

Caratteristiche qualitative degli oli e processo di estrazione

INTRODUZIONE

L'estensione della coltivazione dell'olivo in nuove aree geografiche, non localizzate all'interno del bacino del mediterraneo e caratterizzate da condizioni climatiche considerate estreme per lo sviluppo produttivo dell'olivo, ha comportato una notevole variabilità della composizione chimica degli oli prodotti in tali areali. Sensibili variazioni hanno interessato non solo i parametri deputati alla classificazione merceologica degli oli extravergini di oliva (OEVO), quali la composizione acidica e sterolica, ma anche le sostanze che, in misura maggiore, contribuiscono alla qualità salutistica e sensoriale del prodotto. Questo aspetto ha portato a una riduzione della capacità di questa categoria commerciale di distinguersi da altri oli di oliva estratti meccanicamente in termini di elevata qualità.

La qualità commerciale dell'olio extravergine di oliva viene definita sulla base di alcuni parametri analitici, che ne valutano lo stato di alterazione idrolitica e di ossidazione (l'acidità libera, il numero di perossidi e i coefficienti di estinzione specifici UV (K232 e K270)); mentre altri *markers* analitici come composizione sterolica, alcoli alifatici e triterpenici, cere, composizione acidica e gliceridica, ecc. ne garantiscono la genuinità del prodotto in accordo con il Consiglio Oleico Internazionale (COI, 2010) e la Comunità Europea (Reg. UE, 61/2011). Infine, per valutare la presenza di difetti, non ammessi in OEVO dalla normativa europea, è stata introdotta l'analisi sensoriale (Reg. UE. 1929/03). Questo considerevole numero di parametri applicati per la classificazione degli oli vergini di oliva è deputato alla prevenzione di adul-

* Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali, Università di Perugia

	MASSIMO	MEDIA	MINIMO
α - tocoferolo	751,1	250,6	23,0
Polifenoli totali	931,2	388,6	45,6

Tab. 1 Valori medi (mg/kg) di α -tocoferolo a polifenoli totali misurati su 510 campioni di oli extravergini di oliva industriali (dati non pubblicati)

terazioni e frodi. Le attuali conoscenze scientifiche sono in grado di definire analiticamente i principali *markers* coinvolti nell'attribuire effetti benefici al consumatore come l'alto contenuto in acido oleico, in squalene e in composti antiossidanti naturali (Servili et al., 2004; Covas, 2009). Tuttavia, le concentrazioni di tali composti non sono prese in considerazione per la classificazione merceologica degli oli di oliva.

Negli ultimi dieci anni, a livello di piattaforma produttiva mondiale, la composizione acidica dell'OEVO ha mostrato un significativo aumento dell'intervallo di variazione in termini concentrazione di acido oleico, fissato dalle normative internazionali tra il 54% e il 82% della composizione totale di acidi grassi. In particolare, è stato osservato che oli prodotti in alcune nuove aree di coltivazione dell'olivo sono caratterizzati da livelli di acido oleico inferiori al 50%. Questo effetto ha determinato una riduzione del valore salutistico e nutrizionale dell'OEVO, tradizionalmente legato all'elevato contenuto di acido oleico. La medesima variabilità è stata rilevata anche nei riguardi della concentrazione dei composti bioattivi dell'olio, come riportato in tabella 1. Tali risultati mostrano palesemente che non esiste una rispondenza tra la categoria merceologica dell'olio extravergine di oliva e il contenuto in antiossidanti naturali in esso presenti.

In base a queste premesse, è auspicabile che venga attuata una profonda modifica della normativa vigente al fine di frazionare la classe merceologica "olio extravergine di oliva" in due segmenti che includano l'"olio extravergine di oliva di alta qualità". Il nuovo approccio alla classificazione del prodotto, dovrebbe in questo modo favorire una scelta più consapevole del consumatore.

I tocoferoli e i composti fenolici idrofili rappresentano i principali antiossidanti naturali dell'olio extravergini di oliva. Tra i composti fenolici idrofili, le forme più esclusive contenute negli oli extravergini sono costituite dai derivati dei secoiridoidi. In merito a ciò, vanno annoverate le forme dialdeidiche dell'acido decarbossimetil-elenoico legate al 3,4-DHPEA (3,4-diidrossifeniletanolo) o al p-HPEA (p-idrossifeniletanolo) conosciute con le sigle 3,4-DHPEA-EDA e p-HPEA-EDA; è presente inoltre un isomero dell'oleuropeina aglicone (3,4-DHPEAEA) e uno del ligustroside (p-HPEA-EA). Oltre ai secoiridoidi

i composti fenolici idrofili maggiormente concentrati negli oli extravergini di oliva sono i lignani: pinoresinolo e acetossipinoresinolo. Numerose ricerche scientifiche hanno focalizzato l'attenzione sullo studio della capacità antiossidante di queste sostanze. Tali indagini hanno riguardato gli aspetti strettamente correlati alle proprietà antiossidanti e salutistiche dei derivati dell'oleuropeina (3,4-DHPEA e 3,4-DHPEA-EDA), e del 3,4-DHPEA-EA, del ligustroside, (p-HPEA e p-HPEAEDA) e dei lignani. I risultati ottenuti hanno evidenziato che il 3,4-DHPEA, il 3,4-DHPEA-EDA e i derivati del 3,4-DHPEA-EA presentano una maggiore resistenza all'ossidazione dell'olio extravergine di oliva, mentre i lignani sembrano avere un ruolo secondario (Servili et al., 2004). Dal punto di vista delle proprietà salutistiche, i composti fenolici sono considerati i principali composti bioattivi dell'olio extravergine di oliva, uno degli alimenti caratterizzanti il modello alimentare della dieta mediterranea (López-Miranda et al., 2010; Bach-Faig et al., 2011; Cicerale et al., 2011), in quanto svolgono un importante ruolo nel rapporto tra il consumo di olio e la prevenzione di eventi cronico-degenerativi su base infiammatoria ed età-dipendenti, quali malattie cardio-cerebro-vascolari (EFSA, NDA, 2011) e tumori (Servili et al., 2009a; Obied et al., 2012; Casaburi et al., 2013; Rosignoli et al., 2013). Recentemente il Panel NDA dell'European Food Safety Authority (EFSA), ha concesso il *claim* salutistico relativo alla capacità dei composti fenolici degli oli vergini di oliva di ridurre il rischio delle malattie cardiovascolari (Reg. EU 432/2012). Numerosi studi hanno dimostrato che il consumo quotidiano in ragione di 5 mg/giorno dei composti fenolici dell'olio vergine di oliva, idrossitirosolo e in particolare, i derivati dell'oleuropeina, può influire in maniera positiva nella prevenzione delle malattie cardiovascolari, riducendo la perossidazione dei lipidi ematici. A riguardo, l'informativa dell'EFSA mette in evidenza che tale apporto quotidiano di sostanze fenoliche deve essere in ragione di 20 g/giorno, compatibile con una moderata dose giornaliera di sostanze grasse consigliata per un adulto (EFSA, 2011). L'olio extravergine di oliva può avere effetti positivi sulla salute umana solo se presenta una concentrazione minima in composti fenolici idrofili (idrossitirosolo e suoi derivati) di 250-300 mg/kg, in quanto solo una parte del patrimonio fenolico di un olio risulta attivo in tal senso.

Altri studi hanno riguardato gli aspetti sensoriali di tali sostanze, dimostrando che essi sono i composti d'impatto delle note di "amaro" e "pungente" peculiari dell'olio extravergine di oliva. In particolare, è stato osservato che il p-HPEA-EDA, ad anello aperto, ha un marcato carattere "pungente", mentre 3,4-DHPEA-EA, p-HPEA-EA, ad anello chiuso, sono i composti di impatto responsabili per la nota di "amaro". Il 3,4-DHPEA-EDA contribuisce alla sensazione di "amaro", tuttavia, avrebbe un ruolo marginale per la

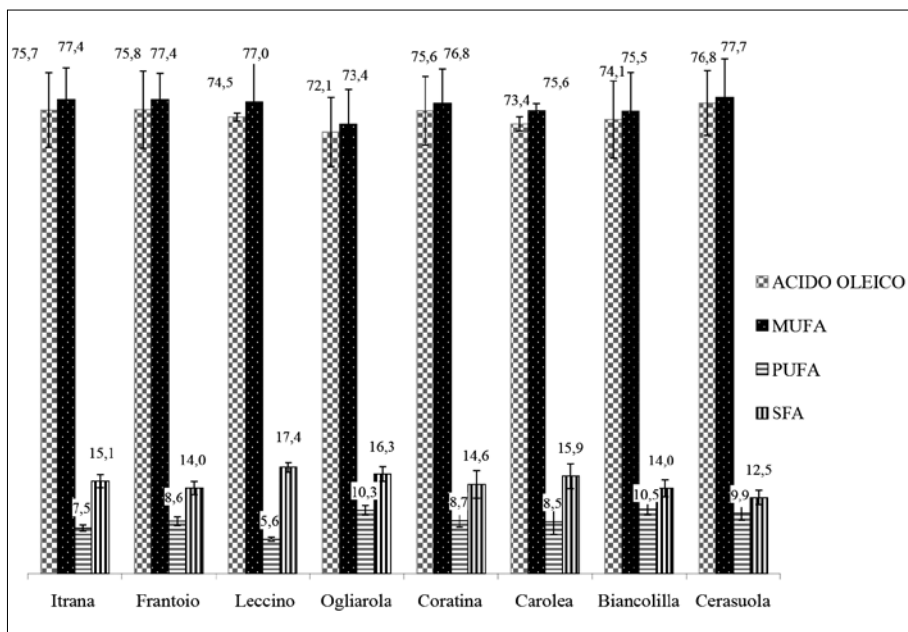


Fig. 1 *Composizione acidica (%) di olio extravergine di oliva di diverse cv. italiane*

nota di “pungente” (Servili et al., 2009b). I composti volatili responsabili del caratteristico *flavour* dell’olio costituiscono un altro eterogeneo gruppo di sostanze. Sullo spazio di testa di questo prodotto ne sono stati identificati più di 180, ma la loro correlazione con l’aroma non è stata del tutto chiarita. In generale si può affermare che il *flavour* di un olio extravergine evidenzia note molto diverse tra loro come il “fruttato erbaceo”, il “floreale”, la “mela verde”, il “pomodoro”, la “mandorla” ecc. Allo stato attuale delle conoscenze scientifiche è stata documentata solo la correlazione tra l’aroma di “fruttato erbaceo” e le aldeidi e gli alcoli saturi e insaturi a C_5 e C_6 , che si originano a opera dall’attività della lipossigenasi (LOX) durante il processo di estrazione meccanica dell’olio (Aparicio et al., 1998; Angerosa et al., 2004).

Nell’olio extravergine di oliva le concentrazioni dei composti volatili e della frazione fenolica, più di altri composti, sono fortemente influenzate da diversi fattori agronomici come l’origine genetica e geografica della drupa, le pratiche agronomiche, lo stadio di maturazione del frutto, e inoltre dalle variabili tecnologiche applicate al processo di estrazione come la frangitura, la gramolatura, l’estrazione propriamente detta e le condizioni di stoccaggio (Angerosa et al., 2004; Servili et al., 2004; Inglese et al., 2011; Taticchi et al., 2013a).

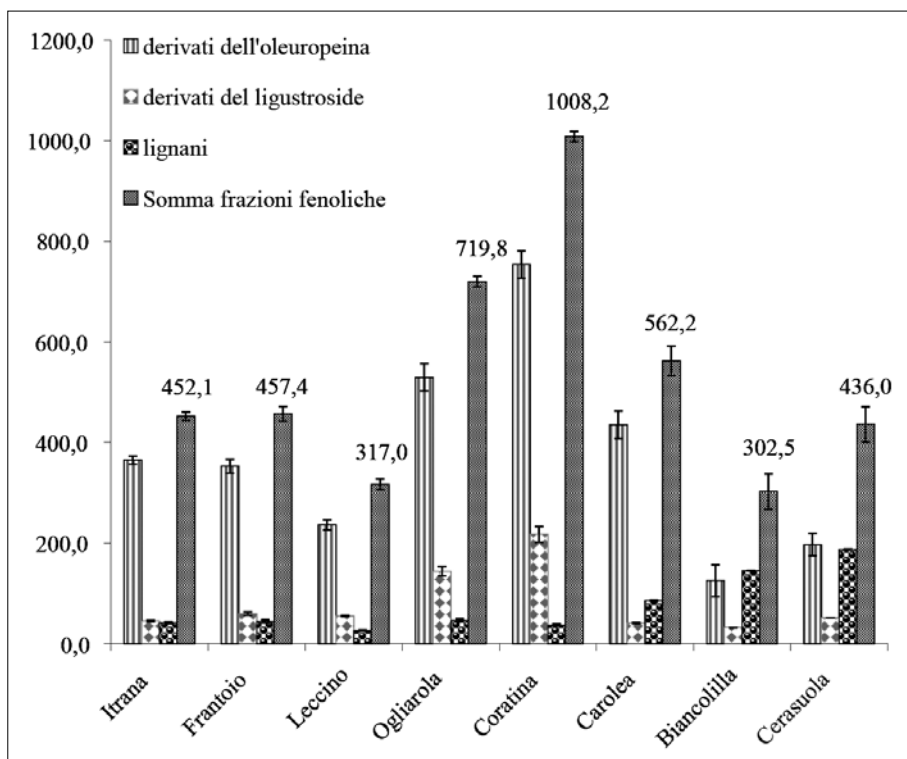


Fig. 2 *Composizione fenolica (mg/kg) di olio extravergine di oliva di diverse cv. italiane*

La varietà di appartenenza delle olive influenza il profilo chimico dell'olio attraverso l'evoluzione della composizione del quadro dei trigliceridi, della frazione fenolica e volatile. Questa caratteristica, rappresenta un effettivo strumento di differenziazione degli oli monovarietali provenienti da diverse cultivar. Le figure 1-3 mostrano importanti differenze quali-quantitative dell'effetto della cultivar sulla composizione in acidi grassi, composti fenolici e volatili. In questo contesto è stata posta particolare attenzione alla composizione acidica, fenolica e volatile della *cultivar* Itrana particolarmente importante per il patrimonio olivicolo nazionale (figg. 4-6).

INFLUENZA DEI FATTORI TECNOLOGICI SULLA QUALITÀ DEGLI OLI EXTRAVERGINI DI OLIVA

L'innovazione di processo nella filiera olivocola-olearia è orientata verso il miglioramento qualitativo dell'olio extra vergine di oliva, attraverso l'ottimizza-

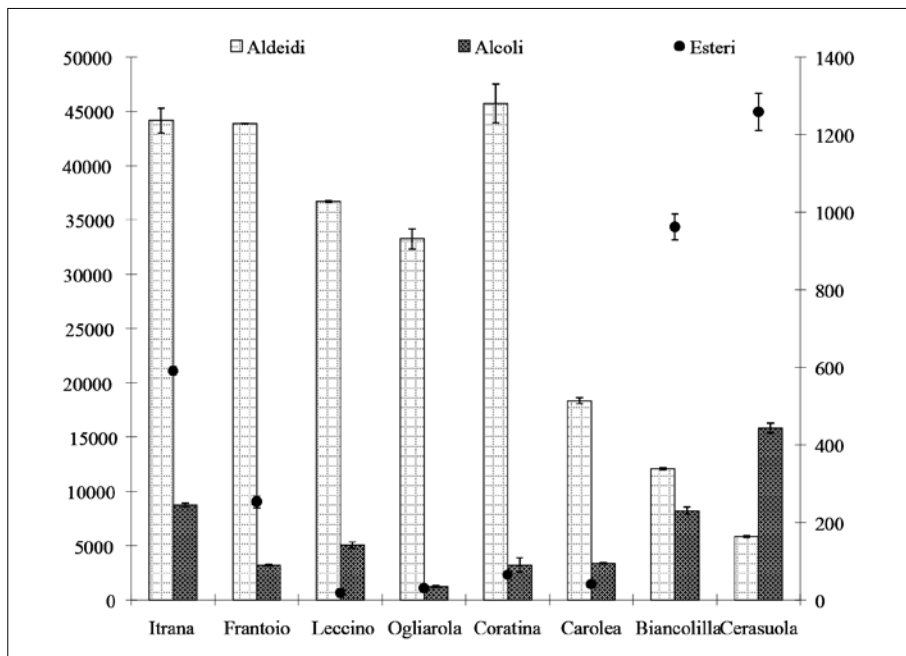


Fig. 3 Composti volatili C_5 e C_6 ($\mu\text{g/kg}$) valutati su olio extravergine di oliva di diverse cv. italiane

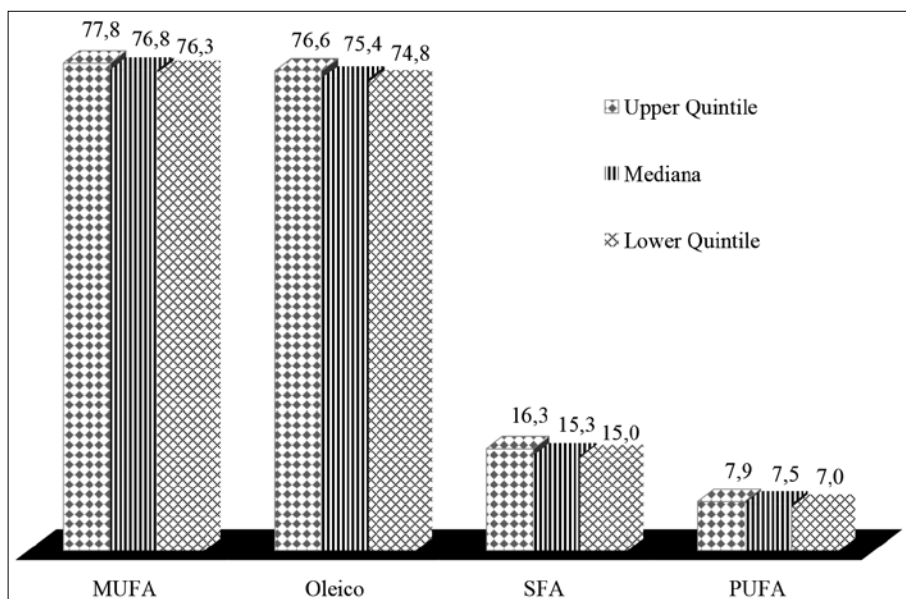


Fig. 4 Variabilità della composizione in acidi grassi (%) valutata su 19 campioni di olio extravergine di oliva cv. Itrana

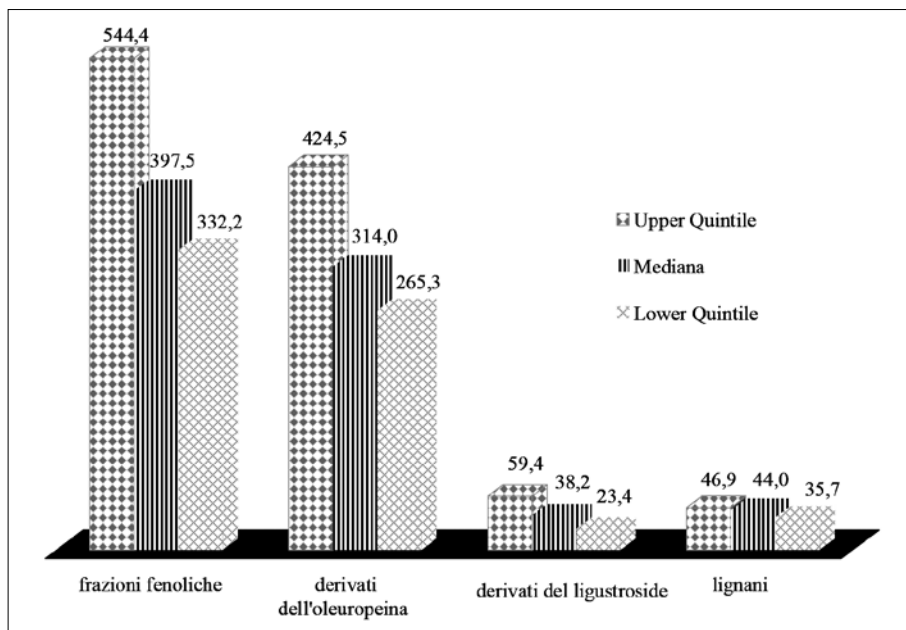


Fig. 5 Variabilità della composizione fenolica (mg/kg) valutata su 31 campioni di olio extravergine di oliva cv. Itrana

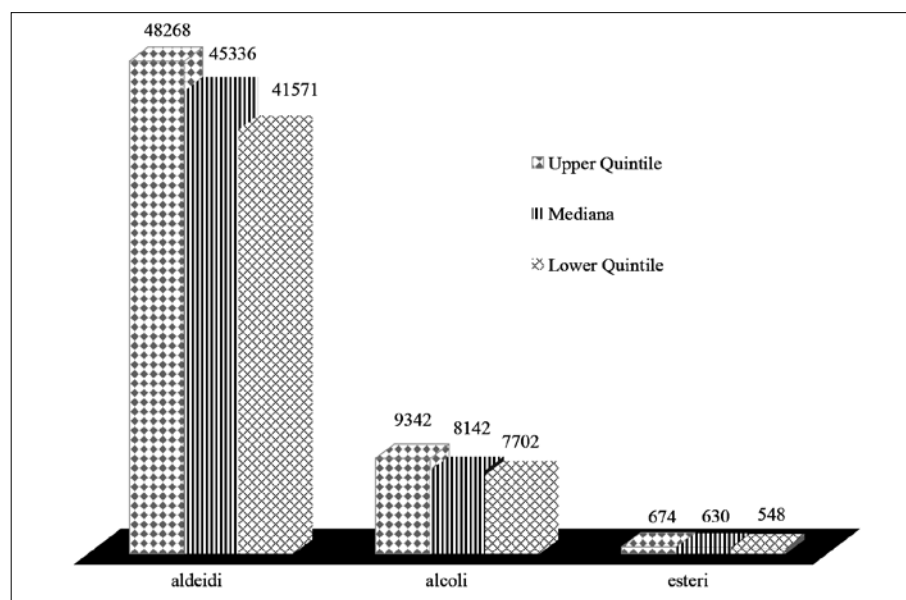


Fig. 6 Composti volatili C_5 e C_6 (µg/kg) valutati su 18 campioni di olio extravergine di oliva di cv. Itrana

zione delle variabili tecnologiche che maggiormente incidono sulla concentrazione della frazione fenolica e volatile.

Frangitura

La frangitura rappresenta un punto cruciale del processo di trasformazione dell'olio. In questa fase viene attivato l'intero corredo enzimatico endogeno del frutto, che catalizza una serie di reazioni biochimiche alla base delle caratteristiche sensoriali e salutistiche dell'olio vergine di oliva (Servili et al., 2000). L'attività della lipossigenasi LOX, che tramite un meccanismo di azione a cascata (cioè l'uno sui prodotti di derivazione del precedente), porta alla formazione di aldeidi, alcoli ed esteri a C₅ e C₆ saturi e insaturi, responsabili delle note aromatiche di erbaceo e floreale degli oli vergini di oliva. In questa fase, inoltre, si verifica la conversione enzimatica dei secoiridoidi glucosidi del frutto, quali oleuropeina, demetiloleuropeina e ligustroside, nei relativi composti agliconici dovuta all'attività della β -glicosidasi del frutto (Servili et al., 2004a). Quest'ultima reazione, per effetto di fenomeni fisici di ripartizione che avvengono nel corso dell'estrazione meccanica, permette il rilascio di tali composti nella fase oleosa. Tuttavia, in frangitura si attivano, anche complessi enzimatici quali polifenolossidasi (PPO) e perossidasi (POD) che hanno effetti negativi sulla qualità sensoriale e salutistica degli oli (Servili et al., 2000, 2007a; Taticchi et al., 2013). Gli enzimi ossido-riduttasici catalizzano la degradazione delle sostanze fenoliche delle paste di olive, e dei relativi oli, nella successiva fase di gramolatura. Gli studi sulla diversa distribuzione degli enzimi costitutivi del frutto hanno evidenziato una diversa compartimentazione delle ossidoriduttasi nella drupa. In particolare, l'attività della LOX è stata valutata in tutte le parti anatomiche della drupa, ma a tale riguardo è opportuno precisare che l'attività della mandorla ha mostrato una produzione molto marginale di sostanze aromatiche; la PPO è risultata presente quasi esclusivamente nel mesocarpo, mentre la POD ha mostrato i valori massimi di attività nell'endocarpo. Queste indagini hanno rappresentato la base tecnologica per l'introduzione di sistemi innovativi di frangitura, come i frangitori a effetto differenziato su polpa e nocciolo (frangitori a martelli a doppia griglia, frangitori a coltelli, frangitori a denti e frangitori a basso numero di giri) o la denocciolatura delle olive (Servili et al., 2002; 2007a). A tale riguardo, il processo di denocciolatura delle olive che, tramite l'eliminazione della mandorla, ha prodotto, nella generalità dei casi, un miglioramento nell'olio delle caratteristiche salutistiche e sensoriali. Nelle paste denocciolate e nei re-

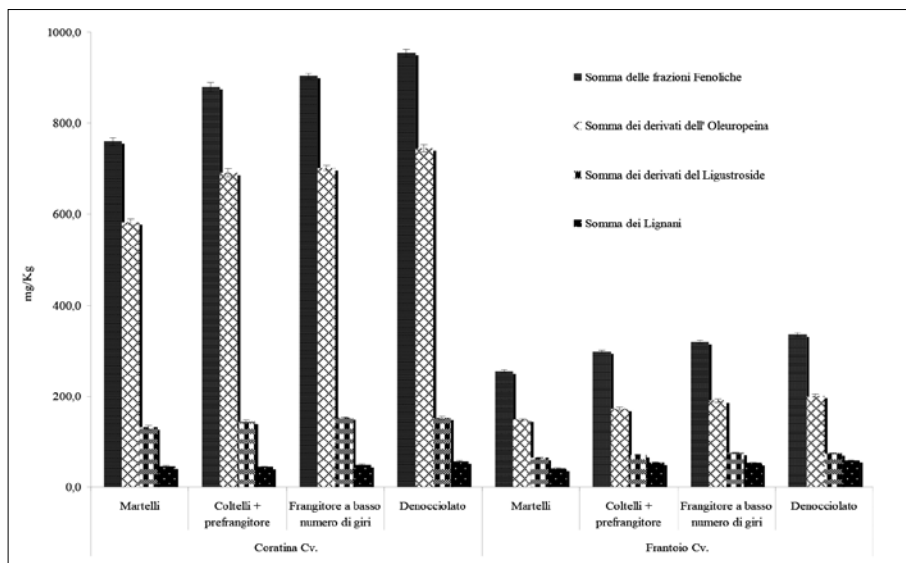


Fig. 7 Effetto di differenti tipologie di frangitore e della denocciolatura sulla composizione fenolica (mg/kg olio) degli oli extravergini di oliva di due differenti Cv.italiane Coratina e Frantoio (Servili et al., 2008).

I valori dei composti fenolici sono la media di tre sperimentazioni indipendenti \pm deviazione standard

lativi oli è stato osservato un incremento della concentrazione fenolica dovuto alla diminuzione della POD nelle paste, che ha ridotto i fenomeni ossidativi a loro carico (Amirante et al., 2001; Lavelli et al., 2005; Mulinacci et al., 2005; Amirante et al., 2006; Servili et al., 2007a). Contestualmente è stato riscontrato un incremento delle aldeidi insature a C_6 , prodotte dall'attività della lipossigenasi e responsabili della nota di "erbaceo fresco" tipica di numerosi oli di alta qualità Italiani (Angerosa et al., 1999; Mulinacci et al., 2005; Servili et al., 2007a). Va infine considerato che le suddette caratteristiche qualitative hanno dimostrato anche una maggiore stabilità all'ossidazione del prodotto (fig. 7 e tab. 2).

In termini di qualità dell'olio vergine di oliva il sistema di frangitura "differenziata" delle drupe può rappresentare una proposta alternativa alla denocciolatura. Su questo principio di basano alcuni frangitori di nuova concezione quali i frangitori a coltelli, a denti, e il frangitori a martelli a doppia griglia. In particolare, questo sistema innovativo permette di ottenere una efficiente degradazione delle strutture cellulari della polpa (dove è contenuto circa il 98% dell'olio) e della parte legnosa della mandorla, limitando però la rottura dei tegumenti del seme (Angerosa et al., 1995; Servili et al., 2002b). Questa

	martelli	coltelli + prefrangitore	frangitore a basso numero di giri	denocciolato
<i>ALDEIDI</i>				
Pentanale	236,5 ± 4	273,4 ± 2,1	17,9 ± 1	66,5 ± 6,7
Esanale	280 ± 2,9	511,4 ± 35,7	553,7 ± 0,3	579,6 ± 5,3
2-Pentanale (E)	10,7 ± 0,3	13,2 ± 0,9	94,8 ± 1,8	16,6 ± 1
2-Esanale (E)	43600,6 ± 327	44718,9 ± 207,8	39811,6 ± 587,4	52228,1 ± 521
2,4-Esadienale (E,E)	19,4 ± 0,1	42 ± 3,5	341,6 ± 14,4	88,9 ± 5,4
2-Eptenale (E)	-	-	158,2 ± 10	72 ± 3,7
<i>ALCOLI</i>				
1-Pentanolo	167 ± 5,2	94,5 ± 4,7	23,3 ± 0,7	62,6 ± 1,4
2-Penten-1-olo (E)	166 ± 11,3	91,4 ± 5,1	52,4 ± 3,5	104,0 ± 7,4
1-Penten-3-olo	960,3 ± 53,2	899 ± 43,3	522 ± 49,2	300,0 ± 28,2
1-Esanolo	1788 ± 57	2152 ± 74	512 ± 41	1501,0 ± 56
3-Esen-1-olo (Z)	88,4 ± 22,2	103,6 ± 10,1	49,2 ± 2,3	77,0 ± 5,1
3-Esen-1-olo (E)	22,2 ± 0,2	20,2 ± 0,1	9,9 ± 0,2	20,4 ± 0,5

Tab. 2 *Effetto di differenti tipologie di frangitore e della denocciolatura sulla composizione volatile degli oli extravergini di oliva (Cv.Franotio) ($\mu\text{g/Kg}$). I risultati sono il valore medio di tre determinazioni indipendenti \pm deviazione standard*

innovazione tecnologica riduce la liberazione di perossidasi nelle paste durante la fase di gramolatura. In alcuni studi è stato valutato l'effetto dell'utilizzo di differenti tipologie di frangitori e della denocciolatura sulla composizione fenolica e volatile di OEVO. I frangitori di nuova generazione, a effetto differenziato sulle parti solide, hanno evidenziato un impatto positivo sulla qualità dell'olio con risultati simili a quelli osservati con la denocciolatura ma, al tempo stesso, non hanno mostrato gli effetti negativi sulle rese all'estrazione che sono generalmente propri della lavorazione da paste denocciolate (fig. 7 e tab. 2).

In conclusione possiamo affermare che, allo stato attuale, le possibilità operative in frangitura sono state notevolmente ampliate. Per tale ragione in questa fase i differenti sistemi di frangitura andrebbero personalizzati e adattati a seconda delle caratteristiche compositive della materia prima presente nella zona di lavorazione e al tipo di prodotto finale che si vuole ottenere. In questo contesto, la cultivar e lo stadio di maturazione del frutto sono le variabili più importanti sulle quali basare la scelta del frangitore.

Gramolatura

Un altro punto critico del processo di estrazione meccanica dell'olio è rappresentato dalla gramolatura. In questa fase si verificano fenomeni di ossidazione

enzimatica a carico del contenuto della frazione fenolica e volatile del prodotto. Dopo la frangitura, l'intero patrimonio enzimatico del frutto dell'oliva quali PPO, POD e LOX rimane attivo. In particolare, mentre l'attività della lipossigenasi, che è responsabile della produzione aromatica dell'olio, andrebbe favorita in gramolatura, al contrario andrebbero inibite le attività degradative a carico dei polifenoli di cui sono responsabili la PPO e la POD (Servili et al., 1994, 2004a; Servili e Montedoro, 2002; Inarejos-Garcia et al., 2009; Taticchi et al., 2013a).

A tale riguardo, la gestione dei parametri operativi adottati in gramolatura, quali temperatura e concentrazione di ossigeno nello spazio di testa della gramola, sono tra i fattori tecnologici maggiormente responsabili delle modificazioni a carico di queste due frazioni.

L'utilizzo di gramole a scambio gassoso controllato, che operano il controllo di scambio gassoso con l'esterno, costituisce un'ulteriore innovazione tecnologica che permette di limitare i livelli di O_2 a contatto con la pasta nelle gramolatrici, riducendo i fenomeni di ossidazione enzimatica a carico dei fenoli (Servili et al., 2008).

La gestione di questa variabile di processo permette di ottimizzare il contenuto fenolico e aromatico degli oli extravergini di oliva (Servili et al., 2003a, 2008; Migliorini et al., 2006). I risultati ottenuti su cultivar tradizionali italiane, caratterizzate da contenuti in sostanze fenoliche molto diversi tra loro, hanno mostrato come il controllo sistematico dell'ossigeno, presente nello spazio di testa della gramola, permetta di regolare selettivamente la composizione fenolica degli oli. In altre parole, per le cultivar caratterizzate da alta o altissima concentrazione fenolica, la fase di gramolatura andrebbe impostata aumentando il contenuto di ossigeno delle paste al fine di ridurre nell'olio la concentrazione fenolica, mentre possono essere applicate opposte condizioni per cultivar a bassa concentrazione fenolica (tab. 3). Un ulteriore elemento da puntualizzare, è relativo al fatto che, nelle gramolatrici a scambio gassoso controllato (confinato) per aumentare la concentrazione fenolica degli oli, non è necessario saturare lo spazio di testa con gas inerte (azoto o argon). Se la gramolatrice, infatti, venisse opportunamente riempita di pasta franta, nel corso della gramolatura i tessuti vegetali che compongono le paste di oliva, liberano naturalmente anidride carbonica (CO_2), mentre la limitata quantità di ossigeno assorbita dalle stesse nel corso della frangitura, verrà rapidamente consumata dalle attività enzimatiche endogene (Weichmann, 1987). Di conseguenza, lo spazio di testa della gramolatrice si saturerà naturalmente, di un gas inerte come l'anidride carbonica (Servili et al., 2003; 2008; Parenti et al., 2006a, 2006b). Questo aspetto è particolarmente importante in quanto le va-

COMPOSTI FENOLICI(mg/kg)	O ₂ = 0 kPa	O ₂ = 30 kPa	O ₂ = 50 kPa	O ₂ = 100 kPa
3,4-DHPEA	6,8 (0.7)a	3,2 (0.8)b	4,4 (0.7)b	1,4 (0.2)c
<i>p</i> -HPEA	10,0 (1.1)a	5,9 (0.5)bc	7,8 (0.9)b	4,3 (0.4)c
3,4-DHPEA-EDA	478,9 (16.2)a	437,7 (14.3)b	343,1 (11.5)c	229,9 (9.2)d
<i>p</i> -HPEA-EDA	144,2 (1.8)a	135,3 (1.59)b	126,2 (1.4)c	125,1 (3.1)c
(+)-1-acetossinosinolo	30,8 (0.94)a	25,8 (2.8)b	29,2 (0.4)ab	27,1 (0.5)ab
(+)-pinosinolo	8,1 (0.03)ab	8,0 (0.04)a	8,6 (0.4)b	7,9 (0.1)a
3,4-DHPEA-EA	475,6 (13.9)a	361,9 (14.1)b	339,2 (6.9)b	170,6 (2.3)c

Tab. 3 *Composizione fenolica di oli extravergini di oliva (cv. Coratina) ottenuti da paste gramolate a differenti concentrazioni di O₂ (Servili et al., 2008).*

La concentrazione fenolica veniva valutata per HPLC come precedentemente riportato da Montedoro et al., 1992. Il contenuto fenolico è la media di tre determinazioni indipendenti \pm deviazione standard. I valori in ogni riga con la stessa lettera non sono significativamente differenti l'uno dall'altro ($P < 0.05$)

riazioni relative all'O₂ non producono modificazioni significative del quadro aromatico dell'olio (Servili et al., 2003; 2008).

Questa selettività nel contenuto in composti fenolici e sostanze volatili, ottenibile attraverso l'impiego di adeguate quantità di O₂ nel corso della gramolatura, è molto interessante, come lo è l'effetto di un altro parametro da controllare in fase di gramolatura, la temperatura (Servili et al., 2003).

Un'altra importante variabile da regolare in fase di gramolatura è la temperatura. I *markers* di qualità più sensibili legati all'effetto di tale parametro sono la frazione fenolica e la composizione in sostanze volatili a impatto sensoriale. L'aumento della temperatura di processo, nel caso di gramolatrici a scambio gassoso controllato, porta un incremento della concentrazione fenolica dell'olio la cui entità sarà fortemente influenzata dalla cultivar di olive trasformate e dal loro stadio di maturazione (fig. 8) (Servili et al., 2003a). Questo aspetto è legato al fatto che la solubilità in olio dei composti fenolici è funzione della temperatura e quindi, in assenza di ossigeno, che ne provocherebbe la riduzione per ossidazione enzimatica, viene favorito il trasferimento di tali sostanze dalla fase solida (paste) alla fase oleosa e all'acqua di vegetazione. È bene ricordare infatti, che l'olio vergine di oliva a fine processo conterrà tra l'1 e il 3% della composizione fenolica originaria del frutto, quindi è ragionevole considerare che, in assenza di ossidazioni, il processo di scambio pasta-olio, influenzato positivamente dalla temperatura di processo, avrà un ruolo determinante nel definire il contenuto fenolico totale del prodotto finale.

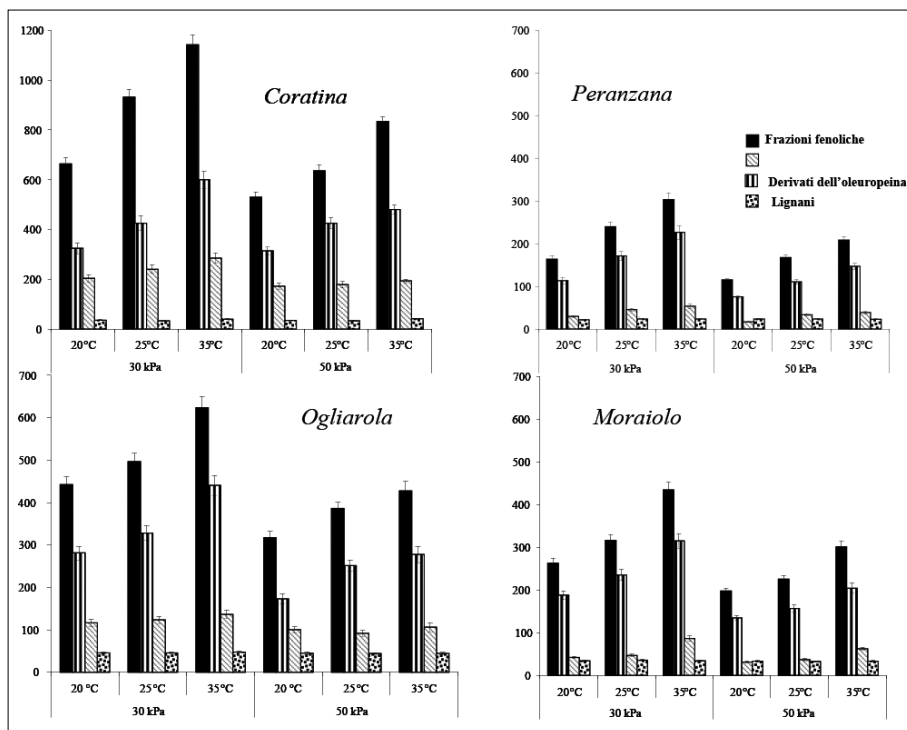


Fig. 8 *Composizione fenolica di OEVO (mg/kg) ottenuti gramolando a tre differenti temperature (20°C, 25°C e 30°C) e due livelli di O₂ (30 KPa e 50 KPa)*

Una diversa considerazione deve essere fatta in merito al rapporto tra temperatura e nota aromatica dell'olio vergine di oliva. Una parte consistente degli aromi, che producono le note aromatiche maggiormente apprezzate dal consumatore e caratteristiche di certi oli tipici, si originano per attività del complesso enzimatico endogeno compreso nella via della lipossigenasi. Questo gruppo di enzimi porta, come ricordato in precedenza, alla formazione di aldeidi, alcoli, ed esteri a C₅ e a C₆ saturi e insaturi. A tale riguardo, alle aldeidi insature a C₆ e ai corrispondenti alcoli sono associate le diverse note aromatiche gradevoli come quelle di "erbaceo fresco" ed "erbaceo maturo". Gli esteri invece sono responsabili della nota aromatica di "floreale" (Angerosa et al., 2001; Angerosa et al., 2004; Servili et al., 2009). Recenti studi hanno interessato la composizione in sostanze volatili degli oli mostrando una notevole differenza qualitativa legata alla varietà, dalla quale dipende anche l'influenza della temperatura di gramolatura. È stato osservato che gli enzimi responsabili della produzione dei suddetti aromi, nelle cultivar attualmente

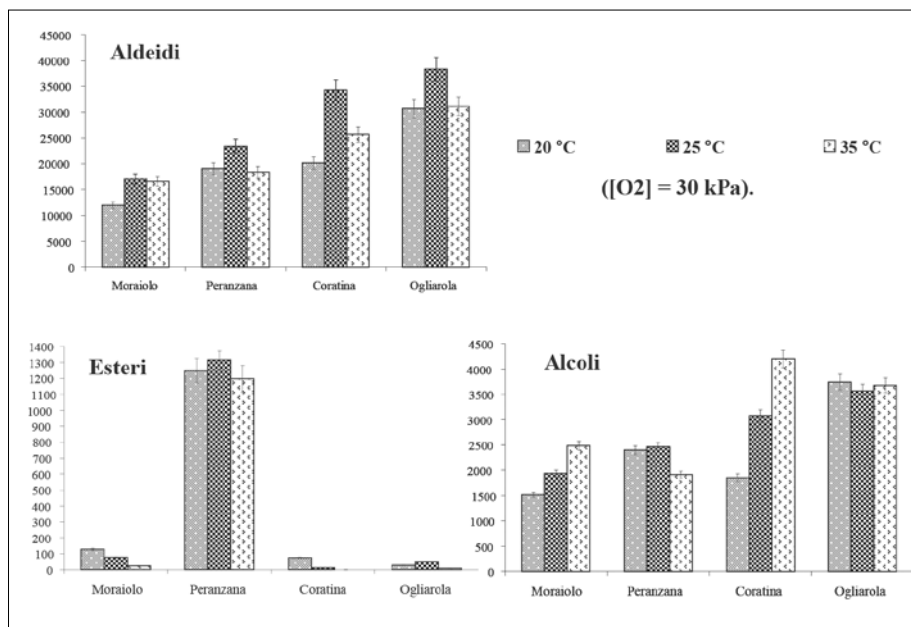


Fig. 9 *Composizione volatile (µg/kg) degli olee ottenuti gramolando a tre differenti temperature (20°C, 25°C e 30°C) (dati non pubblicati)*

studiate, hanno temperature ottimali di lavoro comprese tra i 15 e i 25°C; mentre temperature superiori a 30°C comportano una diminuzione della loro attività. Pertanto, gramolature condotte a temperature superiori a 27-28°C si traducono in genere, in una riduzione negli oli delle note aromatiche più apprezzate quali l'“erbaceo” e il “floreale” (fig. 9). Il controllo della temperatura di gramolatura a livelli inferiori ai 28-30°C rappresenta un aspetto del processo estrattivo in ogni caso consigliabile per ottenere oli vergini di oliva di alta qualità (Angerosa et al., 2001; Angerosa et al., 2004; Servili et al., 2009b). Al contrario temperature delle paste inferiori a 22°C sono sconsigliate in quanto, possono causare una diminuzione della solubilizzazione sia della frazione fenolica che della clorofilla.

Sulla relazione tra temperatura di gramolatura delle paste e composti volatili in linea generale va però osservato che gli effetti cultivar e stadio di maturazione del frutto, possono incidere in modo significativo sull'entità del fenomeno descritto (Pannelli et al., 1994).

Per quanto riguarda i tempi di gramolatura non è stata riscontrata una relazione diretta tra durata della gramolatura e perdita dei composti fenolici. In linea generale si può affermare che tempi di gramolatura superiori ai 35-

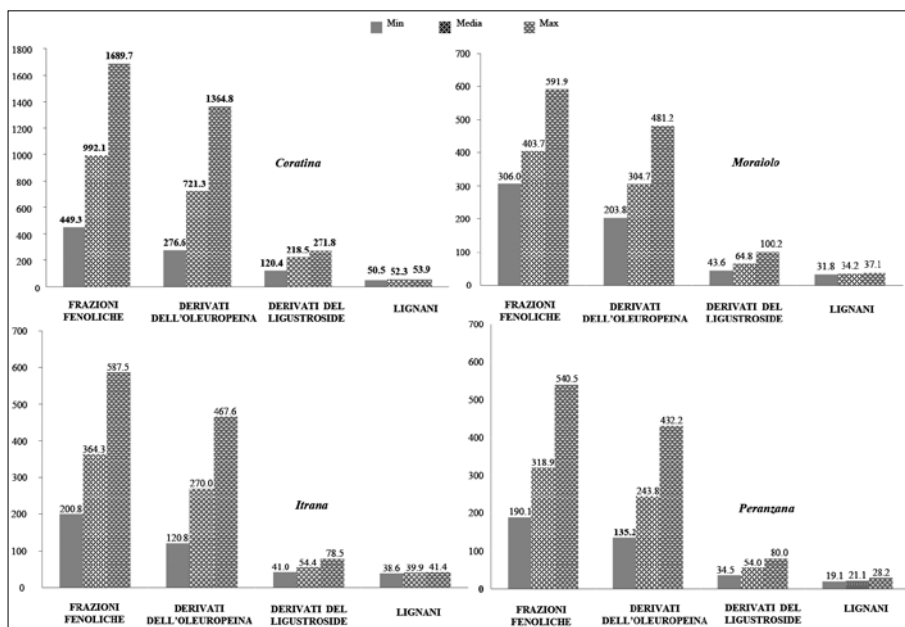


Fig. 10 Variazione della composizione fenolica (mg/kg) dell'olio in base alle diverse condizioni di granulatura. Nelle colonne delle medie di ciascuna cultivar sono riportate le deviazioni standard delle 12 prove secondo quanto riportato in tabella 4 (Taticchi et al., 2013; Selvaggi et al., 2014)

40 minuti non promuovono un incremento di rese nell'estrazione e quindi, anche se non si traducono in uno scadimento qualitativo dell'olio (Angeles et al., 1998), tempi prolungati sono negativi per una corretta gestione dell'impianto.

Da un punto di vista tecnologico il processo va quindi ottimizzato in funzione della cultivar e della sua specifica risposta alle variabili di processo. A tale riguardo, l'analisi statistica multivariata, utilizzando il programma MODDE 9.0 (Umetrics AB, Umea, Svezia), oltre a fornire le condizioni di granulatura (tab. 4) ha permesso la costruzione, per l'ottimizzazione dei parametri di processo, di due modelli, uno per ciascuna cultivar, mediante il Modellamento tramite Superfici di Risposta (RSM), dopo aver trasformato le variabili corrispondenti ai composti fenolici e volatili in funzioni di desiderabilità (di) usando delle trasformazioni lineari dei dati ed infine calcolando la funzione di desiderabilità complessiva (D) secondo quanto riportato da Servili et al. (2000).

I risultati relativi alla composizione fenolica delle varietà esaminate (fig. 10), mostrano come le diverse condizioni di granulatura influenzano in maniera preponderante i derivati dell'oleuropeina e in misura minore, quelli

Prove	Temperatura	Pressione parziale (kPa) di O ₂ nello spazio di testa della gramola
1	20 °C	61.3
2	24 °C	37.2
3	24 °C	85.4
4	30 °C	21.3
5	30 °C	101.3
6	30 °C	61.3
7	30 °C	61.3
8	30 °C	61.3
9	30 °C	61.3
10	36 °C	85.4
11	36 °C	37.2
12	40 °C	61.3

Tab. 4 Ottimizzazione della temperatura e della pressione parziale di ossigeno in base alla varietà di appartenenza (Selvaggini et al., 2014)

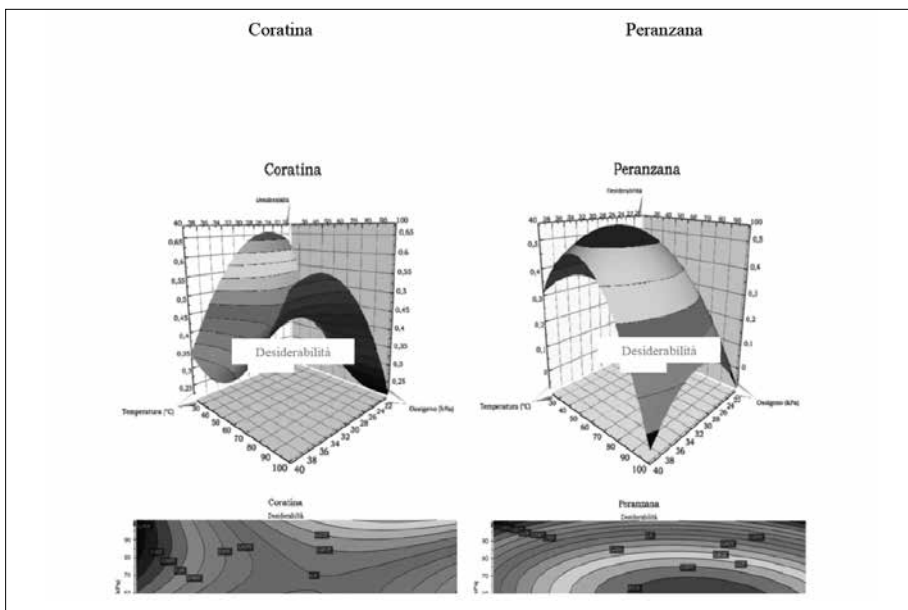


Fig. 11 Superfici di risposta (in alto) e diagrammi di isorisposta (in basso) delle cultivar Coratina e Peranzana: ottimizzazione in funzione delle diverse condizioni di gramolatura (Selvaggini et al., 2014)

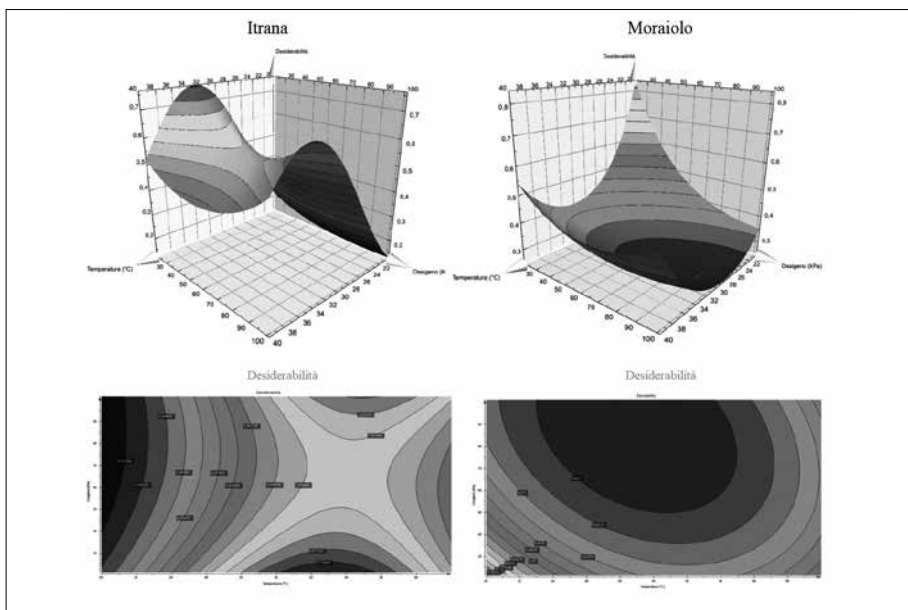


Fig. 12 Superfici di risposta (in alto) e diagrammi di isorisposta (in basso) delle cultivar Itrana e Moraiolo: ottimizzazione in funzione delle diverse condizioni di granulatura (Taticchi et al., 2013; Selvaggini et al., 2014)

del ligustroside, mentre i lignani subiscono variazioni minime. In merito alla carica aromatica, anche in questo caso è stato osservato che, le *cultivar* e i parametri tecnologici influenzano in maniera evidente il contenuto dei diversi composti aromatici (tab. 5).

L'elaborazione statistica relativa al Modellamento su Superficie di Risposta (RSM) ha messo in evidenza comportamenti diversi in funzione della variata esaminata. In particolare, per la Cv. Coratina si è trovata una RSM, che nell'intervallo sperimentale investigato, mostra i maggiori valori di desiderabilità (corrispondenti alle ottimali produzioni di sostanze fenoliche e volatili) ad una temperatura di 25 °C e una pressione parziale di O₂ di 21.3 kPa (fig. 11) (Selvaggini et al., 2014). Per la Cv. Peranzana si è ottenuta, invece, una superficie di risposta che mostra un massimo posizionato alla temperatura di 33.5 °C ed una pressione di ossigeno di 54 kPa (fig. 11) (Selvaggini et al., 2014). Per le Cv. Moraiolo e Itrana le superficie di risposta ottenute mostrano i valori maggiori di desiderabilità, rispettivamente alle temperatura di 20 °C e 33°C ed alla stessa pressione di ossigeno di 21.3 kPa (fig. 12) (Taticchi et al., 2013b; Selvaggini et al., 2014).

In conclusione pur con le difficoltà dovute alla complessità del caso, si

	MIN	MEDIA	MAX	MIN	MEDIA	MAX
CORATINA			MORAILOLO			
ALDEIDI SATURE	271.0	327.2	427.0	304.5	439.9	851.3
ALDEIDI INSATURE (C6)	35774.1	45706.1	57351.0	16639.2	26555.8	47018.0
ALCOLI SATURI	619.5	1015.1	1944.7	196.0	324.8	499.3
ALCOLI INSATURI (C 6)	1561.0	2198.6	2753.5	401.7	585.6	1309.6
ALCOLI INSATURI (C5)	413.3	614.1	806.2	1068.0	1337.4	2161.4
ESTERI	22.0	65.1	93.5	71.5	116.3	196.1
ITRANA			PERANZANA			
ALDEIDI SATURE	295.5	803.0	1245.4	433.0	623.0	986.5
ALDEIDI INSATURE (C6)	31618.9	43719.5	56206.0	25239.5	31047.3	37918.2
ALCOLI SATURI	1577.5	2945.6	4367.5	788.0	1199.5	2213.5
ALCOLI INSATURI (C 6)	295.4	524.0	748.8	1614.0	2468.1	4825.0
ALCOLI INSATURI (C5)	4007.1	5485.4	7790.5	358.1	498.5	630.1
ESTERI	289.0	590.8	790.5	1092.5	1407.0	1759.0

Tab. 5 *Variazione dei composti volatili di oovo ($\mu\text{g/kg}$) in base a differenti condizioni di gramolatura (Taticchi et al., 2013; Selvaggini et al., 2014)*

può considerare che per quanto riguarda le variabili di processo da adottare in fase di gramolatura, la temperatura dovrebbe essere impostata in un *range* di 24-33°C, mentre tempi di processo superiori ai 35-40 minuti possono comportare perdite notevoli in termini qualitativi, in particolare nelle gramolatici tradizionali, senza produrre tra l'altro, effetti positivi di rilievo sulle rese all'estrazione dell'olio.

RIASSUNTO

I parametri qualitativi che caratterizzano un olio extravergine di oliva (OEVO) dipendono principalmente da fattori genetici, ambientali, colturali e tecnologici. Tali fattori devono essere opportunamente gestiti per ottenere un olio di alta qualità. La qualità degli OEVO è direttamente legata al contenuto in sostanze fenoliche e volatili che influenzano oltre alla shelf-life, le proprietà sensoriali e salutistiche dell'olio. Gli alcoli e acidi fenolici, lignani e secoiridoidi rappresentano la classe più importante dei fenoli idrofili dell'OEVO. I composti volatili responsabili dell'aroma dell'OEVO sono le aldeidi e gli alcoli a C₅ e C₆ ed i relativi esteri, legati all'attività delle lipossigenasi (LOX). La concentrazione di tali sostanze è stata correlata con le note di "erbaceo" e "floreale". Le condizioni operative adottate durante il processo di estrazione meccanica dell'OEVO determinano la qualità del prodotto in termini della concentrazione delle sostanze fenoliche e volatili. L'innovazione di processo nel settore degli OEVO è orientata verso l'ottimizzazione delle variabili tecnologiche, al fine di migliorare le caratteristiche salutistiche e sensoriali del prodotto.

ABSTRACT

The parameters characterizing an extra virgin olive oil are mainly influenced by cultivar, environment agronomic practices, as well as by technologies which must be correctly handled to obtain a high quality olive oil. Biological properties of the hydrophilic phenols affect not only the shelf-life but also its health and sensory properties. The most important classes of EVOO hydrophilic phenols are phenolic alcohols, lignans and secoiridoids. The volatile compounds responsible for EVOO flavour are produced by the lipoxygenase pathway (LOX) catalysing the genesis of saturated C_5 and C_6 saturated and unsaturated aldehydes, alcohols and esters. These compounds are related to the EVOO "cut grass" and "floral" sensory notes. Moreover, the amount of hydrophilic phenols and volatile compounds in EVOO are largely affected by the operative conditions of oil mechanical extraction process. The technological innovation in the olive-oil production is oriented towards the optimization of the processing condition for improving the EVOO health and sensory characteristics.

BIBLIOGRAFIA

- AMIRANTE P., CATALANO P., AMIRANTE R., MONTEL G., DUGO G., LOTURCO V., BACCIONI L., FAZIO D., MATTEI A., MAROTTA F. (2001): *Estrazione da paste denocciolate*, «Olivo & Olio», 43, pp. 48-55.
- AMIRANTE P., CLODOVEO M., DUGO L., LEONE G., TAMBORRINO A. (2006): *Advance technology in virgin olive oil production from traditional and de-stoned pastes: Influence of the introduction of a heat exchanger on oil quality*, «Food Chem.», 98, pp. 797-805.
- ANGEROSA F., BASTI C., VITO R., LANZA B. (1999): *Effect of fruit stone removal on the production of virgin olive oil volatile compounds*, «Food Chem.», 67, pp. 295-299.
- ANGEROSA F., D'ALESSANDRO N., BASTI C., VITO R. (1998): *Biogeneration of volatile compounds in virgin olive oil: their evolution in relation to malaxation time*, «J.Agric. Food Chem.», 46, pp. 2940-2944.
- ANGEROSA F., DI GIACINTO L., (1995): *Quality characteristics of virgin olive oil in relation to crushing method*. Note II. «La Riv. Ital. Sost. Grasse», 72, pp. 1-4.
- ANGEROSA F., MOSTALLINO R., BASTI C., VITO R. (2001): *Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils*, «Food Chem.», 72, pp. 19-28.
- ANGEROSA F., SERVILI M., SELVAGGINI R., TATICCHI A., ESPOSTO S., MONTEDORO G. (2004): *Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality*, «J.Chromatogr A.», 1054 (1-2), pp. 17-31.
- APARICIO R., MORALES M.T. (1998): *Characterization of oliveripeness by green aroma compounds of virgin olive oil*.
- BACH-FAIG A., BERRY EM., LAIRON D., REGUANT J., TRICHOPOULOU A., DERNINI S., & SERRA-MAJEM L. (2011): *Mediterranean diet pyramid today. Science and cultural update*, «Public Health Nutrition», 14, pp. 2274-2284.
- CASABURI I., PUOCI F., CHIMENTO A. ET AL. (2013): *Potential of olive oil phenols as chemopreventive and therapeutic agents against cancer: A review of in vitro studies*, «Mol. Nutr. Food Res.», 57, pp. 71-83.
- CICERALE S., LUCAS LJ, AND KEAST RSJ. (2011): *Antimicrobial, antioxidant and anti-inflammatory phenolic activities in extra virgin olive oil*, «Current opinion in biotechnology», 23 (2), pp. 129-135.

- COVAS M.I. (2009): *Bioactive effects of olive oil phenolic compounds in humans: reduction of heart disease factors and oxidative damage*, *Inflammopharmacology*, 16, pp. 216-218.
- EFSA PANEL ON DIETETIC PRODUCTS, NUTRITION AND ALLERGIES (NDA) (2011): *Scientific Opinion on the substantiation of health claims related to polyphenols in olive and protection of LDL particles from oxidative damage (ID 1333, 1638, 1639, 1696, 2865) pursuant to Article 13(1) of Regulation (EC) No 1924/2009*, «EFSA Journal», 9, 4, 2033, pp. 1-25.
- INAREJOS-GARCIA A. M., GOMEZ-RICO A., DESAMPARADOS SALVADOR M., FREGAPANE G. (2009): *Influence of malaxation conditions on virgin olive oil yield, overall quality and composition*, «Eur. Food Res. Technol.», 228 (4), pp. 671-677.
- INGLESE P., FAMIANI F., GALVANO F., SERVILI M., ESPOSTO S., URBANI S. (2011): *Factors affecting extra-virgin olive oil composition*, in «Horticultural Reviews», a cura di Jules Janik Ed., John Wiley & Sons Pubs, vol. 38 pp. 83-148.
- LAVELLI V., BONDESAN L. (2005): *Secoiridoids, tocopherols, and antioxidant activity of monovarietal extra virgin olive oils extracted from destoned fruits*, «J. Agric. Food Chem.», 53, pp. 1102-1107.
- LÓPEZ-MIRANDA J., PÉREZ-JIMÉNEZ F., ROS E. ET AL. (2010): *Olive oil and health: Summary of the II international conference on olive oil and health consensus report, Jaén and Córdoba (Spain) 2008*, «Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases», 20, pp. 284-294.
- MARTÍN-PELÁEZ S., COVAS M.I., FITÓ M. ET AL. (2013): *Health effects of olive oil polyphenols: Recent advances and possibilities for the use of health claims*, «Mol. Nutr. Food Res.», 57, pp. 760-771.
- 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.
- MULINACCI N., GIACCHERINI C., INNOCENTI M., ROMANI A., VINCIERI F.F., MAROTTA F., MATTEI A. (2005): *Analysis of extra virgin olive oils from stoned olives*, «J. Sci. Food Agric.», 85, pp. 662-670.
- OBIED H.K., PRENZLER P.D., OMAR S.H., ISMAEL R., SERVILI M., ESPOSTO S., TATICCHI A., SELVAGGINI R. AND URBANI S. (2012): *Pharmacology of Olive Biophenols*, In *Advances in molecular toxicology*, a cura di James C. Fishbein and Jacqueline M. Heilman, vol. 6, pp. 195-223.
- PANNELLI G., SERVILI M., SELVAGGINI R., BALDIOLI M., MONTEDORO G.F. (1994): *Effect of agronomic and seasonal factors on olive (Olea europaea L.) Production and the qualitative characterization of the oil*, «Acta Hort.», 356, pp. 239-243.
- PARENTI A., SPUGNOLI P., MASELLA P., CALAMAI L. (2006a): *Carbon dioxide emission from olive oil pastes during the transformation process: technological spin offs*, «Eur. Food Res. Technol.», 222, pp. 521-526.
- PARENTI A., SPUGNOLI P., MASELLA P., CALAMAI L., PANTANI O.L. (2006b): *Improving olive oil quality using CO₂ evolved from olive pastes during processing*, «Eur. J. Lipid Sci. Technol.», 108, pp. 904-912.
- REGOLAMENTO UE N. 432/2012 DEL 16 MAGGIO 2012: *Relativo alla compilazione di un elenco di indicazioni sulla salute consentite sui prodotti alimentari, diverse da quelle facenti riferimento alla riduzione dei rischi di malattia e allo sviluppo e alla salute dei bambini*, «Gazzetta ufficiale dell'Unione europea», L 136/1.
- REGOLAMENTO UE N. 61/2011 DEL 24 GENNAIO 2011: *Relativo alle caratteristiche dell'olio di oliva e degli oli di sansa d'oliva nonché ai metodi di analisi ad essi attinenti*, «Gazzetta ufficiale dell'Unione europea», L 3/1.

- ROSIGNOLI P., FUCCELLI R., FABIANI R., SERVILI M., MOROZZI G. (2013). *Effect of olive oil phenols on the production of inflammatory mediators in freshly isolated human monocytes*, «Journal of Nutritional Biochemistry».
- SERVAGGINI R., ESPOSTO S., TATICCHI A., URBANI S., VENEZIANI G., DI MAIO I., SORDINI B., SERVILI M. (2014): *Optimization of the temperature and oxygen concentration conditions in the malaxation during the oil mechanical extraction process of four italian olive cultivars*, «J. Agric. Food Chem.», 62, pp. 3813-3822.
- SERVILI M. e MONTEDORO G.F. (2002): *Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality*, «Eur.J. Lip. Sci. Technol.», 104, pp. 602-613.
- SERVILI M., BALDIOLI M., BEGLIOMINI A.L., SERVAGGINI R., MONTEDORO G.F. (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*, Proceedings of the Phytochemical Society of Europe, Campobasso, Italy, January 13-16 2000; a cura di Lanzotti, V., Tagliatela-Scafati, O., Kluwer Academic. (Dordrecht, The Netherlands), pp. 163-173.
- SERVILI M., BALDIOLI M., MONTEDORO G.F. (1994): *Phenolic composition of virgin olive oil in relationship to some chemical and physical aspects of malaxation*, «Acta Horti.», 1, pp. 331-336.
- SERVILI M., ESPOSTO S. (2004b): *Tecnologia e qualità degli oli vergini di oliva*, in *L'estrazione dell'olio di oliva: aggiornamento sulle conoscenze biochimiche-tecnologiche e impiantistiche in relazione alla qualità dell'olio e allo smaltimento dei rifiuti*, Atti del Corso di aggiornamento tenuto a Spoleto, 28-31 ottobre 2004, a cura di Accademia Nazionale dell'Olio e dell'Olivo, Spoleto, pp. 41-79.
- SERVILI M., ESPOSTO S., FABIANI R., URBANI S., TATICCHI A., MARIUCCI F., SERVAGGINI R., MONTEDORO G.F. (2009a): *Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and sensory activities according to their chemical structure*, «Inflammopharmacology», 17, pp. 76-84.
- SERVILI M., ESPOSTO S., TATICCHI A., URBANI S., DI MAIO I., SORDINI B., SERVAGGINI R., MONTEDORO G.F., ANGEROSA F. (2009b): *Volatile compounds of virgin olive oil: their importance in the sensory quality*, in *Advances in Olive Resources*, a cura di Berti L. and Maury J., pp. 45-77.
- SERVILI M., PIACQUADIO P., DE STEFANO G., TATICCHI A., SCIANCALEPORE V. (2002): *Influence of a new crushing technique on the composition of the volatile compounds and related sensory quality of virgin olive oil*, «Eur. J. Lip. Sci. Technol.», 104, pp. 483-489.
- SERVILI M., SERVAGGINI R., ESPOSTO S., TATICCHI A., MONTEDORO G.F., 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., SERVAGGINI R., TATICCHI A., ESPOSTO S., MONTEDORO G.F. (2003b): *Air exposure time of olive pastes during the extraction process and phenolic and volatile composition of virgin olive oil*, «J. Am. Oil Chem. Soc.», 7 (80), pp. 685-695.
- SERVILI M., SERVAGGINI R., TATICCHI A., ESPOSTO S., MONTEDORO G.F. (2003a): *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.», 27 (51), pp. 7980-7988.
- SERVILI M., TATICCHI A., ESPOSTO S., URBANI S., SERVAGGINI R., MONTEDORO G.F. (2007a): *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 G.F. (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, pp. 10048-10055.
- TATICCHI A., ESPOSTO S., VENEZIANI, G., ET AL. (2013a): *The influence of the malaxation temperature on the activity of polyphenoloxidase and peroxidase and on the phenolic composition of virgin olive oil*, «Food Chem.» 136, pp. 975-983.
- TATICCHI A., ESPOSTO S., URBANI S., DI MAIO I., VENEZIANI G., SELVAGGINI R., SERVILI M. (2013b): *La scelta dei parametri operativi in gramolatura con scambio gassoso controllato: ottimizzazione in funzione della qualità degli oli vergini di oliva*, In Acta Italus Hortus, Atti del II Covegno Nazionale dell'Olio e dell'Olio tenuto a Perugia, 21-23 settembre 2011, pp.302-305.
- WEICHMANN. J. (1987): In *Postharvest physiology of vegetables*, a cura Marcel Dekker, Inc. New York. pp 13.