

EFFETTI DEL PROCESSO DI ESTRAZIONE IN ATMOSFERA INERTE (N₂) SULLA QUALITÀ DELL'OLIO VERGINE D'OLIVA

Romano R.¹, Giordano A.¹, Formato A.², Sacchi R.¹, Spagna Musso S.¹.

¹Dipartimento di Scienza degli Alimenti, Università degli Studi di Napoli Federico II;

²Dipartimento di ingegneria agraria e agronomia del territorio, Università degli Studi di Napoli Federico II

Riassunto

I parametri sensoriali, nutrizionali e legislativi dell'olio vergine d'oliva risultano essere influenzati, oltre che dal grado di maturazione e stato sanitario delle olive, tipo di cultivar e condizioni pedo-climatiche, anche da fenomeni ossidativi di origine chimico-fisici ed enzimatici che possono avere inizio in fase di estrazione. Diverse ricerche hanno dimostrato che, durante la gramolatura, la presenza dell'ossigeno ha un effetto prevalente sia sui composti fenolici che sugli acidi grassi, favorendo l'innesco di reazioni a catena che compromettono inevitabilmente le caratteristiche a lungo termine dell'olio vergine d'oliva. L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di valutare l'effetto della riduzione della pressione parziale d'ossigeno, mediante flusso di azoto, in fase di molitura e gramolazione sulla qualità dell'olio vergine d'oliva. I risultati ottenuti indicano che il sistema con molazza e gramola sotto azoto porta ad una riduzione della formazione degli idroperossidi (dal 6% circa per la varietà *Frantoio* al 44% circa per la varietà *Coratina*) e, conseguentemente, determina una maggiore concentrazione di composti fenolici e composti C6 nell'olio estratto. Il prodotto ottenuto sotto flusso di azoto si è mostrato più ricco in aldeidi come la *trans-2-esenale* e in composti fenolici rispetto all'olio ottenuto secondo il sistema tradizionale.

Parole chiave: olio vergine d'oliva; molitura; gramolatura; atmosfera inerte; ossidazione

EFFECTS OF EXTRACTION PROCESS UNDER N₂ FLOW ON THE VIRGIN OLIVE OIL QUALITY.

Abstract: Legal, sensory and nutritional parameters of virgin olive oil depend on many factors such as ripeness, health and olive cultivar, pedoclimatic conditions, oxidative and enzymatic reactions that can occur during extraction. Many studies showed that, during malaxation, oxygen had an effect both on phenolic compounds and fatty acids, mainly favouring enzyme phenomena that affect the virgin olive oil quality. The aim of this work was to investigate the effect of low oxygen level, by N₂ flow, during muller and malaxation on virgin olive oil quality. Results showed that the oil obtained from malaxation and muller equipment under N₂ flow showed a minor concentration of hydroperoxides (reduction from 6% for *Frantoio* to 44% for *Coratina*) and a major concentration of phenolic compounds and C6 compounds. Oil obtained under N₂ flow was shown to be richer in both aldehydes such as *trans-2-hexenal* and phenolic compounds than oil obtained from traditional processing.

Keywords: virgin olive oil; muller; malaxation; inert gas; oxidation

Introduzione

Diversi studi in letteratura (1-4) hanno dimostrato che il processo di produzione dell'olio vergine d'oliva è un sistema fisico-meccanico di separazione dell'olio dalla pasta di olive che porta inevitabilmente a modificazione della composizione dell'olio. Le caratteristiche

qualitative dell' olio vergine dipendono da diverse trasformazioni chimico-fisiche che avvengono proprio durante la produzione. Queste includono, principalmente, reazioni enzimatiche di tipo idrolitiche e redox (5) che iniziano già nella fase di molitura e gramolatura della pasta d' oliva. La cascata delle lipossigenasi rappresenta una serie di reazioni enzimatiche che possono ossidare gli acidi grassi polinsaturi liberi a composti volatili a 5-6 atomi di carbonio responsabili degli attributi sensoriali di "verde" e di "fruttato"(6, 7). Le polifenolossidasi (PPO) e le perossidasi (POD), in presenza di ossigeno, possono ossidare rispettivamente i composti fenolici (secoridoidi, riducendone la concentrazione nell' olio) e gli acidi grassi insaturi favorendo la formazione dei prodotti primari di ossidazione (idroperossidi). Le β -glucosidasi possono idrolizzare oleuropeina e ligstroside verso i relativi agliconi più solubili nell' olio e quindi più facilmente separabili dalla pasta di olive rispetto alle forme glucosidiche (2, 8). I potenziali effetti sulle caratteristiche qualitative del prodotto includono una riduzione della stabilità ossidativa e del valore nutrizionale dell' olio nonché degli attributi sensoriali positivi (9 - 12). Il ruolo delle condizioni tempo-temperatura attuate in fase di gramolazione è stato a lungo investigato e spesso si è arrivati a risultati discordanti. Basse temperature e tempi brevi ($T^{\circ}C \leq 30^{\circ}C$, $t \leq 35-40min$) sembrano costituire un criterio generale per ridurre la cascata delle lipossigenasi e abbattere l' attività delle PPO e delle POD e, al contempo, ottenere buone rese di estrazione (6, 10, 13).

Alcuni studi hanno valutato l' effetto dell' O_2 sull' attività enzimatica. La gramolatura sotto flusso d' azoto sembra inibire l' attività di PPO e POD con conseguente incremento della concentrazione fenolica, sebbene non intacchi la cascata delle lipossigenasi o i composti volatili dell' olio (9,12, 14).

E' possibile ipotizzare come una riduzione della pressione parziale di ossigeno in fase di molitura e/o gramolatura può salvaguardare la qualità sensoriale, nutrizionale e legislativa dell' olio vergine d'oliva, modificando l'attività degli enzimi di cui sopra.

Il tempo di esposizione della pasta di oliva a contatto con l'aria, costituisce un parametro fondamentale che può essere utilizzato per controllare l'effetto del processo di ossidazione. In tale contesto l'obiettivo della presente ricerca è stato quello di valutare l'azione dell' N_2 durante le fasi di molitura e gramolatura sulle principali caratteristiche qualitative dell'olio vergine d'oliva.

Materiali e metodi

La sperimentazione è stata condotta su tre materie prime monovarietalì: *Coratina*, *Nocellara* e *Frantoio* e una materia prima mista (*Frantoio/Leccino 1/1*).

Le olive sono state raccolte in Campania nel periodo Novembre-Dicembre 2006 in condizioni igieniche conformi e ne è stato valutato il grado di maturazione secondo l'indice di pigmentazione (15).

Le partite omogenee sono state suddivise in quattro lotti da 7kg ciascuno per ogni varietà. I lotti sono stati sottoposti alle seguenti estrazioni:

1) molazza e gramola in aria (ARIA); 2) molazza sotto flusso di azoto (MN_2); 3) gramola sotto flusso di azoto (GN_2); 4) molazza e gramola sotto flusso di azoto (N_2)

Per tutti i lotti sono state mantenute le stesse condizioni di lavorazione: molitura per 30 minuti a temperatura di $22^{\circ}C$, gramolatura per 40 minuti a $26^{\circ}C$. (16)

Ciascuna lavorazione è stata effettuata entro le 24 ore dalla raccolta. La preparazione delle macchine (molazza a due macine, capacità pari a 15 kg, e gramola della stessa capacità a temperatura controllata) è stata ottenuta mediante evacuazione dell'aria (prima

di ogni lavorazione, esclusa quella in aria) con una pompa da vuoto e successivi "lavaggi" con N₂ sia della molazza sia della gramola per un tempo di 10 minuti rispettivamente.

Durante la stessa lavorazione si manteneva costantemente una sovrappressione di azoto di 0.2 bar. La concentrazione di ossigeno (ppm) nelle paste durante la molitura e la gramolatura è stata misurata con un ossimetro mod. Ox 22 Acqualitic (Langen, Germania).

Dopo la gramolatura la separazione dell'olio era ottenuta con un sistema di centrifugazione ad asse verticale previa fluidificazione della pasta gramolata con il 20% di acqua. La fase liquida estratta veniva sottoposta a successiva chiarificazione in centrifuga a 3500 giri/min per allontanare tracce di acqua e impurezze. Ogni varietà di olive è stata sottoposta per tre volte allo stesso ciclo di estrazione.

Sui campioni di olio prelevati sono state condotte in triplicato le seguenti determinazioni: concentrazione dell'ossigeno disciolto; N.P. e acidità (17); composizione in acidi grassi (18); concentrazione in fenoli totali (19); composti organici volatili (via SHS-HRGC-MS); composizione in trigliceridi (via HRGC-FID).

I campioni di olio estratto sono stati conservati al buio e a temperatura ambiente per 180 giorni. Le principali determinazioni sono state eseguite ogni trenta giorni fino a sei mesi.

Risultati e discussione

In tabella 1 viene riportata la concentrazione di ossigeno rilevata al tempo zero nell'olio delle quattro varietà e nelle diverse modalità di estrazione. Secondo le previsioni, la concentrazione di O₂, nell'olio estratto completamente in aria, mostra valori più alti (da 4.70 a 6.00 mg/L) rispetto all'olio ottenuto in MN₂, e all'olio ottenuto in GN₂, mentre per l'olio ottenuto totalmente sotto azoto si evidenziano concentrazioni più basse.

Tab. 1-Concentrazione di ossigeno (ppm) nell'olio delle quattro varietà ottenuto nelle diverse modalità di estrazione
[O₂] mg/L nell'olio a t=0

MODALITA' DI ESTRAZIONE	CORATINA	NOCELLARA	FRANTOIO	MISTA
ARIA	6.00	4.70	5.60	5.80
AZOTO	3.45	3.45	4.16	3.84
MN ₂	5.24	4.40	4.58	5.19
GN ₂	3.45	4.00	4.30	5.08

In figura 1 viene mostrata la concentrazione degli idroperossidi nel tempo. Il numero di perossidi (NP) dell'olio incrementa nel tempo per le quattro varietà e nelle diverse modalità di estrazione. Nel caso delle varietà *Coratina* e *Nocellara* il NP dell'olio ottenuto in GN₂ mostra un andamento, in termini quantitativi, paragonabile al NP dell'olio ottenuto totalmente sotto flusso di azoto. Al contrario, per le varietà *Frantoio* e *Mista* è stato riscontrato che l'olio ottenuto in MN₂ mostra un NP paragonabile a quello dell'olio ottenuto completamente in azoto. Da ciò è possibile affermare, per i casi analizzati, che avere un impianto funzionante completamente sotto gas inerte è sicuramente la situazione ottimale ma, nel caso in cui ciò non fosse realizzabile, per alcune varietà è risultato equivalentemente più efficace avere la gramola funzionante in azoto mentre per altre la molazza sotto flusso d'azoto.

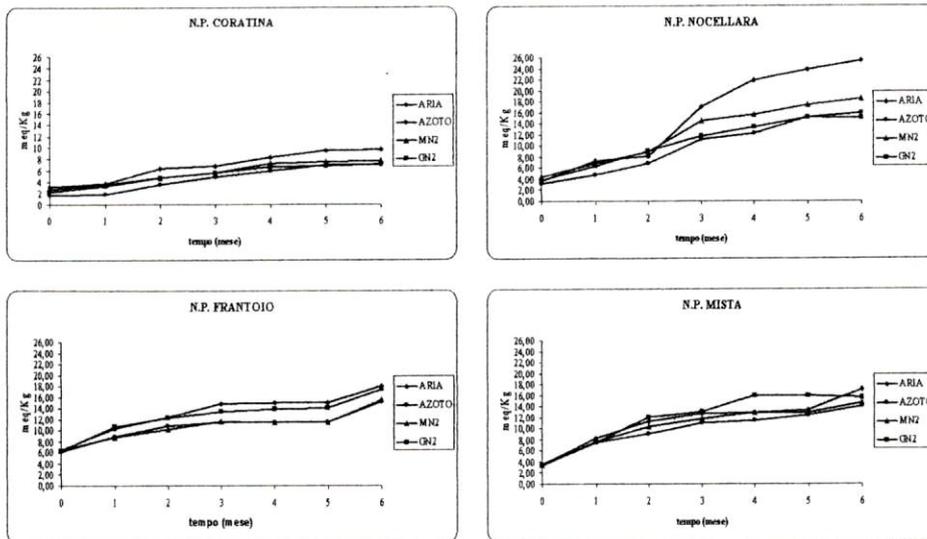


Fig.1- Andamento del NP dell'olio ottenuto in diverse modalità di estrazione durante la conservazione

Nel caso dei polifenoli totali (Fig. 2), è stata evidenziata una concentrazione più elevata nell'olio estratto in AZOTO e nella condizione MN₂, mentre non sembra sia efficace un impianto nella condizione GN₂. Ciò è dovuto, molto probabilmente, all'effetto negativo che ha la molazza in aria precedentemente alla stessa gramola in azoto.

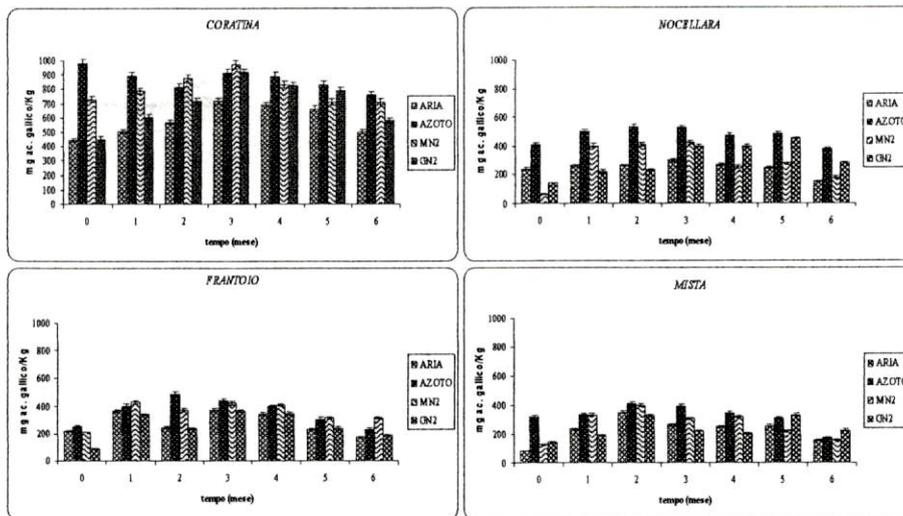


Fig.2- Polifenoli (mg ac.gallico/Kg) dell'olio ottenuto in diverse modalità di estrazione durante la conservazione

Sebbene la letteratura riporti (14) solo l'uso della gramola in azoto come strumento per poter arricchire e potenziare le qualità antiossidanti di un olio, in realtà anche la molazza in azoto gioca un ruolo fondamentale e, per alcune varietà, un ruolo più incisivo e determinante nella concentrazione in polifenoli rispetto ad un impianto con sola gramola in azoto.

Gli effetti delle caratteristiche estrattive degli oli sono stati valutati, inoltre, per due importanti composti organici volatili (COV) per le tre varietà pure. Dalla figura 3 si può

notare come l'olio ottenuto in AZOTO presenti una più alta concentrazione di trans-2-esenale, l'aldeide che meglio caratterizza il bouquet di un olio con le sue note di verde, erba tagliata e mandorla fresca.

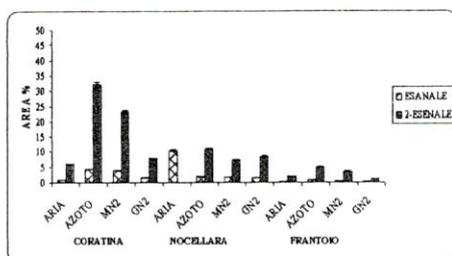


Fig.3- Concentrazione (%) di esanale e trans-2-esenale nelle olio delle tre varietà estratto in diverse condizioni

Non sono state riscontrate variazioni rilevanti per acidità, composizione in acidi grassi e trigliceridi.

Conclusioni

I dati ottenuti dalla sperimentazione hanno evidenziato che un effetto positivo sulle principali caratteristiche dell'olio si possono ottenere, in ordine decrescente, con un impianto funzionante in modalità AZOTO, in MN₂ e in GN₂. Sebbene attualmente alcuni impianti di estrazione prevedono solo la gramola in azoto, c'è da sottolineare che la presenza della molazza a monte del sistema di estrazione funzionante in aria riduce gli effetti positivi della gramola stessa in atmosfera inerte. I dati hanno evidenziato, inoltre, un diverso comportamento delle varietà di olive utilizzate per l'estrazione dell'olio sotto flusso di azoto.

Per concludere si può affermare che bisogna comunque modulare materia prima e tecnologia di estrazione in modo da ottenere oli che conservano alti livelli di antiossidanti e buone proprietà sensoriali.

Bibliografia

1. Di Giovacchino L, Sestili S and Di Vincenzo D. Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur J Lipid Sci Technol* **104**:587–601 (2002).
2. Servili M and Montedoro GF. Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *Eur J Lipid Sci Technol* **104**:602–613 (2002).
3. Sanchez J and Salas JJ. Biogenesis del aroma del aceite de oliva. *Manual del aceite de oliva* **4**:89–107 (2003).
4. Morales MT and Tsimidou M. El papel de los compuestos volatiles y los polifenoles en la calidad sensorial del aceite de oliva. *Manual del aceite de oliva* **12**:381–441 (2003).
5. Servili M, Baldioli M., Federici E., Montedoro G.F. “Effetto dei fenomeni ossidativi in fase di gramolatura sulle caratteristiche qualitative dell'olio vergine d'oliva” in “Ricerche e Innovazioni dell'Industria alimentare”, Vol. IV, a cura di S. Porretta, 294-303 (1999), Chiriotti Editori, Pinerolo (TO).
6. Morales MT, Alonso MV, Rios JJ and Aparicio R. Virgin olive oil aroma: relationship between volatile compounds and sensory attributes by chemometrics. *J Agric Food Chem* **43**:2925–2931 (1995).

7. Ridolfi M. Terenziani S. Patumi M and Fontanazza G. Characterization of the lipoxygenase in some olive cultivars and determination of their role in volatile compounds formation. *J Agric Food Chem* **50**:835–839 (2002).
8. Rovellini P and Cortesi N, Liquid chromatography–mass spectrometry in the study of oleuropein and ligstroside aglycons in virgin olive oil: aldehydic, dialdehydic forms and their oxidized products. *Riv Ital Sost Grasse* **79**:1–14 (2002).
9. Servili M. Baldioli M. Begliomini AL. Selvaggini R and Montedoro F. The phenolic and volatile compounds of virgin olive oil: relationship with the endogenous oxidoreductases during the mechanical oil extraction process. *Flavour Frag Chem* **17**:163–173 (2000).
10. Ranalli A. Contento S. Schiavone C and Simone N. Malaxing temperature affects volatile and phenol composition as well as others analytical features of virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol* **103**:228–238 (2001).
11. Georgalaki MD. Sotiroudis TG and Xenekis A. The presence of oxidising enzyme activities in virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc* **75**:155–159 (1998).
12. Vierhuis E. Servili M. Baldioli M. Schols HA. Vorangen ACJ and Montedoro G. Effect of enzyme treatment during mechanical extraction of olive oil on phenolic compounds and polysaccharides. *J Agric Food Chem* **49**:1218–1223 (2001).
13. Angerosa F. Mostallino R. Basti C and Vito R. Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chem* **72**:19–28 (2001).
14. Romano R., Formato A., Romano F., Battaglia A., Sacchi R., Spagna Musso S., Magri M. “La qualità dell’ olio extravergine di oliva estratto sotto flusso di azoto”. In “Ricerche e Innovazioni dell’ Industria alimentare”, Vol. VI, a cura di S. Porretta, 506-512 (2003), Chiriotti Editori, Pinerolo (TO).
15. Servili M., Pannelli G., Selvaggini R., Baldioli M., Montedoro G.F (1994). “Effect of agronomic and seasonal factors olive (*Olea europea*L.) production on the qualitative characteristics of the oil”. *Acta Horticulturæ*, **1**, pag. 239-244.
16. Servili M., Selvaggini R., Taticchi A., Esposito S., Montedoro G. “Ottimizzazione delle condizioni di gramolatura in funzione della qualità dell’ olio extra-vergine di oliva”. In “Ricerche e Innovazioni dell’ Industria alimentare”, Vol. VI, a cura di S. Porretta, 793-800 (2003), Chiriotti Editori, Pinerolo (TO).
17. Regulation (EC) no. 2568/1991. *Offic J EC* **L248**:6–35 (1991).
18. Regulation (EC) no. 796/2002. *Offic J EC* **L128**:1–28 (2002).
19. Rovellini P and Cortesi N, Liquid chromatography–mass spectrometry in the study of oleuropein and ligstroside aglycons in virgin olive oil: aldehydic, dialdehydic forms and their oxidized products. *Riv Ital Sost Grasse* **79**:1–14 (2002).