

MAURIZIO SERVILI\*, SONIA ESPOSTO\*, AGNESE TATICCHI\*,  
STEFANIA URBANI\*, ROBERTO SELVAGGINI\*, ILONA DI MAIO\*,  
GIANFRANCESCO MONTEDORO\*

## I progressi dell'elaiotecnica

Le nuove conoscenze scientifiche nel settore degli oli extravergini di oliva permettono di delineare un quadro relativo le sue qualità molto più completo di quello meramente merceologico. I composti fenolici idrofili e le sostanze volatili (Servili e Montedoro, 2002; Servili et al., 2004; Angerosa et al. 2004), responsabili delle sue proprietà salutistiche e sensoriali rappresentano i veri elementi di esclusività della composizione degli oli extravergini di oliva. Gli antiossidanti più esclusivi degli oli extravergini di oliva sono però rappresentati dai composti fenolici idrofili (Servili e Montedoro, 2002; Servili et al., 2004; Baldioli et al., 1996). Questi composti sono originati durante il processo di estrazione meccanica dell'olio a partire dalle sostanze fenoliche presenti nel frutto dell'oliva (Servili e Montedoro, 2002; Servili et al., 2004; Servili, De Stefano et al., 1999). L'olio vergine di oliva contiene, infatti, fenil-acidi, fenil-alcoli e diversi derivati dei secoiridoidi (tab. 1). Tra questi ultimi composti va annoverata la forma dialdeidica dell'acido decarbossimetil-elenoico legata al 3,4-DHPEA, o p-HPEA (3,4-DHPEA-EDA o p-HPEA-EDA), un isomero dell'oleuropeina aglicone (3,4-DHPEA-EA), e del ligustriside (p-HPEA-EA) che sono i più concentrati composti fenolici dell'olio vergine di oliva (Servili e Montedoro, 2002; Servili et al., 2004; Servili, Baldioli et al., 1999; Montedoro et al., 1993) (fig. 1). Queste sostanze derivano dalla conversione enzimatica, dovuta all'attività delle  $\beta$ -glucosidasi del frutto (Servili e Montedoro, 2002; Servili et al., 2004), dei secoiridoidi glucosidi dell'oliva quali l'oleuropeina, la demetiloleuropeina e il ligustroside (fig. 2). Oltre ai secoiridoidi sono i

\* D.S.E.E.A., Sezione di Tecnologie e Biotecnologie degli Alimenti, Università degli Studi di Perugia

lignani, come il pinoresinol e l'acetossi-pinoresinol, i composti fenolici idrofili maggiormente concentrati degli oli extravergini di oliva (fig. 3). I composti fenolici idrofili sono stati ampiamente studiati come antiossidanti naturali degli oli extravergini. Questi studi hanno riguardato principalmente i derivati dell'oleuropeina (3,4-DHPEA e 3,4-DHPEA-EDA), del 3,4-DHPEA-EA e del ligustroside (p-HPEA, p-HPEA-EDA) e i lignani. Dai suddetti lavori scientifici è emerso che la resistenza all'ossidazione dell'olio e quindi la sua durata nel tempo prima che si instaurino processi di irrancidimento, è principalmente legata ai derivati dell'oleuropeina e del 3,4-DHPEA-EA, mentre i lignani sembrano avere un ruolo marginale in questo contesto (Servili e Montedoro, 2002; Servili et al., 2004; Baldioli et al., 1996). Dal punto di vista delle proprietà salutistiche relative ai composti fenolici idrofili, esse possono essere riassunte in alcuni punti fondamentali: a) inibizione dell'aggregazione delle piastrine del sangue e implicazione nella sintesi del tromboxano nelle cellule umane; b) inibizione dell'ossidazione dei fosfolipidi e dell'LDL colesterolo; c) induzione dell'apoptosi e differenziazione cellulare sulle cellule tumorali. Tutti questi aspetti oltre a mettere in evidenza il ruolo dei secoiridoidi sulla shelf-life dell'olio dimostrano come tali composti siano importanti nella prevenzione delle malattie cardiovascolari e potrebbero anche giocare un ruolo importante nella prevenzione di alcune forme tumorali (Petroni et al., 1996; Fabiani et al., 2002; 2003; 2006; Gill et al., 2005). La qualità sensoriale dell'olio extravergine di oliva è strettamente correlata ai composti fenolici in quanto sostanze d'impatto per le note sensoriali di "amaro" e "piccante", mentre i composti volatili sono alla base dell'aroma dell'olio (Angerosa et al., 2004; Andrewes et al., 2003; Gutierrez-Rosales et al., 2003). Per quanto riguarda le sensazioni di amaro e piccante dell'olio vergine di oliva, si è visto che il derivato del ligustroside ad anello aperto (il p-HPEA-EDA) risulta fortemente "piccante", mentre i composti ad anello chiuso (3,4-DHPEA-EA e p-HPEA-EA) dovrebbero rappresentare i componenti di impatto della sensazione di amaro. Il 3,4-DHPEA-EDA, invece sembra avere un ruolo secondario nel conferire la nota di "piccante" mentre contribuisce a quella di "amaro" (Andrewes et al., 2003; Gutierrez-Rosales et al., 2003). Va in ogni modo chiarito che negli oli vergini di oliva a concentrazione fenolica medio-alta cioè superiore ai 300 mg/Kg, questi due gruppi di composti sono generalmente presenti in forma combinata. Le due sensazioni organolettiche di piccante e amaro normalmente, quindi, si ritrovano simultaneamente ma, in genere il "piccante" prevale sull'amaro. Per quanto concerne i composti volatili sono più di 180 quelli identificati

ACIDI FENOLICI E DERIVATI	IDROSSI-ISOCROMANI
Acido Vanillico	ALCOLI FENOLICI
Acido Siringico	
Acido p-Cumarico	(3,4-Diidrossifenil)etanolo (3,4 DHPEA)
Acido p-Cumarico	(p-Idrossifenil)etanolo (p-HPEA)
Acido Gallico	(3,4-Diidrossifenil)etanolo-Glucoside
Acido Caffeoico	
Acido Protocatechico	DERIVATI DELL'ACIDO IDROSSICINNAMICO
Acido p-Idrossibenzoico	Verbascoside
Acido Ferulico	
Acido Cinnammico	
4-(acetossietil)-1,2-diidrossibenzene	
Acido Benzoico	
SECOIRIDOIDI	
Forma dialdeidica dell'acido decarbossimetil elenolico legato al 3,4-DHPEA (3,4 DHPEA-EDA)	
Forma dialdeidica dell'acido decarbossimetil elenolico legato al p-HPEA (p-HPEA-EDA)	
Oleuropeina Aglicone (3,4 DHPEA-EA)	
Ligustroside Aglicone	
p-HPEA-Derivati	
Forma dialdeidica dell'oleuropeina aglicone	
Forma dialdeidica del ligustroside aglicone	
LIGNANI	
(+)-1-Acetossipinoresinolo	
(+)-Pinoresinolo	
FLAVONOIDI	
Apigenina	
Luteolina	

Tab. 1 *Composti fenolici presenti nell'olio vergine di oliva (VOO)*

nell'olio vergine di oliva ma la loro correlazione con il flavour del prodotto non è ancora ben conosciuta (Angerosa et al., 2004). In quest'ambito, si può affermare che l'aroma dell'olio di oliva vergine evidenzia note aromatiche molto diverse tra loro quali "fruttato erbaceo", "floreale", "mela verde", "pomodoro", "mandorla" ecc. Allo stato attuale delle conoscenze è stata documentata solo la relazione tra l'aroma di "fruttato erbaceo" e le aldeidi e gli alcoli saturi e insaturi a C 5ed C6, che si originano dall'attività della lipossigenasi (LPO) durante l'estrazione meccanica dell'olio (Angerosa et al., 2004) (fig. 4 ).

I composti fenolici e le sostanze volatili a impatto sensoriale rappresentano anche i principali markers in grado di definire l'effetto della tecnologia di estrazione meccanica sulle caratteristiche qualitative del prodotto finale

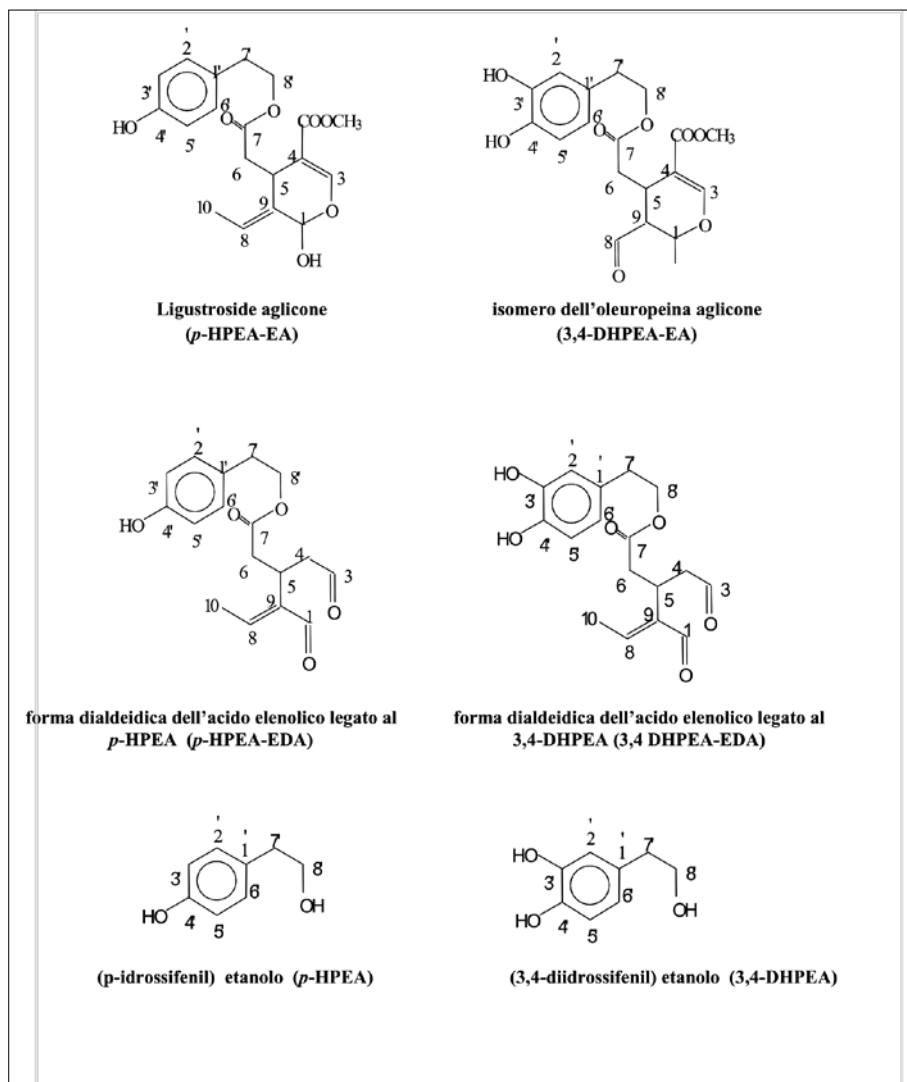


Fig. 1 *Struttura chimica dei secoiridoidi derivati e dei fenil-alcoli presenti nell'olio vergine di oliva*

(Servili e Montedoro, 2002; Servili et al., 2004; Angerosa et al., 2004). L'innovazione di processo in questo settore si sta, infatti, orientando verso alcune linee guida fondamentali: a) produrre oli sempre più caratterizzati da un elevato impatto sia sensoriale che salutistico; b) definire tecnologie innovative volte a valorizzare i prodotti secondari dell'estrazione meccanica quali le sanse vergini e le acque di vegetazione. Nei riguardi del miglioramento della

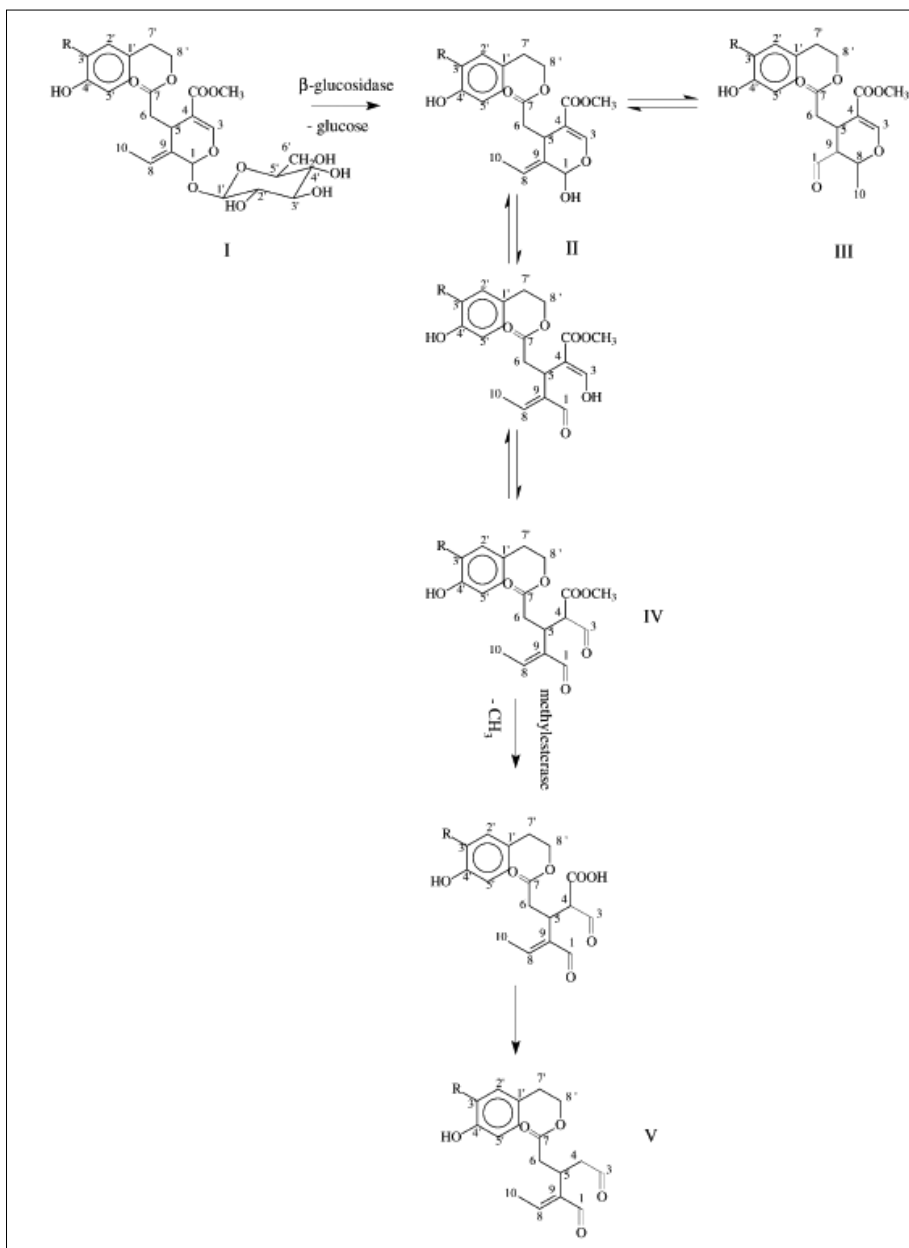


Fig. 2 *Biogenesi dei secoiridoidi agliconi dai glucosidi*

(I) R = H: ligustroside; R = OH: oleuropeina. (II) R = H: p-HPEA-EA (III) R = OH: 3,4-DHPEA-EA (IV) R = H: forma aldeidica del ligustroside aglicone; R = OH: forma dialdeidica dell'oleuropeina aglicone (V) R = H: p-HPEA-EDA; R = OH: 3,4-DHPEA-EDA.

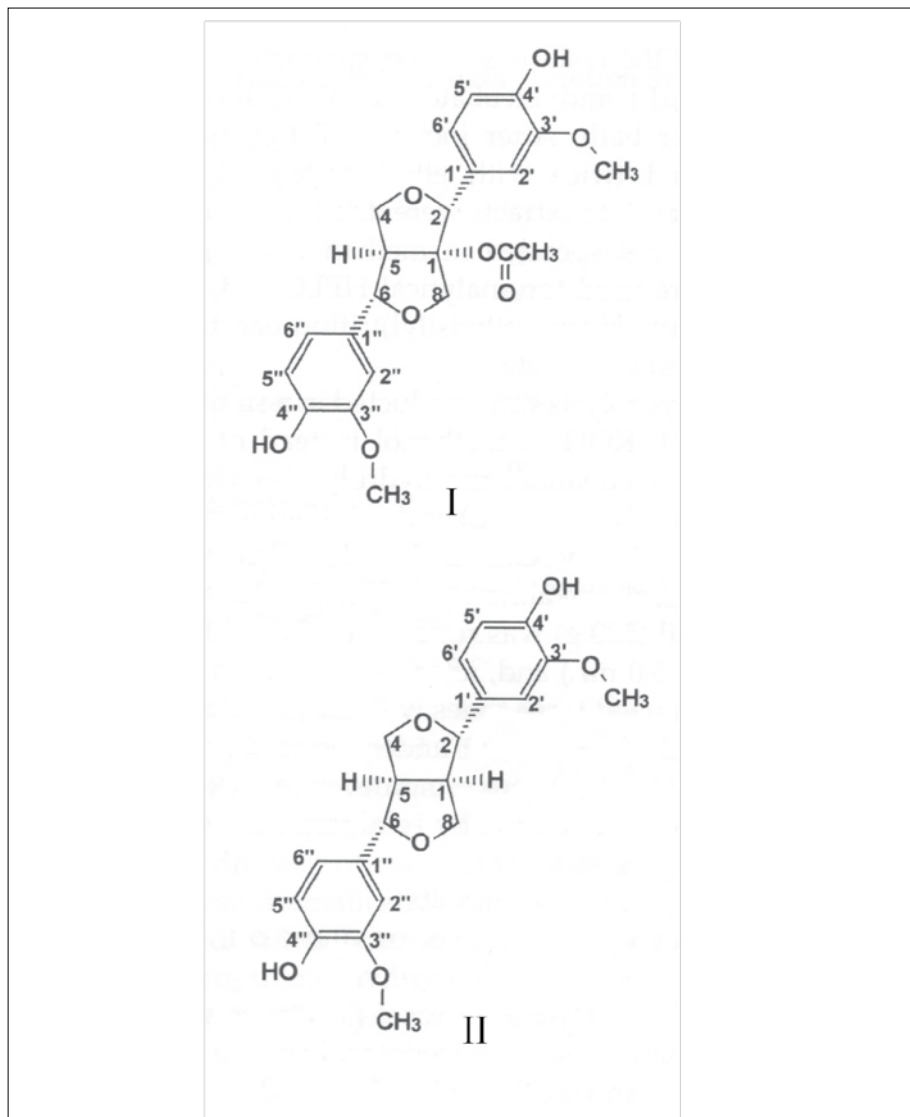
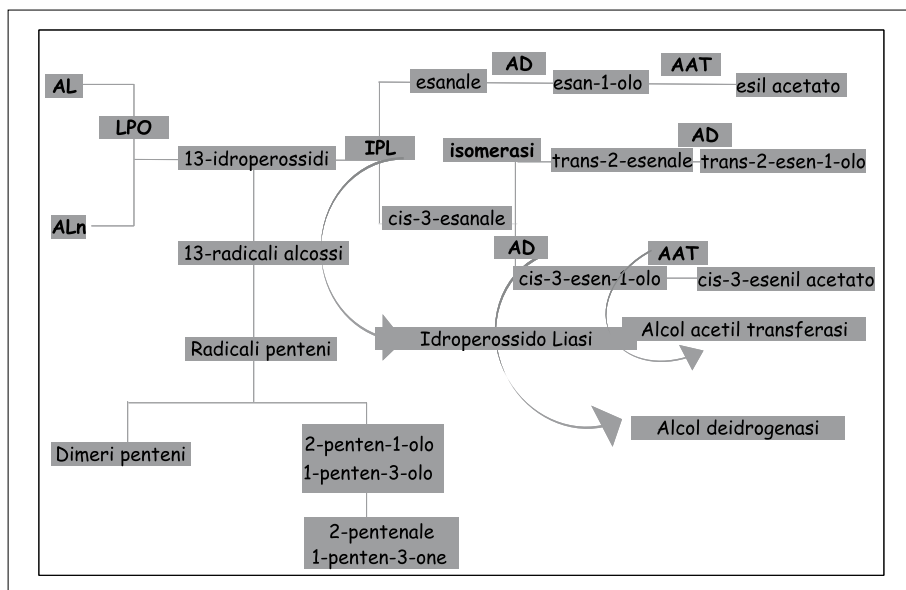


Fig. 3 *Struttura chimica dei lignani presenti nell'olio vergine di oliva. I (+)-1-Acetossipinoresinol. II (+)-1-Pinoresinol*

qualità dell'olio l'innovazione di processo muove da alcune conoscenze di base, relative alla composizione e alla distribuzione degli enzimi endogeni nel frutto (Servili et al. 2000; 2007), che hanno evidenziato come la mandorla sia particolarmente ricca di attività perossidasi (POD) in grado di degradare i composti fenolici idrofili nel corso del processo estrattivo, e allo stesso



	cv.FRANTOIO						
	POLPA			CONTRIBUTO %	SEME		
PPO	15,5	±	1,2	100	-	±	-
POD	27,4	±	1,7	59,2	210,4	±	12,8
LPO	2,3	±	0,2	81,95	6,0	±	0,8
	cv.CORATINA						
	POLPA			CONTRIBUTO %	SEME		
PPO	4,8	±	0,1	100	-	±	-
POD	13,1	±	1,1	41,48	209,5	±	8,4
LPO	2,7	±	0,3	81,8	7,2	±	0,9

Tab. 2 Attività enzimatica (U/mg.) e contributo (%) valutati nelle parti costitutive del frutto dell'oliva (I risultati sono il valore medio di tre determinazioni indipendenti  $\pm$  deviazione standard) (Servili et al., 2007)

Un ulteriore punto cruciale dell'innovazione di processo nel settore dell'estrazione meccanica degli oli di oliva è relativo al controllo selettivo delle ossido-reduzzasi, quali polifenolossidasi (PPO), perossidasi e lipossigenasi durante il processo di gramolatura. Va, infatti, ricordato che dopo la frangitura l'intero patrimonio enzimantico del frutto dell'oliva rimane attivo e in particolare, mentre l'attività lipossigenasica andrebbe favorita nella fase di gramolatura, in quanto alla base della produzione aromantica, le attività volte alla degradazione dei composti fenolici svolte da polifenolossidasi e perossidasi, andrebbero inibite (Servili et al., 2003a, 2003b). Il controllo del contenuto in  $O_2$  in fase di gramolatura, operato mediante gramolatrici confinate a tenuta di gas, permette di ottimizzare il contenuto fenolico e aromatico degli oli extravergini di oliva. I risultati ottenuti su alcune cultivar italiane hanno, infatti, permesso di osservare, come il controllo sistematico dell'ossigeno presente nello spazio di testa delle gramolatrici, consenta di regolare in modo selettivo la composizione fenolica degli oli riducendone la concentrazione nelle cultivar particolarmente ricche, e aumentandola in quelle caratterizzate da una bassa concentrazione fenolica (tab. 6) (Servili et al., 2008). Aspetto fondamentale di questa parte della ricerca è relativo al fatto che l'effetto del controllo dell'ossigeno in fase di gramolatura ha un impatto selettivo sulla concentrazione fenolica. La produzione aromatica degli oli ha evidenziato, infatti, un andamento indipendente dal contenuto in ossigeno utilizzato nel corso di tale processo (tab. 7) (Servili et al., 2008). In termini di separazione solido-liquido l'uso dei decanter di nuova generazione caratterizzati da un bassissimo apporto di acqua di diluizione ha permesso di ri-



	FRANTOIO CV.			
	SEME		POLPA	
ALDEIDI				
2-Pentenale (E)	0.28	(0.03)a	0.74	(0.06)b
Esanale	6.39	(0.55)a	2.97	(0.04)b
2-Esenale (E)	1.22	(0.46)a	51.35	(1.94)b
2,4-Esadienale (E,E)	0.10	(0.02)a	0.49	(0.02)b
ALCOLI				
1-Pentanol	0.54	(0.01)a	0.57	(0.08)a
2-Penten-1-olo (E)	0.03	(0.00)a	0.19	(0.00)b
1-Penten-3-ol	0.42	(0.04)a	2.07	(0.03)b
1-esanol	0.68	(0.02)a	0.34	(0.02)b
3-Esen-1-olo (E)	0.01	(0.00)a	0.01	(0.00)a
3-Esen-1-olo (Z)	0.22	(0.00)a	0.79	(0.03)b
2-Esen-1-olo (Z)	37.40	(0.18)a	24.93	(1.24)b
	CORATINA CV.			
	SEME		POLPA	
ALDEIDI				
2-Pentenale (E)	0.16	(0.02)a	0.78	(0.01)b
Esanale	4.38	(1.4)a	3.22	(1.51)a
2-Esenale (E)	0.13	(0.03)a	44.48	(0.16)b
2,4-Esadienale (E,E)	-		0.52	(0.07)
ALCOLI				
1-Pentanol	0.39	(0.06)a	0.23	(0.01)b
2-Penten-1-olo (E)	0.02	(0.00)a	0.63	(0.04)b
1-Penten-3-ol	0.50	(0.03)a	5.45	(0.15)b
1-esanol	0.31	(0.06)a	0.74	(0.04)b
3-Esen-1-olo (E)	0.01	(0.00)a	0.03	(0.00)b
3-Esen-1-olo (Z)	0.16	(0.02)a	1.93	(0.10)b
2-Esen-1-olo (Z)	14.21	(2.64)a	33.82	(3.35)b

Tab. 3 *Composti volatili prodotti dalla pathway della lipossigenasi da polpa e seme di oliva franti in Cv. Frantoio e Coratina (µg/g). (I risultati sono il valore medio di tre determinazioni indipendenti ± deviazione standard. Le lettere riportate in apice sono i risultati dell'ANOVA e le lettere uguali rappresentano differenze statistiche non significative [P <0.05]) (Servili et al., 2007)*

durre le perdite di composti fenolici idrofili nella fase di estrazione dell'olio pur raggiungendo livelli di separazione dell'olio nettamente superiori ai decanter di vecchia generazione (tab. 8) (Montedoro et al., 2005). Le nuove tendenze tecnologiche volte alla valorizzazione dei prodotti secondari dell'estrazione meccanica quali le sanse vergini e le acque di vegetazione muovono dalla constatazione che tali prodotti sono fortemente ricchi di composti fenolici bioattivi caratterizzati dalle stesse proprietà salutistiche di quelli contenuti negli oli extravergini

	cv. FRANTOIO					
	TRADIZIONALE			DENOCCIOLATO		
3,4-DHPEA	1,9	±	0,3a	1,8	±	0,2a
p-HPEA	4,6	±	0,4a	4,9	±	0,4a
3,4-DHPEA-EDA	88,8	±	7,2a	112,4	±	10,1b
p-HPEA-EDA	43,8	±	3,1a	54,8	±	3,1b
3,4-DHPEA-EA	30,3	±	2,7a	42,8	±	3,6b
(+)-1acetossinoresinolo	40,7	±	2,3a	42,8	±	1,1a
(+)-pinoresinolo	4,2	±	0,4a	4,5	±	0,5a
	cv. CORATINA					
	TRADIZIONALE			DENOCCIOLATO		
3,4-DHPEA	3,1	±	0,2a	2,8	±	0,3a
p-HPEA	14,9	±	1,1a	15	±	0,8a
3,4-DHPEA-EDA	365,2	±	18,6a	507,1	±	19,9b
p-HPEA-EDA	92,8	±	7,8a	115,9	±	6,2b
3,4-DHPEA-EA	101,2	±	5,8a	125,9	±	7,1b
(+)-1acetossinoresinolo	41,1	±	1,1a	44	±	1,8a
(+)-pinoresinolo	8,4	±	0,6a	10,4	±	0,6b

Tab. 4 *Composizione fenolica (mg/kg) degli oli ottenuti dalle cv Coratina e Frantoio mediante estrazione tradizionale e denocciolatura (I risultati sono il valore medio di tre determinazioni indipendenti ± deviazione standard. Le lettere riportate in apice sono i risultati dell'ANOVA e le lettere uguali rappresentano differenze statistiche non significative [P <0.05]) (Servili et al., 2007)*

di oliva (Servili, Baldioli et al., 1999). Vanno nella direzione della valorizzazione delle sanse vergini le tecnologie volte alla loro denocciolatura e al loro essiccamento, con lo scopo di impiegarle nell'alimentazione zootecnica. Va, infatti, osservato come tali prodotti una volta essiccati e aggiunti nella razione di animali monogastrici o poligastrici, rappresentino una fonte di sostanze grasse di elevato valore biologico, in quanto caratterizzate dalla stessa composizione acidica degli oli extravergini di oliva e al tempo stesso, contengono un elevato livello di sostanze fenoliche (derivati dei secoiridoidi, in particolare) che possono rappresentare una fonte di antiossidanti naturali. I primi risultati ottenuti sugli ovini hanno mostrato che l'uso di tale prodotto ha aumentato la qualità del latte migliorando la composizione acidica del grasso, incrementando, in particolare, il contenuto in acido oleico e diminuendo quello in acidi grassi saturi. Allo stesso tempo l'uso di sansa, ha aumentato la stabilità ossidativa, sia del latte che dei derivati. Questo aspetto è probabilmente dovuto al trasferimento nel latte di una parte della frazione fenolica idrofila contenuta nelle sanse denocciolate ed essiccate.

Le tecnologie applicate alle acque di vegetazione, basate su processi di filtrazione su membrana, vedono quale fine ultimo il recupero dei composti fe-

	cv FRANTOIO					
	TRADIZIONALE			DENOCCIOLATO		
ALDEIDI						
2-Pentenale (E)	39,6	±	2,5a	35,7	±	2,7a
Esanale	834	±	37,9a	748,4	±	27,9b
2-Esanale (E)	24006	±	650,5a	27866,2	±	705,5b
2,4-Esadienale (E,E)	200,3	±	22,3a	256,5	±	12,1b
ALCOLI						
1-Pentanololo	95,5	±	4,9a	20,8	±	1,7b
2-Penten-1-olo (E)	36,3	±	1,5a	12,8	±	2,1b
1-Penten-3-olo	285,9	±	10,7a	114,5	±	4,6b
1-Esanolo	1457	±	50,4a	405	±	18,4b
3-Esen-1-olo (E)	44,7	±	1,8a	21,5	±	2,3b
3-Esen-1-olo (Z)	243,1	±	18,8a	163,7	±	8,0b
2-Esen-1-olo (Z)	19912	±	705,9a	6446,1	±	205,9b
	cv.CORATINA					
	TRADIZIONALE			DENOCCIOLATO		
ALDEIDI						
2-Pentenale (E)	33,1	±	1,0a	49,4	±	1,7b
Esanale	877,5	±	68,5a	698,6	±	57,0b
2-Esanale (E)	24084	±	834,1a	33362,1	±	964,3b
2,4-Esadienale (E,E)	258,4	±	33,0a	385,4	±	17,9b
ALCOLI						
1-Pentanololo	98,6	±	4,4a	17,2	±	1,1b
2-Penten-1-olo (E)	22,8	±	0,8a	23	±	2,4a
1-Penten-3-olo	335,8	±	15,5a	324,7	±	20,4a
1-Esanolo	1495,1	±	66,5a	348,5	±	10,5b
3-Esen-1-olo (E)	37,2	±	2,2a	7,1	±	0,4b
3-Esen-1-olo (Z)	252,4	±	14,3a	212,9	±	16,5b
2-Esen-1-olo (Z)	16914	±	674,8a	3529,4	±	742,6b

Tab. 5 *Composti volatili (µg/Kg) degli oli provenienti da cv. e Frantoio di Coratina ottenuti mediante estrazione tradizionale e denocciolatura (I risultati sono il valore medio di tre determinazioni indipendenti ± deviazione standard. Le lettere riportate in apice sono i risultati dell'ANOVA e le lettere uguali rappresentano differenze statistiche non significative [P < 0.05]). (Servili et al., 2007)*

nolici bioattivi. Le acque di vegetazione sono, infatti, particolarmente ricche dei derivati dei secoiridoidi provenienti dall'idrolisi enzimatica di oleuropeina, demetiloleuropeina e ligustroside contenuti nel frutto dell'oliva (Servili, Baldioli et al., 1999). Nel corso del processo di estrazione meccanica, infatti, circa il 50% dell'intera concentrazione fenolica del frutto si trasferisce nelle acque di vegetazione. I processi di filtrazione su membrana, che vedono la combinazione di tecniche di microfiltrazione, ultrafiltrazione e osmosi inversa, permettono di

	PRESSIONE PARZIALE INIZIALE DELL'OSSIGENO NELLO SPAZIO DI TESTA DELLA GRAMOLA CONFINATA (kPa)							
	O2 = 0 Kpa		O2 = 30 Kpa		O2 = 50 Kpa		O2 = 100 Kpa	
	cv. <i>OGLIAROLA</i>							
3,4-DHPEA	1,0	± 0,02a	0,84	± 0,05b	0,64	± 0,004c	0,75	± 0,01d
<i>p</i> -HPEA	3,11	± 0,03a	3,12	± 0,7a	4,05	± 0,001b	4,18	± 0,03b
3,4-DHPEA-EDA	247,68	± 1,9a	235,16	± 5,5b	117,8	± 0,8c	118,09	± 0,03c
<i>p</i> -HPEA-EDA	126,41	± 0,4a	118,61	± 5,9b	86,28	± 0,3c	85,43	± 0,62c
(+)-1-acetossipinoresinolo	21	± 0,4a	25,39	± 1,5b	22,3	± 0,3ac	24,07	± 0,09bc
(+)-pinoresinolo	6,83	± 0,07a	7,57	± 0,3b	7,01	± 0,04a	7,12	± 0,03a
3,4-DHPEA-EA	212,21	± 0,1a	186,4	± 4,8b	100,88	± 1,1c	98,19	± 0,2c
	cv <i>CORATINA</i>							
3,4-DHPEA	6,79	± 0,7a	3,15	± 0,8b	4,4	± 0,7b	1,38	± 0,2c
<i>p</i> -HPEA	10,0	± 1,1a	5,88	± 0,5bc	7,8	± 0,9b	4,35	± 0,4c
3,4-DHPEA-EDA	478,87	± 16,2a	437,7	± 14,3b	343,08	± 11,5c	229,86	± 9,2d
<i>p</i> -HPEA-EDA	144,24	± 1,8a	135,3	± 1,59b	126,16	± 1,4c	125,11	± 3,1c
+1-acetossipinoresinolo	30,81	± 0,94a	25,83	± 2,8b	29,19	± 0,4ab	27,14	± 0,5ab
+pinoresinolo	8,12	± 0,03ab	7,96	± 0,04a	8,64	± 0,4b	7,93	± 0,1a
3,4-DHPEA-EA	475,59	± 13,9a	361,91	± 14,1b	339,15	± 6,9b	170,61	± 2,3c

Tab. 6 Effetto di diverse concentrazioni di ossigeno in gramolatura sulla composizione fenolica (mg/kg) degli oli di cv. *Coratina* e *Ogliarola* (Il contenuto fenolico rappresenta la media di tre sperimentazioni indipendenti ± deviazione standard. I valori in ogni riga con la stessa lettera non sono significativamente diversi l'uno dall'altro [ $P < 0.05$ ]). (Servili et al., 2008)

	PRESSIONE PARZIALE INIZIALE DELL'OSSIGENO NELLO SPAZIO DI TESTA DELLA GRAMOLA CONFINATA (KPa)			
	O <sub>2</sub> = 0 Kpa	O <sub>2</sub> = 30 Kpa	O <sub>2</sub> = 50 Kpa	O <sub>2</sub> = 100 Kpa
	cv. <b>OGLIAROLA</b>			
ALDEIDI				
2-Pentnale (E)	291,5 ± 31,8ab	343 ± 31,1a	247,5 ± 11,7b	269,5 ± 13,5b
Esanale	939,5 ± 9,2a	1546 ± 200,8b	1011,5 ± 27,6a	1499,5 ± 16,3b
2-Esanale (E)	4364,5 ± 912,2a	39130 ± 1054,7b	37315 ± 233,3b	38170 ± 1258,7b
ALCOLI				
1-Pentanolo	28,5 ± 2,1a	128 ± 6,8b	122,5 ± 3,5b	158 ± 1,4c
2-Penten-1-olo (E)	55,5 ± 3,5a	63 ± 4,6a	50,5 ± 9,2ab	38,5 ± 6,4b
1-Penten-3-ol	567 ± 17a	871 ± 4,7b	690 ± 1,4c	809,5 ± 3,5d
1-Esanolo	8357 ± 102,6a	9699 ± 106,1b	11660 ± 99c	13675 ± 63,6d
3-Esen-1-olo (E)	35 ± 1,2a	41 ± 3,5a	47,5 ± 2,1b	61,5 ± 2,1c
2-Esen-1-olo (Z)	286,5 ± 4,9a	434 ± 20,6b	341 ± 11,3c	400,5 ± 7,8d
2-Esen-1-olo (Z)	7662,5 ± 75,7a	8616 ± 87,9b	9355 ± 353,6c	9780 ± 60,8c
	cv. <b>CORATINA</b>			
ALDEIDI				
2-Pentenale (E)	548,5 ± 16,3ab	509,7 ± 5,8b	636,7 ± 17,9c	613 ± 51,2ac
Esanale	1187 ± 9,9a	1624,3 ± 30bc	1532,1 ± 27,3b	1744 ± 121,2c
2-Esanale (E)	51565 ± 827,3a	52900 ± 565,7ab	54340,5 ± 355,7b	53920 ± 332,1b
ALCOLI				
1-Pentanolo	40 ± 5,7a	54,3 ± 5b	39,4 ± 5a	48 ± 3,2ab
2-Penten-1-olo (E)	87,5 ± 0,7a	67 ± 0,2b	105,8 ± 5,7c	105 ± 8,3c
1-Penten-3-ol	890 ± 2,8a	820 ± 1,2b	1093,5 ± 33,7c	1185 ± 91,2c
1-Esanolo	2326 ± 49,5a	3694,2 ± 2b	1788 ± 57,2c	2170 ± 123,1a
3-Esen-1-olo (E)	25,5 ± 0,7ab	31,6 ± 3,8a	20 ± 1,9b	21 ± 1,9b
3-Esen-1-olo (Z)	561 ± 4,2a	513,6 ± 9,6b	486,3 ± 11,1b	498 ± 31,2b
2-Esen-1-olo (Z)	3654,5 ± 30,4a	5905 ± 321b	3350,1 ± 80,5a	4185 ± 35,6c

Tab. 7 *Effetto di diverse concentrazioni di ossigeno in gramolatura sulla frazione volatile (µg/kg) degli oli di cv. Coratina e Ogliarola . (Il contenuto in sostanze volatili rappresenta la media di tre sperimentazioni indipendenti ± deviazione standard. I valori in ogni riga con la stessa lettera non sono significativamente diversi l'uno dall'altro [P<0.005]). (Servili et al., 2008)*

	CV.CORATINA		CV.OGLIAROLA	
	DUE FASI	TRE FASI TRADIZIONALE	DUE FASI	TRE FASI TRADIZIONALE
3,4 DHPEA <sup>a</sup>	0,87 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,58 ± 0,08 <sup>b</sup>	0,66 ± 0,11 <sup>a</sup>	0,50 ± 0,11 <sup>a</sup>
<i>p</i> -HPEA	3,74 ± 0,07 <sup>a</sup>	2,34 ± 0,08 <sup>b</sup>	3,30 ± 0,10 <sup>a</sup>	4,22 ± 0,10 <sup>b</sup>
Acido Vanillico	0,41 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,19 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,26 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,14 ± 0,05 <sup>b</sup>
Acido Caffeico	0,16 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,12 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,09 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,21 ± 0,03 <sup>b</sup>
3,4 DHPEA-EDA	522,2 ± 13,5 <sup>a</sup>	427,2 ± 13,8 <sup>b</sup>	30,09 ± 1,03 <sup>a</sup>	18,53 ± 0,68 <sup>b</sup>
<i>p</i> -HPEA-EDA	78,16 ± 0,52 <sup>a</sup>	67,26 ± 2,55 <sup>b</sup>	20,99 ± 0,82 <sup>a</sup>	22,40 ± 0,33 <sup>a</sup>
LGNANI	38,41 ± 0,10 <sup>a</sup>	35,62 ± 1,11 <sup>b</sup>	48,00 ± 3,40 <sup>a</sup>	46,72 ± 5,78 <sup>a</sup>
3,4 DHPEA-EA	351,7 ± 11,0 <sup>a</sup>	244,9 ± 13,6 <sup>b</sup>	68,01 ± 6,00 <sup>a</sup>	52,04 ± 3,11 <sup>b</sup>
Polifenoli Totali <sup>(3)</sup>	673 ± 4 <sup>a</sup>	585 ± 7 <sup>b</sup>	304 ± 5 <sup>a</sup>	263 ± 4 <sup>b</sup>
Periodo di induzione [h]	17,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	15,5 ± 0,2 <sup>b</sup>	5,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	4,6 ± 0,1 <sup>b</sup>

Tab. 8 *Effetto del tipo di estrazione centrifuga sulla composizione fenolica (mg/kg) dell'olio vergine di oliva (I risultati sono il valore medio di tre determinazioni indipendenti ± deviazione standard. Le lettere riportate in apice sono i risultati dell'ANOVA e le lettere uguali rappresentano differenze statistiche non significative ( $P < 0.05$ ). (2) Le frazioni fenoliche sono state determinate per HPLC ed espressi in mg Kg<sup>-1</sup>. (3) I polifenoli Totali sono stati valutati colorimetricamente ed espressi in mg Kg<sup>-1</sup> di 3,4-DHPEA equivalenti). (Montedoro et al., 2005)*

ottenere dei concentrati fenolici parzialmente purificati che contengono elevate concentrazioni di derivati dei secoiridoidi mentre l'acqua ottenuta quale permeato delle membrane, caratterizzata da un bassissimo carico organico, può essere riciclata nel processo estrattivo. I composti fenolici contenuti nel concentrato purificato possono essere recuperati e utilizzati quali nuova fonte di antiossidanti naturali, a elevato valore biologico, da utilizzare per la produzione di alimenti funzionali e/o di integratori alimentari. Va infatti osservato come i soli alimenti che contengono derivati dei secoiridoidi a elevata attività biologica siano gli oli extravergini di oliva di alta qualità e alcune tipologie di olive da tavola. La produzione di estratti fenolici derivanti dalle acque di vegetazione potrebbe permettere di produrre una linea di alimenti funzionali caratterizzati delle stesse sostanze fenoliche contenute nei sovracitati prodotti al fine di incrementare l'impatto salutistico dei composti fenolici dell'oliva all'interno dell'alimentazione umana, aumentando la tipologia di alimenti che lo potranno contenere.

## RIASSUNTO

L'olio extravergine di oliva, oltre ad avere un'ottima composizione acidica, contiene un gruppo di composti, che essendo presenti in piccole quantità (2% circa del peso dell'olio) vengono definiti "minori". Tra questi ultimi, ricordiamo in particolare, i composti fenolici e volatili fondamentali nel definire un olio extravergine di oliva di alta qualità.

La loro presenza nel prodotto, però è fortemente influenzata da diversi fattori agronomici, in particolare, la varietà di appartenenza della drupa, e numerosi aspetti tecnologici.

Per tale motivo, oggi, il settore dell'elaiotecnica ha come scopi principali:

- la definizione di parametri tecnologici implicati nella produzione dei costituenti minori degli oli di oliva nel processo di estrazione;
- l'ottimizzazione delle variabili di processo, al fine di migliorare le proprietà salutistiche e sensoriali dell'olio, direttamente legate all'espressione genica delle cultivars;
- la valorizzazione dei prodotti secondari (acque di vegetazione, sanse vergini denocciolate), previo uso di sanse per l'alimentazione animale (bufale e conigli) e recupero di molecole ad alto potere antiossidante (polifenoli) dalle acque di vegetazione.

#### ABSTRACT

The extra virgin olive oil, in addition to having a optimal acidic composition, contains a group of compounds, defined "minor" because of their low quantity (2% of the oil weight).

Phenolic and volatile compounds belong to this group and they are very important for defining a high quality virgin olive oil.

Their presence in the final product strongly depends on some agronomic factors, the cultivar in particular, and on several technological aspects.

Nowadays, for these reasons, the olive oil extraction technologies have the following targets:

- the definition of technological parameters involved in the minor compounds' production during the virgin olive oil extraction;
- the optimization of the process variables for improving the virgin olive oil salutistic and sensorial properties, strictly related to the genetic expression of the cultivars;
- the by-products' valorisation (stoned olive pomaces and vegetation waters) by using olive pomaces for the animal feeding (cow buffalos and rabbits) and by recovering phenolic compounds with high antioxidant value (polyphenols) from olive vegetation waters.

#### BIBLIOGRAFIA

- ANDREWES P., BUSCH J.L.H.C., DE JOODE T., GROENEWEGEN A., ALEXANDRE H. (2003): *Sensory properties of virgin olive oil polyphenols: identification of deacetoxy-ligstroside aglycon as a key contributor to pungency*, «J. Agric. Food Chem.», 51, pp. 1415-1420.
- GUTIERREZ-ROSALES F., RIOS J.J., GOMEZ-REY M.L. (2003): *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.», 51, pp. 6021-6025.
- ANGEROSA F., SERVILI M., SELVAGGINI R., TATICCHI A., ESPOSTO S., MONTEDORO G.F. (2004): *Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality*, «J. Chromatogr. A», 1054, pp. 17-31.

- BALDIOLI, M., M. SERVILI, G. PERRETTI, and G.F. MONTEDORO (1996): *Antioxidant Activity of Tocopherols and Phenolic Compounds of Virgin Olive Oil*, «J. Am. Oil Chem. Soc.», 73, pp. 1589-1593.
- FABIANI R., DE BARTOLOMEO A., ROSIGNOLI P., SERVILI M., MONTEDORO GF., MOROZZI G. (2002): *Cancer chemoprevention by hydroxytyrosol isolated from virgin olive oil through G1 cell cycle arrest and apoptosis*, «European Journal Of Cancer Prevention», 11, pp. 351-358.
- FABIANI R., DE BARTOLOMEO A., ROSIGNOLI P., SERVILI M., MONTEDORO GF., MOROZZI G. (2003): *Effect of virgin olive oil phenols on proliferation, cell cycle and apoptosis of tumour cell lines*, «European Journal Of Public Health», 13 (4), pp. 121-122.
- FABIANI R., DE BARTOLOMEO A., ROSIGNOLI P., SERVILI M., SELVAGGINI R., MONTEDORO GF., DI SAVERIO C., MOROZZI G. (2006): *Virgin olive oil phenols inhibit proliferation of human promyelocytic leukemia cells (HL60) by inducing apoptosis and differentiation*, «The Journal of nutrition», 136, pp. 614-619.
- GILL C.I.R., BOYD A., MC DERMOTT E., MC CANN M., SERVILI M., SELVAGGINI R., TATICCHI A., ESPOSTO S., MONTEDORO GF., MCGLYNN H., ROWLAND I. (2005): *The anti-cancer effects of olive oil phenols in vitro*, «Int. J. Cancer.», 1, 117, pp. 1-7.
- MIGLIORINI M., MUGELLI M., CHERUBINI C., VITI P., ZANONI B. (2006): *Influence of O2 on the quality of virgin olive oil during malaxation*, «J. Sci. Food Agric.», 86, pp. 2140-2146.
- MONTEDORO G.F., SERVILI M., BALDIOLI M., SELVAGGINI R., MINIATI E., MACCHIONI A. (1993): *Simple and Hydrolyzable Compounds*, in *Virgin Olive Oil. 3. Spectroscopic Characterizations of the Secoiridoids Derivatives*, «J. Agric. Food Chem.», 41, pp. 2228-2234.
- MONTEDORO GF., SELVAGGINI R., BEGLIOMINI A. L., BALDIOLI M., ESPOSTO S., SERVILI M. (2005): *Questa filtrazione s'ha da fare*, «Olivo & olio», (1127-0713), 5, pp. 32-40.
- PETRONI A., BLASEVICH M., SALAMI M., PAPINI N., MONTEDORO G.F., GALLI C. (1996): *Inhibition of Platelet Aggregation and Eicosanoid Production by Phenolic Component of Olive Oil*, «Thrombosis Research», 78, pp. 151-160.
- SERVILI M., BALDIOLI M., SELVAGGINI R., MINIATI E., MACCHIONI A., MONTEDORO GF. (1999): *HPLC evaluation of phenols in olive fruit, virgin olive oil, vegetation water and pomace and 1D- and 2D-NMR characterization*, «JAOCS», 76, pp. 873-882.
- SERVILI M., BALDIOLI M., BEGLIOMINI A.L., SELVAGGINI R., MONTEDORO GF. (2000): *The phenolic and volatile compounds of virgin olive oil: relationships with the endogenous oxidoreductases during the mechanical oil extraction process*, in *Flavour and Fragrance Chemistry*, Lanzotti V. and Tagliatela-Scafati O. eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 163-173.
- SERVILI M., BALDIOLI M., SELVAGGINI R., MACCHIONI A., MONTEDORO GF. (1999): *Phenolic compounds of olive fruit: one- and two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance characterization of nüzhenide and its distribution in the constitutive parts of fruit*, «J. Agric. Food Chem.», 47, pp. 12-18.
- SERVILI M., DE STEFANO G., PIACQUADIO P., DI GIOVACCHINO L., SCIANCALEPORE V. (1999): *Effect of extraction systems on the phenolic composition of virgin olive oils*, «European Journal Of Lipid Science And Technology», 101, pp. 328-332.
- SERVILI M., MONTEDORO GF. (2002): *Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality*, «European Journal Of Lipid Science And Technology», 104, pp. 602-613.



- SERVILI M., SELVAGGINI R., ESPOSTO S., TATICCHI A., MONTEDORO GF., MOROZZI G. (2004): *Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols: agronomic and technological aspects of production that affect their occurrence in the oil*, «J. Chromatogr. A», 1054, pp. 113-127.
- SERVILI M., SELVAGGINI R., TATICCHI A., ESPOSTO S., MONTEDORO GF. (2003a): *Air exposure time of olive pastes during the extraction process and phenolic and volatile composition of virgin olive oil*, «Journal Of The American Oil Chemists Society», 7, 80, pp. 685-695.
- SERVILI M., SELVAGGINI R., TATICCHI A., ESPOSTO S., MONTEDORO GF. (2003b): *Volatile Compounds and Phenolic Composition of Virgin Olive Oil: Optimization of Temperature and Time of Exposure of Olive Pastes to Air Contact during the Mechanical Extraction Process*, «J. Agric. Food Chem.», 51, pp. 7980-7988.
- SERVILI M., TATICCHI A., ESPOSTO S., URBANI S., SELVAGGINI R., MONTEDORO GF. (2007): *Effect of olive stoning on the volatile and phenolic composition of virgin olive oil*, «J. Agric. Food Chem.», 55, pp. 7028-7035.
- SERVILI M., TATICCHI A., ESPOSTO S., URBANI S., SELVAGGINI R., MONTEDORO GF. (2008): *Influence of the decrease in oxygen during malaxation of olive paste on the composition of volatiles and phenolic compounds in virgin olive oil.*, «J. Agric. Food Chem.», 56, 10048-10055.
- VISIOLI F., BELLOMO G., MONTEDORO G.F., GALLI C. (1995): *Low Density Lipoprotein Oxidation is Inhibited in Vitro by Olive Oil Constituents*, «Atherosclerosis», 117, pp. 25-32.

