sup>5,24</sup>-stigmastadienolo

ECN 42 = "equivalent carbon number" a 42 atomi di carbonio (quantità di tutti i trigliceridi con 42 atomi di carbonio, inclusi tutti quelli che si ottengono sottraendo al totale 2 carboni ogni insaturazione e considerati senza i tre atomi di carbonio della glicerina); HPLC, determinati mediante analisi HPLC; calcolati, determinati mediante la composizione degli acidi grassi

Camp. = Campesterolo

Tabella 10. Contenuto e composizione della frazione degli steroli dell'insaponificabile di oli da diverse oleaginose

Grasso - olio	Oliva	Mais	Girasole ad alto oleico	Girasole ad alto linoleico	Arachide	Soia	Colza	Vinacciolo	Palma	Palmisti (palma kernel)	Cocco	Burro di Cacao
Steroli (% degli steroli totali)	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Colesterolo	Max 0.5	Max 0.4	Max 0.5	Max 0.5	Max 0.6	Max 0.8	Max 0.6	Max 0.5	1.0-4.0	Max 1.0	Max 0.1	0.8-1.3
Brassicasterolo	Max 0.1	-	-	-	Max 0.1	Max 0.2	6.013.5	Max 0.1	-	-	-	Max 0.5
24-metilcolesterolo	Max 0.5	0.6-2.2	Max 0.3	Max 0.3	Max 0.8	0.5-1.5	0.3-1.5	Max 0.5	0.3-0.5	-	-	Max 0.3
Campesterolo	Max 3.8	16.0-23.0	7.5-11.5	7.5-10.0	12.0-17.0	16.0-24.0	30.0-36.0	9.0-14.0	19.0-24.0	8.0-13.0	6.0-10.0	8.0-11.0
Campestanolo	Max 0.5	0.9-2.5	Max 0.5	Max 0.5	Max 0.8	0.5-1.5	Max 0.1	Max 0.1	Max 2.0	Max 1.0	Max 1.0	Max 0.2
Stigmasterolo	Max 1.8	4.5-8.0	8.0-13.0	6.5-10.0	6.5-13.0	16.0-24.0	Max 1.0	8.0-12.0	7.0-14.0	12.0-16.0	13.0-20.0	22.0-29.0
7-Campesterolo	Max 0.1	Max 0.3	1.0-3.0	2.0-3.0	Max 0.3	Max 0.6	Max 0.5	Max 0.5	Max 0.7	-	Max 0.5	Max 0.2
5,23-Stigmastadienolo	-	Max 0.5	Max 0.1	Max 1.0	Max 1.3	Max 1.0	Max 0.5	Max 0.5	Max 1.5	Max 1.5	Max 3.5	Max 0.2
Clerosterolo	Max 1.2	0.5-1.1	0.7-1.3	0.7-1.3	Max 1.3	0.5-1.3	Max 0.5	Max 1.0	Max 1.5	Max 1.5	Max 3.0	Max 0.9
β-sitosterolo	65.0-88.0	57.0-65.0	53.0-61.0	50.0-59.0	56.0-68.0	47.0-55.0	45.0-52.0	64.0-70.0	55.0-65.0	65.0-75.0	35.0-45.0	53.0-60.0
Sitostanolo	Max 1.8	2.0-5.0	0.3-1.5	0.5-1.8	Max 1.5	1.0-3.5	Max 0.5	2.5-5.0	-	Max 0.2	Max 2.0	Max 1.3
5-Avenasterolo	6.0-30.0	1.5-5.0	1.5-5.0	1.5-4.5	5.0-14.0	1.5-3.0	2.5-5.0	1.5-3.5	Max 1.5	1.0-4.0	15.0-30.0	2.0-3.0
7,9(11)-Stigmastadienolo	-	1.5-5.0	Max 1.0	1.0-2.0	Max 0.2	-	-					
5,24-Stigmastadienolo	Max 1.0	Max 0.5	0.5-2.5	0.5-2.5	Max 1.7	0.2-1.5	Max 1.0	Max 1.0	Max 0.7	Max 1.5	Max 2.5	0.4-0.8
7-Stigmastenolo	Max 0.5	0.2-1.0	6.5-19.0	10.0-17.0	Max 0.6	1.0-2.8	Max 0.3	0.5-2.5	Max 0.2	Max 1.0	Max 1.0	0.5-0.8
7-Avenasterolo	Max 1.1	0.3-1.0	3.0-6.0	3.0-6.5	Max 1.0	0.5-1.6	Max 0.3	Max 1.0	Max 0.2	Max 1.0	Max 1.0	0.2-0.5
Steroli totali mg/Kg	min 1000	7000-18000	2500-4500	2500-4500	1000-2000	2500-4500	4					2000-3000

Tabella 12. Minima quantità di olio (%) rivelata in miscela con oli vergini di oliva, in relazione al metodo di analisi.

OLI	Steroli	Acidi grassi	LLL	Steradieni	Trans isomeri	Assorbimento U.V.	Cere	Eritrodiolo
				mean	max			
Arachide	5	2		0.7	0.3			
Cacao	5	5		nd	nd			
Cartamo	0.3		1	nd	nd			
Cocco		0.1		nd	nd			
Colza	0.5	3		1.2	2.0			
Cotone	9	4	3	0.2	0.3			
Germe di grano	0.4			nd	nd			
Girasole	0.7		1,5	1.0	7.0			
Girasole (alto oleico)	0.7	20		1.0	4.0			
Girasole (alto oleico desterolizzato)		20		0.04	0.05	5.0		
Jojoba	2			nd	nd			
Lino	3	0.4		nd	nd			
Mais	1		3	1.0	2.0			
Oliva (raffinato fisicamente)				0.7	1.0	15		
Oliva (raffinato chimicamente)				3	15	30		
Olio di sansa				0.5	2.0		6-15	8
Palma	8	3		1.0	1.5			
Palma kernel		0.1		nd	nd			
Vinaccioli	7		1.5	0.2	0.4			
Sesamo	1.5		4	nd	nd			
Soya	2	3	3	1.2	2.0			
Te	2			nd	nd			

## *Bibliografia*

- Alarcon de la Lastra C, Barranco MD, Motilva V, Herrerias JM. Mediterranean diet and health: biological importance of olive oil. *Curr Pharm Des* **2001**, *7*, 933-950.
- Alloggio V, Caponio F, De Leonardis T. Influenza delle tecniche di preparazione della pasta di olive sulla qualità dell'olio. Nota I. Profilo quali-quantitativo delle sostanze fenoliche, mediante HPLC, in olio d'oliva vergine della cv Ogliarola Salentina. *Riv Ital Sost Grasse* **1996**, *73*, 355-360.
- Ambrosone L, Angelico G, Cinelli G, Di Lorenzo V, Ceglie A. The role of water in the oxidation process of extra virgin olive oils. *J Am Oil Chem Soc* **2002**, *79*, 577-581.
- Andrewes P, Busch JLHC, Joode T, Groenewegen A, Alexandre H. Sensory properties of virgin olive oil polyphenols: Identification of deacetoxy-ligstroside aglycone as a key contributor to pungency. *J Agric Food Chem* **2003**, *51*, 1415-1420.
- Angerosa F. Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *Eur J Lipid Sci Technol* **2002**, *104*, 639-660.
- Angerosa F, Solinas M. Influenza della frangitura sulle caratteristiche di qualità dell'olio d'oliva. *Atti del Seminario Internazionale "Olio di oliva e olive da tavola: tecnologia e qualità"*. Ed. Ist. Sper. Elaiotecnica, Città S. Angelo (Italy) **1990**, pp. 135-146.
- Angerosa F, Di Giacinto L. Caratteristiche di qualità dell'olio di oliva vergine in relazione ai metodi di frangitura. Nota II. *Riv Ital Sost Grasse* **1995**, *72*, 1-4.
- Aparicio R, Guadalupe L. Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, **2002**, *104*, 614-627.
- Barker ED. Fetal and infant origin of adult disease. The Medical Research Council Environmental Epidemiology Unit, University of Southampton. DJP, *BMJ London* **1992**.
- Beauchamp GK, Keast RS, Morel D, Lin J, et al. Ibuprofen-like activity in extra-virgin olive oil. *Nature*. **2005**, *437*, 45-46.
- Bonoli M, Bendini A, Cerretani L, Lercker G, Gallina Toschi T. Qualitative and semiquantitative analysis of phenolic compounds in extra virgin olive oils as a function of the ripening degree of olive fruits by different analytical techniques. *J Agric Food Chem* **2004**, *52*, 7026-7032.
- Brenes M, Garcia A, Rios JJ, Garcia P, Garrido A. Use of 1-acetoxypinoresinol to authenticate Picual olive oils. *Int J Food Sci Technol* **2002**, *37*, 615-625.
- Cantarelli C. Polifenoli nel frutto e nell'olio di oliva. *Riv Ital Sost Grasse* **1961**, *37*, 69-72.
- Canzoneri F. *Gazz. Chim. Ital.* **1906**, *36*, 372.
- Caponio F, Gomes T, Summo C, Pasqualone A. Influence of the type of olive-crusher used on the quality of extra virgin olive oils. *Eur J Lipid Sci Technol* **2003**, *105*, 201-206.
- Caramia G. Appropriate safe infant nutrition. *Alimentazione & Benessere* **2001**, *5*, 2-6.
- Caramia G. L'olio extra vergine d'oliva. Dalla leggenda al razionale scientifico degli aspetti nutraceutici. *Ped Med Chir* **2004**, *26*, 433-447.
- Caramia G, Frega N, Ruffini E, Cocchi M. Dieta e salute: importanza e affinità dei lipidi del latte materno e dell'olio d'oliva extra vergine. *Pediatra* **1999**, *21*, 15-21.
- Carrasco-Pancorbo A, Cerretani L, Bendini A, Segura-Carretero A., Del Carlo M, Gallina-Toschi T, Lercker G, Compagnone D, Fernández-Gutiérrez A. Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *J Agric Food Chem* **2005**, *53*, 8918-8925.
- Caruso D, Visioli F, Patelli R, Galli C, Galli G. Urinary excretion of olive oil phenols and their metabolites in humans. *Metab Clin Exp* **2001**, *50*, 1426-1428.
- Cerretani L, Bendini A, Rotondi A, Mari M, Lercker G, Gallina Toschi T. Evaluation of the oxidati-

ve stability and organoleptic properties of extra-virgin olive oils in relation to olive ripening degree. *Progress in nutrition* **2004**, *6*, 50-56.

Cerretani L, Bendini A, Biguzzi B, Lercker G, Gallina Toschi T. Preliminary investigation on the freezing storage effect on oxidative stability of not filtered extra-virgin olive oil. *J Commodity Sci* **2005**, *44*, 3-15.

Cornelli U, Berra B, Frega N, Gomelli M, et al. Squalene: pregi e difetti. Atti IV Congresso Nazionale Acidi Grassi Polinsaturi Omega 3, CLA e Antiossidanti. *Progress in Nutrition* **2003**, *5*, 116-48.

D'Andria R, Morelli G, Martuccio G, Fontanazza G, Patumi M. Valutazione della produzione e della qualità dell'olio di giovani piante di olivo allevate con diversi regimi idrici. *Italus Hortus* **1996**, *3*, 23-31.

Di Giovacchino L, Angerosa F, Di Giacinto L, Effect of mixing leaves with olives on organoleptic quality of oil obtained by centrifugation. *J Am Oil Chem Soc* **1996** *73*, 371-374.

Di Giovacchino L, Costantini N, Ferrante M L, Serraiocco A. Influence of malaxation time of olive paste on oil extraction yields and chemical and organoleptic characteristics of virgin olive oil obtained by a centrifugal decanter at water saving. *Grasas y Aceites* **2002** *53*, 179-186.

Di Giovacchino L, Sestili S, Di Vincenzo D. Influence of olive processing on virgin olive oil quality, *Eur J Lipid Sci Technol* **2002** *104*, 587-601.

Frega N, Bocci F, Lercker G. (1993a) -Acidi grassi liberi e diacilgliceroli quali parametri di qualità degli oli extra vergini di oliva. *Riv Ital Sostanze Grasse* **1993a** *70*, 153-155.

Frega N, Mozzon N, Lercker G. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *J Am Oil Chem Soc* **1999** *76*, 325-329.

Gallina Toschi T, Biguzzi B, Cerretani L, Bendini A, Rotondi A, Lercker G. Effect of crushing time and temperature of malaxation on the oxidative stability of a monovarietal extra-virgin olive oil, obtained by different industrial processing systems. *Progress in nutrition* **2004** *6* 132-138.

Gutiérrez-Rosales F, Ríos J J, Gómez-Rey L, Main Polyphenols in the bitter taste of virgin olive oil. Structural confirmation by on-line high-performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry. *J Agric Food Chem* **2003** *51*, 6021-6025.

Lercker G, Frega N, Bocci F, Servidio G. 'Veiled' extra-virgin olive oils: dispersion response related to oil quality. *J Am Oil Chem Soc* **1994** *71*, 657-658.

Lichtenstein AH, Erkkila AT, Lamarche B, Schwab US, et al. Influence of hydrogenated fat and butter on CVD risk factors: remnant-like particles, glucose and insulin, blood pressure and C-reactive protein. *Atherosclerosis* **2003** *171*, 97-107.

Lucas A. Long term programming effect of early nutrition – implication for the preterm infant. *J Perinatol* **2005** *25* S2:S2-6.

Mazzini I. L'uso dell'olio d'oliva nella medicina del mondo antico. *Med Hist J* **2000** *35*, 105-26.

Montedoro G F, Olio: varietà e tecnologia influenzano la qualità. *Terra e Vita* **1988** *48*, 68-69.

Owen RW, Giacosa A, Hull WE, Haubner R, et al. Olive oil consumption and health: the possible role of antioxidants. *Lancet Oncol* **2000** *1*, 107-112.

Perilli P, Valorizziamo l'olio d'oliva extra-vergine. *Terra eVita* **1991** *31*, 45-51.

Perona JS, Canizares J, Montero E, Sanchez-Dominguez JM, et al. Virgin olive oil reduces blood pressure in hypertensive elderly subjects. *Clin Nutr* **2004** *23*, 1113-21.

Rotondi A, Cerretani L, Bendini A, Mari M, Lercker G, Gallina Toschi T. Effect of olive ripening degree on the oxidative stability and organoleptic properties of Nostrana di Brisighella extra virgin olive oil., *J Agric Food Chem* **2004** *52*, 3649-3654.

Sacchi R. Interazione tra antiossidanti dell'olio vergine d'oliva 03ed acidi grassi omega-3 nei pro-

dotti ittici trasformati. Un paradigma della "gastronomia molecolare" mediterranea. Atti IV Congresso Nazionale Acidi Grassi Polinsaturi Omega 3, CLA e Antiossidanti. Progress in Nutrition **2003** 5, 182-83.

Sacchi R, Della Medaglia D, Spagna Musso S. Tecnologia di estrazione e componenti amari dell'olio extra-vergine di oliva. Programma DIT per la Diffusione dell'Innovazione Tecnologica. Portici (Italy) 1996.

Serra-Majem L, Ngo de la Cruz J, Ribas L, Tur JA. Olive oil and the Mediterranean diet beyond the rhetoric. Eur J Clin Nutr **2003** 57: S2-S7.

Servili M, Baldioli M, Montedoro G. Phenolic composition of virgin olive oil in relationship to some chemical and physical aspects of malaxation. Acta Hort **1994** 356, 331-336.

Servili M, Baldioli M, Mariotti F, Montedoro G. Phenolic composition of olive fruit and virgin olive oil: distribution in the constitutive parts of fruit and evolution during the oil mechanical extraction process. Acta Hort **1999** 474, 609-619.

Simopoulos AP. Omega-3 fatty acids in inflammation and autoimmune disease. J Am Coll Nutr **2002** 6, 495-505.

Tsimidou M. Polyphenols and quality of virgin olive oil in retrospect. Ital J Food Sci **1998**, 10 99-115.

Tsimidou M Z, Georgiou A, Koidis A, Boskou D, Loss of stability of "veiled" (cloudy) virgin olive oils in storage. Food Chem **2005** 93, 377-383.

Velasco J, Dobarganes C. Oxidative stability of virgin olive oil. Eur J Lipid Sci Technol **2002** 104, 661-676.

Vichi S, Castellote A I, Pizzale L, Conte L S, Buxaderas S, Lopez-Tamames E. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. J Chrom A **2003a** 983, 19-33.

Vichi S, Pizzale L, Conte L S, Buxaderas S, Lopez-Tamames E. Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: Modifications induced by oxidation and suitable markers of oxidative status. J Agric Food Chem **2003b** 51, 6564-6571.

Visioli F, Galli C, Bornet F, Mattei A, Patelli R, Galli G, Caruso D. Olive oil phenolics are dose-dependently absorbed in humans. FEBS Lett **2000** 468, 159-160.

Visioli F, Caruso D, Grande S, Bosisio R, et. Al. Virgin Olive Oil Study (VOLOS): vasoprotective potential of extra virgin olive oil in mildly dyslipidemic patients. Eur J Nutr **2005** 44, 121-7.

Visioli F, Grande S, Bogani P, Galli C. The role of antioxidants in the mediterranean diets: focus on cancer. Eur J Cancer Prev **2004** 13, 337-43.

Vitagliano M. Industrie Agroalimentari, Hoepli, Milano, 1987.

## GLI AUTORI

### **Prof. Giovanni Lercker**

Laureato in Chimica il 27 luglio del 1970, è nominato Professore di ruolo (II fascia) nel 1980, all'Università degli Studi di Bologna, poi Professore di ruolo (I fascia) nel 1986, all'Università degli Studi di Udine, nel settore di "Scienze e Tecnologie Alimentari". Dal 1/11/93 si trasferisce sulla cattedra di "Tecnologia degli Oli, Grassi e Derivati" presso la Facoltà di Agraria dell'Università degli Studi di Bologna, materia che insegna attualmente, insieme ad "Analisi Chimiche dei Prodotti Alimentari" ed "Industrie Agrarie e Gestione della Qualità nelle Industrie Agroalimentari". È autore e co-autore di oltre 350 lavori sperimentali, prevalentemente su argomenti relativi alla composizione, trasformazione, stabilità ed analisi delle sostanze grasse alimentari.

### **Prof. Giuseppe Caramia**

Laureato in Medicina e Chirurgia nel 1958, si è specializzato in Pediatria nel 1961, in Malattie Infettive nel 1968 ed in Neuropsichiatria Infantile nel 1972. Dal 1968 al 2000 è Primario Pediatra di ruolo, prima presso la Divisione Pediatrica dell'Ospedale di Senigallia e poi presso la Divisione Pediatrica e Neonatologia dell'Ospedale Materno Infantile dell'Ospedale "G. Salesi" di Ancona. Negli anni 1980-1988 è docente presso la Scuola di Specializzazione in Pediatria dell'Università degli Studi di Modena e dal 1981 al 1995 presso quella delle Marche. È autore di oltre 600 pubblicazioni su argomenti clinico-pediatrici.

### **Dott. Stefano Cerni**

Laureato in Scienze Agrarie nel 1982 ed iscritto all'Albo degli Agronomi. È responsabile OLEA (Organizzazione Laboratori Esperti Assaggiatori) per la Regione Emilia-Romagna. Nel 2002 ha superato il corso da Capo Panel per l'organizzazione delle sedute di analisi sensoriale dell'olio di oliva. Accademico corrispondente dell'Accademia Agraria di Pesaro ed autore di numerose pubblicazioni a carattere divulgativo aventi come argomento la qualità e la sicurezza dei prodotti alimentari. Attualmente è funzionario della Provincia di Rimini e svolge attività in merito alla promozione e valorizzazione dei prodotti alimentari del territorio.

### **Dott.ssa Tullia Gallina Toschi**

Laureata il 9 luglio del 1990 in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche, acquisisce il titolo di Dottore di Ricerca in Biotecnologie degli Alimenti nel 1993 e dal 1994 svolge attività di Ricercatore Universitario per l'Università degli Studi di Bologna. Dall'anno accademico 1998-99 è docente del corso di Analisi Chimiche dei Prodotti Alimentari per il C.d.L. in Scienze e Tecnologie Alimentari della Facoltà di Agraria di Bologna. È autrice e co-autrice di oltre 50 lavori sperimentali, aventi come argomenti principali la composizione, trasformazione, stabilità ed analisi delle sostanze grasse alimentari.

### **Dott.ssa Alessandra Bendini**

Laureata il 15 marzo del 1995 in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche, acquisisce il titolo di Dottore di Ricerca in Biotecnologie degli Alimenti nel 1999 e dal 1999 ad oggi svolge attività di ricerca per l'Università degli Studi di Bologna, attraverso contratti di collaborazione e borse di studio. Nell'anno accademico 2002-03 è docente del corso di Analisi Chimiche, Fisiche e Sensoriali dei Prodotti Alimentari per il C.d.L. in Biotecnologie Agro-Industriali della Facoltà di Scienze, dell'Università di Verona. È autrice e co-autrice di oltre 25 lavori sperimentali, pubblicati su riviste nazionali ed internazionali, su argomenti relativi alla stabilità ed analisi delle sostanze grasse alimentari, con particolare riferimento allo studio degli estratti fenolici degli oli vergini di oliva e alla valutazione della loro attività antiossidante.

**Dott. Lorenzo Cerretani**

Laureato il 21 marzo del 2002 in Scienze e Tecnologie Alimentari presso l'Università di Bologna, nello stesso anno conclude il Master Universitario di I livello in Produzione, Trasformazione e Mercato dell'Olio di Oliva, presso l'Università degli Studi di Teramo. E' assaggiatore iscritto all'elenco di esperti di oli vergini ed extravergini di oliva. E' tra gli organizzatori dei Corsi di Idoneità Fisiologica all'Assaggio dell'Olio di Oliva, tenuti presso il Campus di Scienze degli Alimenti di Cesena. Attualmente è iscritto all'ultimo anno del Dottorato di Ricerca in Scienze degli Alimenti. E' autore e co-autore di oltre 20 lavori sperimentali, pubblicati su riviste nazionali ed internazionali, aventi come oggetto lo studio degli estratti fenolici degli oli vergini di oliva e alla valutazione della loro attività antiossidante.

**Dott.ssa Alegria Carrasco Pancorbo**

Laureata nel 2002 in Chimica presso l'Università di Granada in Spagna, nel 2004 ha svolto un periodo di attività di ricerca di sei mesi presso il Campus di Scienze degli Alimenti di Cesena nell'ambito di un progetto di interscambio Italia-Spagna. Attualmente è iscritta al terzo anno del Dottorato di Ricerca in Chimica Analitica presso la facoltà di chimica dell'Università di Granada. E' autrice e co-autrice di oltre 10 lavori sperimentali, pubblicati su riviste nazionali ed internazionali, relativi, in particolare, all'analisi mediante tecniche ad elevata risoluzione di componenti a struttura fenolica di estratti di oli vergini di oliva.

**Dott. Guido Cladini**

Laureato il 18 marzo del 2003 in Scienze e Tecnologie Alimentari presso la Facoltà di Agraria dell'Università di Bologna, dopo il conseguimento del "Master of Science in Agro Food Management" a Montpellier in Francia, presso l'"Ecole Nationale Supérieure Agronomique". Nel 2004 è assistente del Responsabile di Progetto per il "Programma Regionale d'Innovazione" (Azione 2.3.2 del DOCUP Regione Abruzzo), dell'Università degli Studi di Teramo. Attualmente si occupa del settore di logistica e distribuzione in un'azienda alimentare.



Finito di stampare  
nel mese di Novembre 2005  
presso la Litografia FILOGRAF di Forlì