

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/272753193>

Verso un modello concettuale di previsione della conservabilità dell'olio extra vergine di oliva

Article in *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* · January 2009

CITATIONS

3

READS

121

6 authors, including:



Silvia Siliani

Porto Conte Ricerche

10 PUBLICATIONS 189 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Bruno Zanoni

University of Florence

100 PUBLICATIONS 1,701 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Giovanna Fia

University of Florence

25 PUBLICATIONS 449 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Alissa Mattei

Alissa Mattei Knoil Association

30 PUBLICATIONS 582 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Progetto Chianti Montespertoli [View project](#)



Polyphenols study [View project](#)

Verso un modello concettuale di previsione della conservabilità dell'olio extra vergine di oliva

S. SILIANI¹, B. ZANONI¹, G. FIA¹,
M. BERTUCCIOLI¹, A. MATTEI²,
O. LORENZINI²

¹ DIPARTIMENTO DI BIOTECNOLOGIE AGRARIE –
SEZIONE DI TECNOLOGIE ALIMENTARI,
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE – ITALIA
² CARAPPELLI FIRENZE SPA, TAVARNELLE VAL
DI PESA – ITALIA

UN MODELLO CONCETTUALE, OVVERO UNA RAPPRESENTAZIONE QUALITATIVA DELLA REALTÀ OGGETTO DI STUDIO, È NECESSARIO COME BASE DI QUALSIASI MODELLO PREDITTIVO DI TIPO QUANTITATIVO. IN QUESTO LAVORO SONO STATE CONDOTTE DUE SERIE DI PROVE SPERIMENTALI PER UNA PRELIMINARE VALIDAZIONE DI UN SEMPLICE MODELLO CONCETTUALE DELLA STABILITÀ DELL'OLIO EXTRA VERGINE DI OLIVA (EVOO), BASATO SULLA COMBINAZIONE DI TRE INDICI (I.E. ACIDITÀ, CONTENUTO DI ACIDO OLEICO E INTENSITÀ DI AMARO). LA STABILITÀ È STATA STUDIATA CONDUCENDO PROVE DI CONSERVABILITÀ SU TRE LOTTI DI EVOO AVENTI UNA SIMILE COMBINAZIONE DI TALI INDICI E SU DUE LOTTI DI EVOO AVENTI UNA DIFFERENTE COMBINAZIONE DI TALI INDICI DI STABILITÀ.

IL NUMERO DI PEROSSIDI, GLI INDICI SPETTROFOTOMETRICI NELL'ULTRAVIOLETTO (I.E. K_{232} E K_{270}), LA CONCENTRAZIONE DEI DERIVATI DEI SECOIRIDOIDI E LO STATO DI OSSIDAZIONE DEI LIPIDI SONO STATI MISURATI COME PARAMETRI DI DEGRADAZIONE DEI CAMPIONI DI EVOO. I PARAMETRI K_{270} , CONTENUTI DI TIROSOLO E IDROSSITIROSOLO SI SONO DIMOSTRATI I PIÙ UTILI NEL SIMULARE LA CONSERVABILITÀ DEI LOTTI DI EVOO. LE CINETICHE DI DEGRADAZIONE HANNO CONFERMATO CHE PER I LOTTI DI EVOO STUDIATI UNA MEDESIMA COMBINAZIONE DEGLI INDICI DI STABILITÀ CORRISPONDE AD UN'ANALOGA VELOCITÀ DI DEGRADAZIONE E, VICEVERSA, AD UNA DIFFERENTE COMBINAZIONE DEGLI INDICI DI STABILITÀ CORRISPONDE UNA DIFFERENTE VELOCITÀ DI DEGRADAZIONE.

TOWARDS A CONCEPTUAL MODEL TO PREDICT EXTRA VIRGIN OLIVE OIL STABILITY

A QUALITATIVE REPRESENTATION OF OIL STABILITY IS NECESSARY, NAMELY A CONCEPTUAL MODEL, AS A BASIS FOR ANY PREDICTIVE MODEL. IN THIS WORK A NUMBER OF TESTS WAS CARRIED OUT TO PRELIMINARILY VALIDATE A SIMPLE CONCEPTUAL MODEL OF EXTRA VIRGIN OLIVE OIL (EVOO) STABILITY, BASED ON COMBINATION OF THREE STABILITY INDICES, I.E. ACIDITY, OLEIC ACID CONTENT AND BITTER TASTE INTENSITY. EVOO STABILITY WAS STUDIED BY PERFORMING SHELF-LIFE TESTS ON THREE EVOO LOTS HAVING SIMILAR VALUE COMBINATION OF STABILITY INDICES AND SHELF-LIFE TESTS ON TWO EVOO LOTS HAVING DIFFERENT VALUE COMBINATION OF STABILITY INDICES. THE PEROXIDE VALUE, SPECTROSCOPIC PARAMETERS, I.E. K_{232} AND K_{270} , IN THE UV REGION, SECOIRIDOID CONCENTRATIONS AND LIPID OXIDATION STATUS WERE MEASURED AS OIL DEGRADATION PARAMETERS. PARAMETERS K_{270} , TYROSOL AND HYDROXYTYROSOL WERE FOUND TO BE THE MOST USEFUL PARAMETERS TO SIMULATE DEGRADATION OF EVOO LOTS DURING SHELF-LIFE. KINETICS OF DEGRADATION PARAMETERS CONFIRMED THAT FOR TESTED EVOO LOTS A SINGLE VALUE COMBINATION FOR STABILITY INDICES WOULD CORRESPOND TO THE SAME DEGRADATION RATE, AS WELL AS DIFFERENT STABILITY INDEX COMBINATIONS WOULD CORRESPOND TO DIFFERENT DEGRADATION RATES.

AUTORE DI RIFERIMENTO:
PROF. BRUNO ZANONI
E-MAIL: bruno.zanoni@unifi.it
TEL.: +39 055 3220336
FAX: +39 055 355995

INTRODUZIONE

Qualsiasi modello predittivo dovrebbe essere basato su un'ipotesi di rappresentazione del fenomeno da prevedere, ovvero su un modello concettuale. Ciò è ancora più vero per un fenomeno complesso come la degradazione in conservazione dell'olio extra vergine di oliva (EVOO) [1].



Figura 1 - Modello concettuale della stabilità di EVOO da validare

Nonostante l'ampio numero di riferimenti bibliografici sulla qualità di EVOO, un modello concettuale validato della stabilità di EVOO non è stato ancora messo a punto. In nostri precedenti studi [2-4] si è cominciato ad affrontare il problema e si è proposto il modello concettuale basato sulla combinazione di indici di stabilità, descritto in Figura 1 e valido per EVOO filtrati e confezionati in condizioni di limitato impatto ossidativo (i.e. contenitori completamente riempiti e chiusi).

La stabilità è stata assunta come strettamente dipendente da indici, che devono riflettere le caratteristiche chimico-fisiche di EVOO e che devono godere delle seguenti proprietà: (I) gli effetti sulla stabilità della varietà delle olive, dell'origine geografica, della stagione olearia e del processo di estrazione dovrebbero essere espressi da tali indici; (II) l'entità numerica degli indici di stabilità dovrebbe essere frutto di tutte le attività produttive che sono state condotte prima dello stoccaggio dell'olio, mentre il loro valore non dovrebbe cambiare una volta che l'olio è stato estratto e filtrato. Tale valore dovrebbe quindi spiegare la minore o maggiore sensibilità alla degradazione durante la conservazione di EVOO.

Gli indici di stabilità che si sono dimostrati nei nostri precedenti studi più significativi nell'esprimere le suddette proprietà per un olio limpido, sono stati il valore di acidità, il contenuto di acido oleico, l'intensità del descrittore sensoriale amaro; l'acidità in quanto inversamente correlata alla stabilità (i.e.

maggiore è l'acidità, minore è la conservabilità), il contenuto di acido oleico e l'intensità di amaro in quanto direttamente correlati alla stabilità (i.e. maggiore è il contenuto di acido oleico o maggiore è l'intensità di amaro, maggiore è la conservabilità).

La scelta di tali indici è stata supportata anche da altri dati di letteratura. L'acidità, che è dovuta al fenomeno di idrolisi enzimatica dei trigliceridi, misura la concentrazione degli acidi grassi liberi, che hanno un effetto pro-ossidante [5], ed è un indice che esprime il livello qualitativo delle modalità di gestione delle olive prima dell'estrazione dell'olio. Un alto contenuto di acido oleico porta ad oli meno suscettibili alla ossidazione lipidica [6] ed il suo valore dipende sia dalla varietà che dall'origine geografica delle olive. L'intensità di amaro dipende in parte dalla concentrazione di alcuni derivati dei secoiridoidi [7,8], che sono le tipiche sostanze antiossidanti di EVOO. Di conseguenza, l'intensità di amaro è in parte espressione indiretta del potere di inibizione dei derivati dei secoiridoidi sulla ossidazione lipidica; essa è influenzata sia dalla varietà e dalle modalità di gestione delle olive prima dell'estrazione dell'olio che dalle condizioni operative di estrazione [9].

Secondo il nostro modello concettuale la degradazione di EVOO dovrebbe essere misurata mediante parametri sensibili al più piccolo fenomeno di cambiamento della composizione. Le loro entità e cinetiche di variazione dovrebbero dipendere sia dagli indici di stabilità che dalle condizioni operative di confezionamento e di commercializzazione (i.e. tempo, esposizione alla luce, esposizione all'ossigeno, temperatura). Sulla base dei nostri precedenti studi [2-4], alcuni parametri si sono dimostrati significativi nel misurare sia la degradazione dei lipidi (i.e. il numero di perossidi, gli indici spettrofotometrici nell'ultravioletto K₂₃₂ e K₂₇₀, lo stato di ossidazione dei lipidi) che la degradazione dei derivati dei secoiridoidi (i.e. contenuti di tirosolo/p-HPEA e idrossitirosolo/3,4-DHPEA). La significatività di tali parametri è stata confermata anche da altri dati di letteratura [10-13].

Scopo di questo lavoro è stato quello di condurre una preliminare validazione del nostro modello concettuale attraverso la conferma o meno della seguente assunzione: per qualsiasi EVOO limpido e conservato in condizioni di limitato impatto ossidativo una medesima combinazione dei valori degli indici di stabilità porta ad una medesima velocità di degradazione e, di conseguenza, una differente

combinazione dei valori degli indici di stabilità porta ad una differente velocità di degradazione di EVOO.

MATERIALI E METODI

La stabilità di EVOO è stata studiata secondo il seguente approccio sperimentale:

- Test A: test di conservabilità condotto su lotti di EVOO con una simile combinazione di valori degli indici di stabilità;
- Test B: test di conservabilità su lotti di EVOO con una differente combinazione di valori degli indici di stabilità.

Tabella I - Valori degli indici di stabilità dei lotti di EVOO utilizzati nelle prove di conservabilità

Test A			
Lotti	Acidità (% ac. oleico)	Acido oleico (%)	Amaro
X	0,49 ± 0,02	77,9 ± 0,8	2,5 ± 0,5
Y	0,48 ± 0,02	78,5 ± 0,8	3,0 ± 0,5
Z	0,52 ± 0,03	78,4 ± 0,8	3,0 ± 0,5

Test B			
Lotti	Acidità (% ac. oleico)	Acido oleico (%)	Amaro
A	0,50 ± 0,03	72,3 ± 0,7	2,0 ± 0,5
B	0,20 ± 0,01	79,6 ± 0,8	4,0 ± 0,5

Il test **A** è stato realizzato su tre lotti di EVOO (X, Y, Z), che sono stati forniti dall'azienda Carapelli (Carapelli Firenze SpA, Tavernelle Val di Pesa, Firenze) e che sono stati ottenuti in azienda per miscelazione di oli vergini italiani, spagnoli e greci durante la stagione olearia 2004. Si è voluto disporre di campioni di EVOO di differente filiera produttiva, ma con simili valori degli indici di stabilità (Tab. I).

I tre lotti sono stati conservati in bottiglie di vetro chiaro da 1 litro, completamente riempite e chiuse, esposte alla luce a temperatura ambiente per generare una rapida e significativa degradazione. Dopo 7, 14, 21, 28, 42, 70, 77 e 84 giorni di stoccaggio veniva aperta una bottiglia di ogni lotto e un campione di olio veniva prelevato e sottoposto immediatamente alla misura dei parametri di degradazione.

Il test **B** è stato realizzato su due lotti di EVOO (A, B), che sono stati forniti dall'azienda Carapelli (Carapelli Firenze SpA, Tavernelle Val di Pesa, Firenze) e che sono stati ottenuti in azienda per miscelazione di oli vergini spagnoli, greci e tunisini

durante la stagione olearia 2006. Si è voluto disporre di campioni di EVOO sia di differente filiera produttiva che con differenti valori degli indici di stabilità (Tab. I). I due lotti sono stati conservati in bottiglie di vetro chiaro da 500 ml, completamente riempite e chiuse, esposte alla luce a temperatura ambiente per generare una rapida e significativa degradazione. Dopo 7, 14, 21, 28, 42, 70, 77 e 84 giorni di stoccaggio veniva aperta una bottiglia di ogni lotto e un campione di olio veniva prelevato e sottoposto immediatamente alla misura dei parametri di degradazione.

Misura degli indici di stabilità

L'acidità (% acido oleico) e il contenuto di acidi grassi (%) sono stati misurati secondo i metodi ufficiali EU [14]. La valutazione dell'intensità dell'amaro è stata condotta sensorialmente mediante assaggio da parte del panel aziendale, costituito da 5 giudici esperti della qualità sensoriale degli oli. Ai giudici è stato chiesto di valutare l'intensità dell'amaro assegnando un punteggio compreso tra 0 (assenza di amaro) e 5 (estremamente amaro).

Misura dei parametri di degradazione

Il numero di perossidi ($\text{meqO}_2/\text{kg}^{-1}$) e i parametri spettrofotometrici nella regione dell'ultravioletto, K_{232} e K_{270} , sono stati misurati secondo i metodi ufficiali EU [14].

La concentrazione dei derivati dei secoiridoidi (i.e. aglicone oleoeuropeina/3,4-DHPEA-EA, aglicone ligstroside /p-HPEA-EA e loro derivati) sono stati misurati secondo il metodo di Cortesi et al. [15]. I composti sono stati identificati e quantificati (ppm) come equivalenti di tirosolo/ p-HPEA.

Lo stato di ossidazione dei lipidi è stato misurato per HPLC secondo il metodo di Rovellini et al. [16].

Elaborazione statistica dei dati

Tutte le analisi sono state condotte in triplo e per ogni misura è stata calcolata la deviazione standard. L'analisi delle componenti principali (PCA) è stata applicata per classificare i campioni (Unscrambler 9.1, Camo As., Oslo, Norvegia). I dati cinetici sono stati elaborati mediante Table Curve 2D 4.0 (Systat Software Inc., Richmond, Ca, USA).

RISULTATI E DISCUSSIONI

Test A

I risultati analitici dei campioni di EVOO soggetti al test A sono riportati nella Tabella II.

Tabella II - Risultati sperimentali per il test di conservabilità A*

Lotto X								
Tempo (die)	Numero di perossidi	K ₂₃₂ (meqO ₂ kg ⁻¹)	K ₂₇₀	p-HPEA (mg kg ⁻¹)	3,4-DHPEA (mg kg ⁻¹)	Ox ₂₃₀ (%)	Dieni (%)	Trieni (%)
0	9,5 ± 0,8	1,89 ± 0,06	0,126 ± 0,009	26,0 ± 0,3	31,5 ± 0,3	4,3 ± 0,4	4,3 ± 0,4	0,41 ± 0,04
7	11,4 ± 0,9	1,91 ± 0,06	0,127 ± 0,009	27,6 ± 0,3	34,4 ± 0,3	5,0 ± 0,5	4,5 ± 0,5	0,46 ± 0,05
14	12,5 ± 1,0	1,89 ± 0,06	0,130 ± 0,009	29,8 ± 0,3	35,4 ± 0,4	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,2	0,20 ± 0,02
21	13,6 ± 1,1	1,90 ± 0,06	0,135 ± 0,009	29,2 ± 0,3	34,4 ± 0,4	4,1 ± 0,4	3,9 ± 0,4	0,43 ± 0,04
28	13,9 ± 1,1	1,92 ± 0,06	0,137 ± 0,009	29,2 ± 0,3	35,4 ± 0,4	4,5 ± 0,5	4,1 ± 0,4	0,41 ± 0,04
42	11,7 ± 0,9	1,93 ± 0,06	0,146 ± 0,010	32,2 ± 0,3	36,3 ± 0,4	2,2 ± 0,2	2,6 ± 0,3	0,24 ± 0,02
70	11,7 ± 0,9	1,92 ± 0,06	0,154 ± 0,011	33,0 ± 0,3	39,8 ± 0,4	2,6 ± 0,3	2,5 ± 0,3	0,27 ± 0,03
77	10,9 ± 0,9	1,95 ± 0,06	0,162 ± 0,011	33,1 ± 0,3	41,0 ± 0,4	2,0 ± 0,2	2,4 ± 0,2	0,18 ± 0,02
84	12,4 ± 1,0	2,01 ± 0,06	0,154 ± 0,011	35,1 ± 0,4	40,9 ± 0,4	5,0 ± 0,5	3,7 ± 0,4	0,35 ± 0,04

Lotto Y								
Tempo (die)	Numero di perossidi (meqO ₂ kg ⁻¹)	K ₂₃₂	K ₂₇₀	p-HPEA (mg kg ⁻¹)	3,4-DHPEA (mg kg ⁻¹)	Ox ₂₃₀ (%)	Dieni (%)	Trieni (%)
0	9,4 ± 0,8	1,91 ± 0,06	0,110 ± 0,008	17,8 ± 0,2	23,9 ± 0,2	4,5 ± 0,5	4,5 ± 0,5	0,42 ± 0,04
7	11,3 ± 0,9	1,89 ± 0,06	0,110 ± 0,008	21,8 ± 0,2	25,3 ± 0,3	4,0 ± 0,4	4,6 ± 0,5	0,40 ± 0,04
14	11,7 ± 0,9	1,92 ± 0,06	0,116 ± 0,008	23,8 ± 0,2	26,2 ± 0,3	5,4 ± 0,5	5,1 ± 0,5	0,51 ± 0,05
21	11,5 ± 0,9	1,93 ± 0,06	0,123 ± 0,009	24,8 ± 0,2	26,0 ± 0,3	2,7 ± 0,3	3,5 ± 0,4	0,35 ± 0,04
28	12,4 ± 1,0	1,95 ± 0,06	0,124 ± 0,009	24,5 ± 0,2	27,5 ± 0,3	3,3 ± 0,3	3,6 ± 0,4	0,51 ± 0,05
42	11,0 ± 0,9	1,95 ± 0,06	0,132 ± 0,009	28,5 ± 0,3	28,0 ± 0,3	2,3 ± 0,2	2,8 ± 0,3	0,23 ± 0,02
70	11,5 ± 0,9	1,94 ± 0,06	0,139 ± 0,010	30,2 ± 0,3	31,3 ± 0,3	4,0 ± 0,4	3,7 ± 0,4	0,36 ± 0,04
77	15,4 ± 1,2	2,02 ± 0,06	0,141 ± 0,010	30,3 ± 0,3	31,6 ± 0,3	2,4 ± 0,2	3,0 ± 0,3	0,20 ± 0,02
84	13,7 ± 1,1	1,95 ± 0,06	0,142 ± 0,010	31,9 ± 0,3	32,5 ± 0,3	2,6 ± 0,3	3,1 ± 0,3	0,25 ± 0,03

Lotto Z								
Tempo (die)	Numero di perossidi (meqO ₂ kg ⁻¹)	K ₂₃₂	K ₂₇₀	p-HPEA (mg kg ⁻¹)	3,4-DHPEA (mg kg ⁻¹)	Ox ₂₃₀ (%)	Dieni (%)	Trieni (%)
0	9,5 ± 0,8	2,01 ± 0,06	0,127 ± 0,009	25,2 ± 0,3	21,9 ± 0,2	3,3 ± 0,3	4,0 ± 0,4	0,35 ± 0,04
7	11,0 ± 0,9	2,02 ± 0,06	0,126 ± 0,009	25,3 ± 0,3	22,9 ± 0,3	3,8 ± 0,4	4,2 ± 0,4	0,34 ± 0,03
14	12,5 ± 1,0	2,05 ± 0,06	0,133 ± 0,009	25,9 ± 0,3	24,2 ± 0,2	2,3 ± 0,3	2,9 ± 0,3	0,24 ± 0,02
21	13,0 ± 1,0	2,05 ± 0,06	0,136 ± 0,010	26,4 ± 0,3	23,8 ± 0,4	2,7 ± 0,3	3,2 ± 0,3	0,28 ± 0,03
28	15,2 ± 1,2	2,05 ± 0,06	0,137 ± 0,010	24,2 ± 0,3	24,7 ± 0,2	5,0 ± 0,5	4,8 ± 0,5	0,43 ± 0,04
42	12,0 ± 1,0	2,03 ± 0,06	0,146 ± 0,010	27,5 ± 0,3	27,0 ± 0,3	2,2 ± 0,2	3,0 ± 0,3	0,24 ± 0,02
70	18,8 ± 1,5	2,10 ± 0,06	0,150 ± 0,011	27,8 ± 0,3	27,7 ± 0,3	6,0 ± 0,6	5,3 ± 0,5	0,51 ± 0,05
77	15,5 ± 1,2	1,96 ± 0,06	0,150 ± 0,011	28,6 ± 0,3	28,4 ± 0,3	2,4 ± 0,2	3,0 ± 0,3	0,22 ± 0,02
84	10,8 ± 0,9	2,06 ± 0,06	0,160 ± 0,011	28,8 ± 0,3	29,4 ± 0,3	2,6 ± 0,3	3,5 ± 0,4	0,27 ± 0,03

*) Ox₂₃₀ = contenuto di acidi grassi ossidati a 230 nm; Dieni e Trieni = contenuto di acidi grassi coniugati dienoici e trienoici

Tutti i dati sperimentali sono stati elaborati mediante analisi statistica multivariata. È stata elaborata mediante PCA una mappa multidimensionale di tutti i campioni in relazione ai parametri di degradazione misurati e ai giorni di conservazione (Fig. 2). I campioni si sono posizionati in accordo al loro tempo di conservazione, senza separarsi in insiemi legati ai tre lotti esaminati. I test di conser-

vazione hanno causato una significativa degradazione degli oli, ma non si è evidenziata alcuna differenza di comportamento tra i tre lotti.

Per meglio approfondire tale comportamento, è stato condotto uno studio cinetico sui parametri di degradazione. Il K₂₇₀ e le concentrazioni di tirosolo/p-HPEA e di idrossitirosolo/3,4-DHPEA sono stati i soli parametri che hanno mostrato una

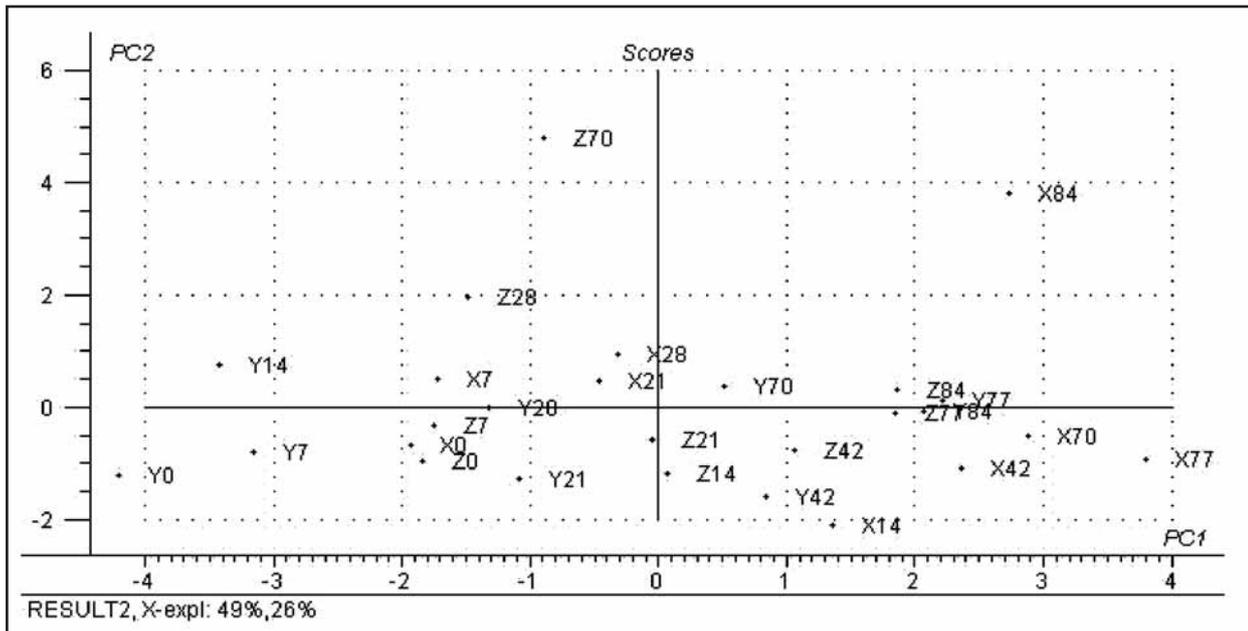


Figura 2 - Analisi PCA dei campioni. Le lettere indicano i lotti, i numeri i giorni di conservazione

regolare cinetica nel tempo e che quindi hanno permesso di comparare le velocità di degradazione dei tre lotti di EVOO. Simili risultati sono stati ottenuti in letteratura [12, 16].

Sono stati elaborati i valori relativi dei suddetti parametri, in modo da annullare l'effetto di eventuali differenze nei valori al tempo zero di conservazione. Le cinetiche di incremento relativo del K_{270} sono risultate descrivibili significativamente dalle seguenti equazioni tendenti ad un asintoto:

- Per il lotto X:
$$\frac{K_{270,t}}{K_{270,t=0}} = (1 - A) \cdot \exp(-k_X \cdot t) + A$$

$r = 0.97; P = 0.00000$ [1]

- Per il lotto Y:
$$\frac{K_{270,t}}{K_{270,t=0}} = (1 - A) \cdot \exp(-k_Y \cdot t) + A$$

$r = 0.99; P = 0.00000$ [2]

- Per il lotto Z:
$$\frac{K_{270,t}}{K_{270,t=0}} = (1 - A) \cdot \exp(-k_Z \cdot t) + A$$

$r = 0.97; P = 0.00000$ [3]

dove $A = 1.62$, $k_X = 0.007$ 1/die, $k_Y = 0.008$ 1/die, $k_Z = 0.007$ 1/die.

Le cinetiche di incremento relativo della concentrazione di 3,4-DHPEA sono risultate descrivibili significativamente dalle seguenti equazioni lineari:

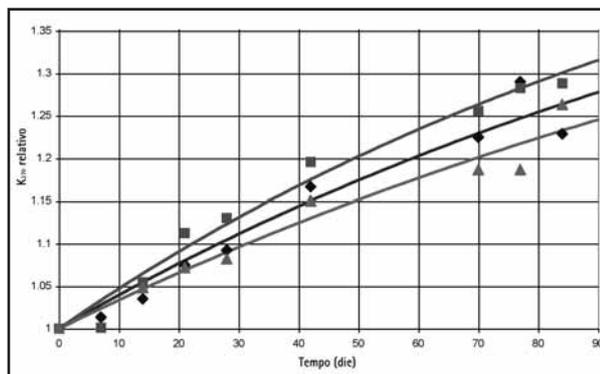


Figura 3 - Cinetiche di variazione dei valori relativi di K_{270} per i lotti X, Y e Z durante il test A di conservazione. \blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle rappresentano i dati sperimentali per X, Y e Z, rispettivamente; le linee rappresentano le relative cinetiche previste dai modelli di regressione

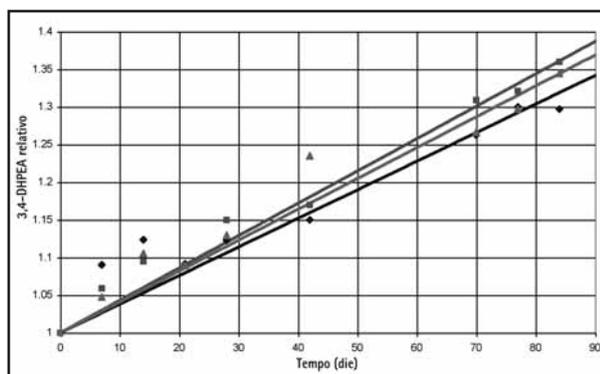


Figura 4 - Cinetiche di variazione dei valori relativi di 3,4-DHPEA per i lotti X, Y e Z durante il test A di conservazione. \blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle rappresentano i dati sperimentali per X, Y e Z, rispettivamente; le linee rappresentano le relative cinetiche previste dai modelli di regressione

- Per il lotto X: $\frac{3,4-DHPEA_t}{3,4-DHPEA_{t=0}} = 1 + K_X \cdot t$

r = 0.94; P = 0.00015 [4]

- Per il lotto Y: $\frac{3,4-DHPEA_t}{3,4-DHPEA_{t=0}} = 1 + K_Y \cdot t$

r = 0.99; P = 0.00003 [5]

- Per il lotto Z: $\frac{3,4-DHPEA_t}{3,4-DHPEA_{t=0}} = 1 + K_Z \cdot t$

r = 0.99; P = 0.00000 [6]

dove $K_X = 0.004$ 1/die, $K_Y = 0.004$ 1/die, $K_Z = 0.004$ 1/die.

Le cinetiche di incremento relativo di p-HPEA non sono state elaborate, assumendo che il contenuto di p-HPEA desse la stessa informazione del 3,4-DHPEA [17].

Tabella III - Risultati sperimentali per il test di conservabilità B

Lotto A		
Tempo (die)	K_{270}	3,4-DHPEA (mg kg ⁻¹)
0	0,146 ± 0,010	17,4 ± 0,2
7	0,165 ± 0,011	18,3 ± 0,2
14	0,182 ± 0,013	19,2 ± 0,2
21	0,187 ± 0,013	20,1 ± 0,2
28	0,214 ± 0,015	19,4 ± 0,2
35	0,216 ± 0,015	20,7 ± 0,2
42	0,221 ± 0,015	20,8 ± 0,2
49	0,221 ± 0,015	22,3 ± 0,2
56	0,231 ± 0,016	21,8 ± 0,2
63	0,226 ± 0,016	22,6 ± 0,2
70	0,231 ± 0,016	24,3 ± 0,2
77	0,231 ± 0,016	22,1 ± 0,2
84	0,231 ± 0,016	24,0 ± 0,2
91	0,236 ± 0,017	24,9 ± 0,2

Lotto B		
Tempo (die)	K_{270}	3,4-DHPEA (mg kg ⁻¹)
0	0,141 ± 0,010	26,5 ± 0,3
7	0,151 ± 0,010	25,0 ± 0,3
14	0,161 ± 0,011	25,5 ± 0,3
21	0,171 ± 0,012	24,3 ± 0,2
28	0,179 ± 0,013	27,8 ± 0,3
35	0,182 ± 0,013	24,9 ± 0,2
42	0,183 ± 0,013	25,7 ± 0,3
49	0,184 ± 0,013	24,8 ± 0,2
56	0,183 ± 0,013	24,4 ± 0,2
63	0,185 ± 0,013	27,1 ± 0,3
70	0,181 ± 0,013	25,7 ± 0,3
77	0,180 ± 0,013	26,7 ± 0,3
84	0,178 ± 0,013	26,6 ± 0,3
91	0,185 ± 0,013	26,4 ± 0,3

Si nota come tutte le cinetiche dei suddetti parametri di degradazione abbiano simili costanti di velocità: la degradazione di EVOO è avvenuta alla medesima velocità per tutti i tre lotti considerati (Figure 3 e 4). Ne consegue pertanto che ad una combinazione simile di indici di stabilità è corrisposta una simile velocità di degradazione.

Test B

La degradazione dei campioni di EVOO soggetti al test di conservazione B è stata monitorata attraverso la misura dei parametri di degradazione precedentemente selezionati, K_{270} e 3,4-DHPEA; i risultati analitici sono riportati nella Tabella III.

È stato condotto anche in questo caso uno studio cinetico. Il K_{270} e le concentrazioni di 3,4-DHPEA hanno seguito un simile andamento tra i due lotti, ma con una differente velocità di degra-

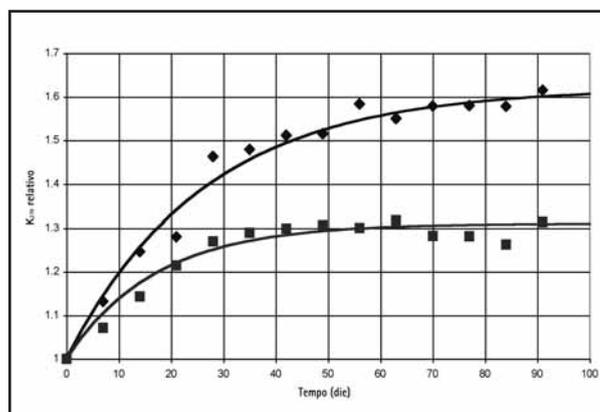


Figura 5 - Cinetiche di variazione dei valori relativi di K_{270} per i lotti A e B durante il test B di conservazione. ◆ e ■ rappresentano i dati sperimentali per A e B, rispettivamente; le linee rappresentano le relative cinetiche previste dai modelli di regressione

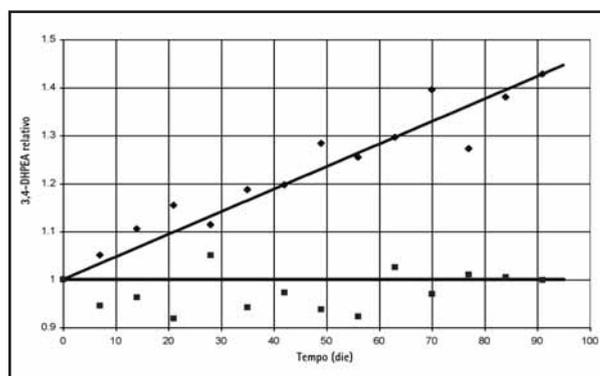


Figura 6 - Cinetiche di variazione dei valori relativi di 3,4-DHPEA per i lotti A e B durante il test B di conservazione. ◆ e ■ rappresentano i dati sperimentali per A e B, rispettivamente; le linee rappresentano le relative cinetiche previste dai modelli di regressione

dazione:

- Per il lotto A:
$$\frac{K_{270_t}}{K_{270_{t=0}}} = (1 - A_A) \exp(-k_A \cdot t) + A_A$$

$r = 0.99; P = 0.00000$ [7]

- Per il lotto B:
$$\frac{K_{270_t}}{K_{270_{t=0}}} = (1 - A_B) \exp(-k_B \cdot t) + A_B$$

$r = 0.97; P = 0.00000$ [8]

dove $A_A = 1.62$, $k_A = 0.038$ 1/die, $A_B = 1.31$, $k_B = 0.059$ 1/die.

- Per il lotto A:
$$\frac{3,4 - DHPEA_t}{3,4 - DHPEA_{t=0}} = 1 + K_A \cdot t$$

$r = 0.95; P = 0.00000$ [9]

dove $K_A = 0.005$ 1/die. Nessun incremento di 3,4-DHPEA è avvenuto per il lotto B.

Le differenze nelle velocità di degradazione tra i lotti A e B sono chiaramente l'effetto della differente combinazione degli indici di stabilità (Tab. I). Pertanto si può affermare che ad una differente combinazione degli indici di stabilità corrisponda una differente velocità di degradazione (Fig. 5 e 6).

CONCLUSIONI

L'utilità di disporre di modelli che prevedano la velocità e l'entità dei fenomeni degradativi a carico delle componenti di un olio extra vergine di oliva è ben evidente. Le aziende che estraggono l'olio dalle olive, come le aziende che miscelano e commercializzano oli provenienti da frantoi diversi, possono trovare nei modelli predittivi un modo per simulare il comportamento del prodotto durante le fasi di conservazione, distribuzione e vendita, ma anche un modo per migliorare le tecniche produttive e le modalità di approvvigionamento delle materie prime ai fini di una maggiore stabilità del prodotto finito. D'altro canto, tali modelli devono però essere realmente predittivi, cioè in grado di dare con rapidità e limitato dispendio di risorse delle informazioni preventive sulle possibili evoluzioni delle caratteristiche qualitative del prodotto, in relazione sia alle condizioni ambientali di conservazione che alle possibili differenti caratteristiche del prodotto fresco. Per tale motivo una rappresentazione qualitativa della stabilità di un olio, ovvero un modello concettuale della stabilità, è necessariamente di base per qualsiasi modello predittivo.



Figura 7 - Il modello concettuale preliminarmente validato della stabilità di EVOO.

In tale contesto un limitato potere predittivo hanno gli studi di shelf-life, in cui si attua il monitoraggio di parametri di degradazione dell'olio in diverse condizioni di conservazione senza trovarne l'andamento cinetico [18, 19]. Come pure limitato potere predittivo hanno gli studi di shelf-life, in cui si definiscono modelli cinetici in funzione delle variabili di conservazione ma senza tener conto della pregressa storia produttiva dell'olio, dalla quale dipende la velocità delle reazioni [20, 21].

Pochi sono gli studi che propongono modelli realmente predittivi, purtroppo condizionati nella loro applicabilità o dallo studio della degradazione di un olio in condizioni non realistiche [22, 23] o considerando un così elevato numero di parametri nel modello da renderlo difficilmente applicabile nelle realtà produttive [24, 25].

Il nostro studio può rappresentare un contributo iniziale alla soluzione di tale problema predittivo. In breve, si è affrontato lo studio sperimentale della degradazione di un olio extra vergine di oliva limpido e confezionato in condizioni di ridotto impatto ossidativo (i.e. contenitori completamente riempiti e chiusi), separando l'effetto della matrice da quello delle condizioni di conservazione.

Si è iniziato a studiare prima di tutto l'effetto, più critico, della matrice mantenendo costanti le condizioni di conservazione; si è arrivati a proporre un modello concettuale coerente, semplice e flessibile della degradazione di EVOO (Fig. 7), che è in grado di seguire la stabilità in conservazione di un EVOO. A questo livello della ricerca tale modello ha subito una preliminare validazione, che sarà alla base di ulteriori validazioni ed eventualmente miglioramenti del modello in differenti condizioni di conservazione (i.e. minore/maggiore presenza di luce, minore/maggiore presenza di ossigeno; minore/maggiore torbidità, ecc...).

BIBLIOGRAFIA

- [1] E.N. Frankel, *J. Sci. Food Agric.* **54**, 495-511 (1991).
- [2] S. Siliani, B. Zanoni, M. Bertuccioli, A. Mattei, *It. J. Food Sci., Special Issue SLIM 2006*, **50-55** (2007).
- [3] B. Zanoni, M. Bertuccioli, P. Rovellini, F. Marotta, A. Mattei, *J. Sci. Food Agric.* **85**, 1492-1498 (2005).
- [4] A. Mattei, M. Burattini, B. Zanoni, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **82**, 65-70 (2005).
- [5] K. Miyashita, T. Takagi, *JAOCs* **63**, 1380-1384 (1986).
- [6] SSH. Allam, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **78**, 337-341 (2001).
- [7] S. Siliani, A. Mattei, L. Benevieri Innocenti, B. Zanoni, *J. Food Qual.* **29**, 431-441 (2006).
- [8] M. Servili, R. Selvaggini, S. Esposto, A. Taticchi, G.F. Montedoro, G. Morozzi, *J. Chromatogr.* **1054**, 113-127 (2004).
- [9] L. Di Giovacchino, S. Sestili, D. Di Vincenzo, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104**, 587-601 (2002).
- [10] A. Romani, C. Lapucci, C. Cantini, F. Ieri, N. Mulinacci, F. Visioli, *J. Agric. Food Chem.* **55**, 1315-1320 (2007).
- [11] J.R. Morello, M.J. Motilva, M.J. Tovar, M.P. Romero, *Food Chem.* **85**, 357-364 (2004).
- [12] E. Pagliarini, B. Zanoni, G. Giovanelli, *J. Agric. Food Chem.* **48**, 1345-1351 (2000).
- [13] V. Paganuzzi, F. De Iorgi, A. Malerba, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **74**, 231-240 (1997).
- [14] Anonimo, Regolamento (CE) n° 796/2002. *Off. J. Eur. Comm.* May 15th L128, 1-28 (2002).
- [15] N. Cortesi, P. Rovellini, P. Fusari, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **79**, 145-150 (2002).
- [16] P. Rovellini, N. Cortesi, E. Fedeli, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **76**, 109-114 (1999).
- [17] P. Rovellini, N. Cortesi, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **79**, 1-14 (2002).
- [18] L. Cinquanta, M. Esti, M. Di Matteo, *JAOCs* **78**, 1197-1202 (2001).
- [19] A. De Leonardis, V. Macciola, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **75**, 391-397 (1998).
- [20] A. Kanavouras, F.A. Coutelieris, *Food Chem.* **96**, 48-55 (2006).
- [21] T. Gutfinger, *JAOCs* **58** (11) 966-968 (1981).
- [22] R. Aparicio, L. Roda, M.A. Albi, F. Gutierrez, *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4150-4155 (1999).
- [23] M.H. Gordon, E. Mursi, *JAOCs* **71**, 649-651 (1994).
- [24] P. Rovellini, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **81**, 335-341 (2004).
- [25] R. Przybylski, R.C. Zambiasi, *JAOCs* **77**, 925-931 (2000).

TOWARDS A CONCEPTUAL MODEL TO PREDICT EXTRA VIRGIN OLIVE OIL STABILITY

S. SILIANI, B. ZANONI, G. FIA, M. BERTUCCIOLI, A. MATTEI, O. LORENZINI

The biggest companies usually produce extra virgin olive oil (EVOO) by blending. For these companies, prediction of stability represents a useful tool to select the virgin oil purchased and to optimise the blending operation, provided that predictive models should be able to supply preventive information on any change in quality characteristics of the product in relation to both environmental storage conditions and history of oil production. For this reason, a qualitative representation of oil stability is necessary, namely a conceptual model, as a basis for any predictive model (Fig. 1).

This work suggests a simple conceptual model of EVOO stability, based on combination of three stability indices, i.e. acidity, oleic acid content and bitter taste intensity. Several tests were carried out to preliminarily validate the conceptual model (Fig. 7). EVOO stability was studied by performing shelf-life tests on three EVOO lots having similar value combination of stability indices and shelf-life tests on two EVOO lots having different value combination of stability indices.

EVOO stability indices such as acidity, oleic acid content and bitter taste intensity were measured (Table I). Peroxide value, spectroscopic parameters, i.e. K_{232} and K_{270} , in the UV region, secoiridoid concentrations and lipid oxidation status were measured as oil degradation parameters (Tables II and III). Parameters K_{270} , tyrosol and hydroxytyrosol were found to be the most useful parameters to simulate EVOO degradation during shelf-life. Kinetics of degradation parameters confirmed that for tested EVOO lots a single value combination for stability indices would correspond to the same degradation rate (Figs. 2-4), as well as different stability index combinations would correspond to different degradation rates (Figs. 5 and 6).

Ricevuto 3 novembre 2008, accettato 19 novembre 2008