



Nuovi markers molecolari volatile per valutare lo stato di conservazione degli Oli Vergini di Oliva

Lorenzo Cecchi

**^a Dipartimento di
NEUROFARBA, Università degli
Studi di Firenze**

INTRODUZIONE



La collaborazione è nata con l'obiettivo di soddisfare i bisogni di un'azienda leader nel settore dell'olio d'oliva. Tali bisogni sono legati principalmente a due obiettivi:

BISOGNI



1. Valutazione della qualità
2. Requisiti legislativi

Valutazione della qualità →

- Selezione della materia prima
- Evoluzione dei composti volatili nel tempo
- Standardizzazione di Blends & Products
- Individuazione di oli di bassa qualità mediante analisi chimica

REQUISITI LEGISLATIVI →

- Supportare il panel test nella classificazione degli oli secondo il Reg. CE 2568/91
- Autenticazione dell'origine geografica degli oli vergini di oliva

STRUMENTI



1. Metodi chimici/analitici affidabili
2. Ampi dataset (più di 1000 campioni)
3. Strumenti statistici affidabili

Le ricerche sviluppate 2017-2019

1. Focus sul difetto di **rancido**, studiando l'evoluzione dei VOCs in EVOO che

JOURNAL OF
**AGRICULTURAL AND
FOOD CHEMISTRY**

Cite This: *J. Agric. Food Chem.* 2019, 67, 13150–13163

Article

pubs.acs.org/JAFC

New Volatile Molecular Markers of Rancidity in Virgin Olive Oils under Nonaccelerated Oxidative Storage Conditions

Lorenzo Cecchi,^{†,‡} Marzia Migliorini,[§] Elisa Giambanelli,[§] Adolfo Rossetti,[§] Anna Cane,[§] and Nadia Mulinacci^{*,†,‡}

[†]Dipartimento di NEUROFARBA, Università degli Studi di Firenze, Via Ugo Schiff 6, Sesto F.no, 50019 Firenze, Italia

[‡]Multidisciplinary Centre of Research on Food Sciences (M.C.R.F.S.-Ce.R.A.), Sesto F.no, 50019 Firenze, Italia

[§]Carapelli Firenze S.p.A., Via Leonardo da Vinci 31, Tavarnelle Val di Pesa, 50028 Firenze, Italy

S Supporting Information

4. Applicazione degli approcci al punto 2 e analisi del contenuto totale di tirosolo e idrossitirosolo dopo idrolisi acida per assicurare la qualità degli oli EVO. Work in progress

Le ricerche sviluppate 2017-2019

1. Focus sul difetto di **rancido**, studiando l'evoluzione dei VOCs in EVOO che differiscono per la composizione degli acidi grassi. L'obiettivo è **definire nuovi marker molecolari** adatti per le tipiche condizioni di conservazione a casa o sullo scaffale

Scelti due campioni di olio EVO

1. Campione **Italiano**, cultivar **Coratina** ricco di acidi grassi monoinsaturi (**MUFA**) come l'**acido oleico**
2. Campione **Tunisino**, cultivar **Chemlali**, ricco in acidi grassi poliinsaturi (**PUFA**), quali l'acido linoleico (**$\omega 3$**) e l'acido linolenico (**$\omega 6$**).

La composizione acidica degli oli scelti

	Tun-EVOO	It-EVOO
Myristic acid	< 0.1	< 0.1
Palmitic acid (% w/w)	17.6	10.3
Palmitoleic acid (% w/w)	2.5	0.4
Margaric acid	< 0.1	< 0.1
Margaroleic acid	< 0.1	< 0.1
Stearic acid (% w/w)	2.3	2.2
Oleic acid (% w/w)	57.3	78.7
Linoleic acid (% w/w)	18.5	6.4
Linolenic acid (% w/w)	0.8	0.7
Arachic acid (% w/w)	0.4	0.4
Eicosenoic acid (% w/w)	0.2	0.4
Behenic acid (% w/w)	0.1	0.1
Lignoceric acid (% w/w)	0.1	0.0
Trans C18:1 (% w/w)	< 0.1	< 0.1
Trans C18:2 + C18:3 (% w/w)	< 0.1	< 0.1
Σ saturated fatty acids (% w/w)	20.5	13.0
Σ monounsaturated fatty acids (% w/w)	60.0	79.5
Σ polyunsaturated fatty acids (% w/w)	19.3	7.1

Le condizioni di conservazione

Totale 6 mesi

1. Al buio in assenza
2. Alla luce in bottigl
3. Alla luce in assenz
4. Al buio in presenz
5. Alla luce in presen

Analisi:


- Tempo 0
- 3 settimane
- 2 mesi
- 6 mesi

Campione	Codice	Luce/Buio	Ossigeno
(I-EVOO) 2017 Campione Italiano	ID	Buio	No
	IDO _{HS}	Buio	Spazio di Testa
	IL	Luce	No
	ILO _{HS}	Luce	Spazio di Testa
	ILO _{OB}	Luce	Bottiglia Aperta
(Tun-EVOO) 2017 Campione Tunisino	TD	Buio	No
	TDO _{HS}	Buio	Spazio di Testa
	TL	Luce	No
	TLO _{HS}	Luce	Spazio di Testa
	TLO _{OB}	Luce	Bottiglia Aperta

talvolta si verificano a casa



Le analisi effettuate

1. Acidità libera
 2. Numero di perossidi
 3. Analisi spettrofotometrica all'ultravioletto
 4. Composti fenolici totali in accord al metodo COI
 5. Pigmenti (clorofille e carotenoidi)
 6. Composti volatile (aromi)
 7. Analisi sensoriale (panel test)
- 

Il metodo analitico per l'analisi dei volatili

È stato sviluppato e validato con l'obiettivo di una quantificazione affidabile dei composti organici volatili degli oli vergini di oliva

Talanta 165 (2017) 641–652



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



Multiple internal standard normalization for improving HS-SPME-GC-MS quantitation in virgin olive oil volatile organic compounds (VOO-VOCs) profile



Martina Fortini^a, Marzia Migliorini^a, Chiara Cherubini^a, Lorenzo Cecchi^{b,c,*}, Luca Calamai^d

^a PromoFirenze, Azienda Speciale della CCIAA di Firenze, Divisione Laboratorio Chimico, Via Orcagna 70, 50121 Firenze, Italy

^b Dipartimento di NEUROFARBA, Università degli Studi di Firenze, Via Ugo Schiff 6, 50019 Sesto F.no, Firenze, Italy

^c Multidisciplinary Centre of Research on Food Sciences (M.C.R.F.S.- Ce.R.A), Università degli Studi di Firenze, Italy

^d DISPAA, Università degli Studi di Firenze, Piazzale Cascine 28, 50144 Firenze, Italy

Evoluzione degli indici di ossidazione: n° di perossidi

ITALIA

	t0	t1 - 3 settimane	t2 - 8 settimane	t3 - 26 settimane
Buio	12.1 ± 0.8	10.3 ± 1.2	14.3 ± 1.1	12.2 ± 0.7
Buio + O₂	12.1 ± 0.8	10.1 ± 1.7	17.3 ± 1.0	19.1 ± 1.2
Luce	12.1 ± 0.8	12.3 ± 0.9	14.3 ± 1.7	14.7 ± 3.9
Luce + O₂	12.1 ± 0.8	42.8 ± 1.5	49.9 ± 6.3	46.3 ± 2.3
Luce Bottiglia Aperta	12.1 ± 0.8	89.0 ± 0.3	181.1 ± 2.2	461.8 ± 16.5

TUNISIA

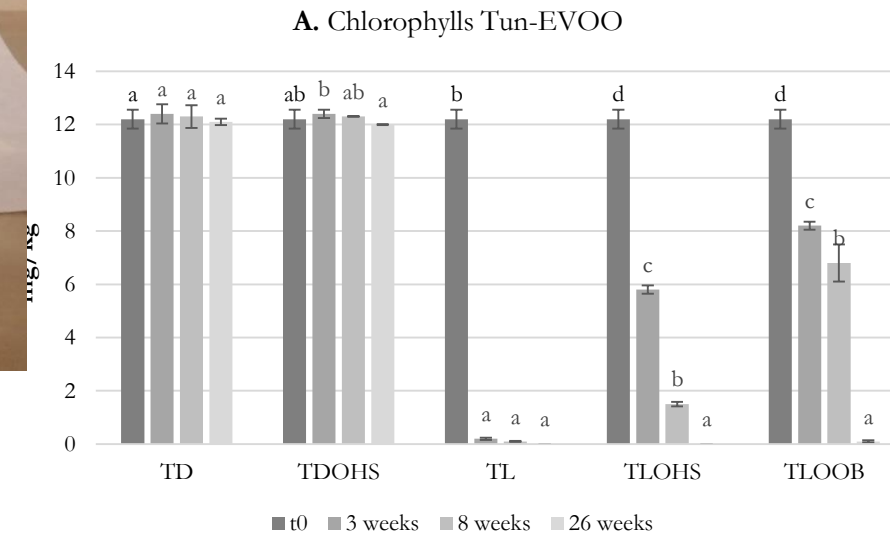
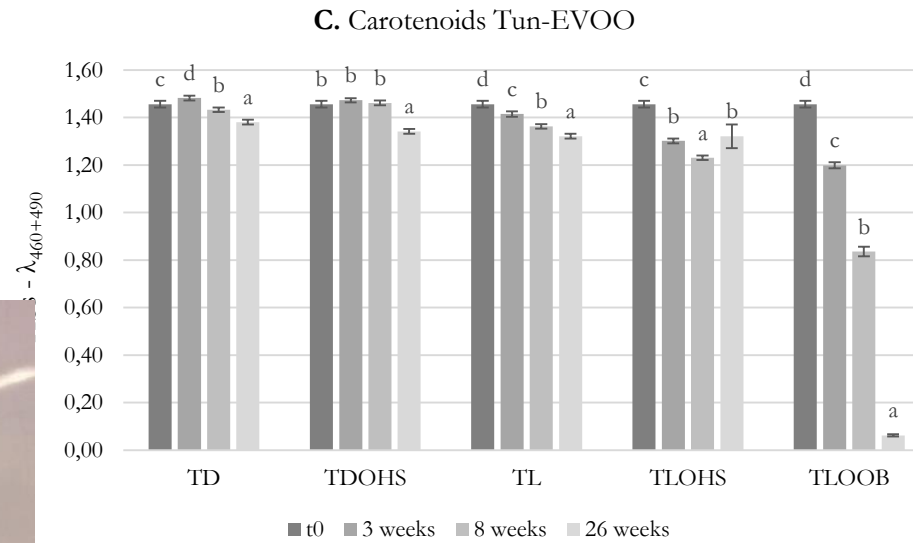
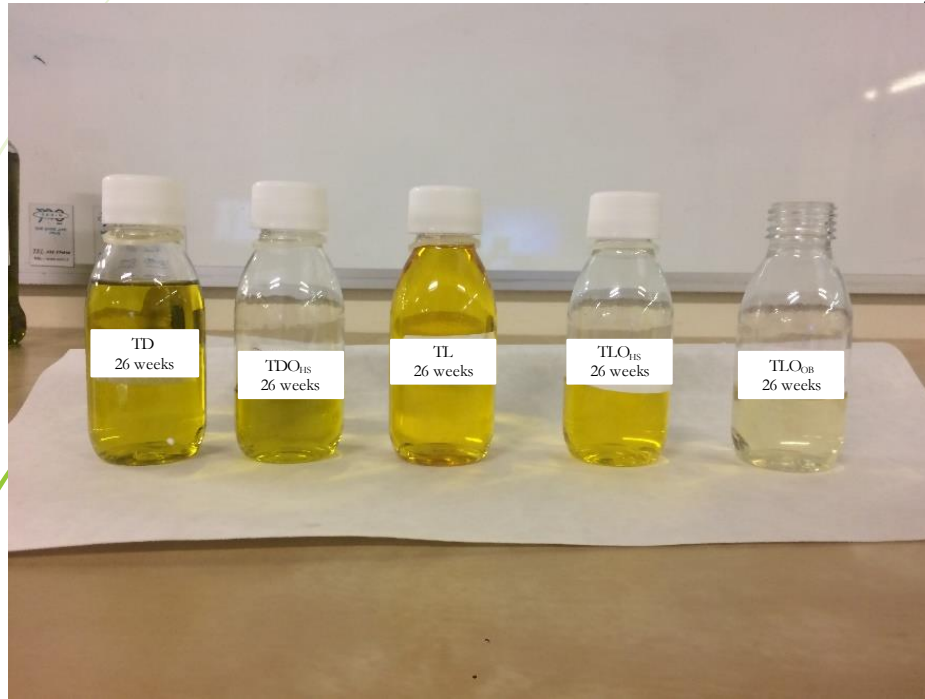
	t0	t1 - 3 settimane	t2 - 8 settimane	t3 - 26 settimane
Buio	14.0 ± 1.1	12.7 ± 1.0	18.1 ± 0.7	13.4 ± 1.2
Buio + O₂	14.0 ± 1.1	14.5 ± 1.7	23.9 ± 6.2	21.5 ± 1.0
Luce	14.0 ± 1.1	15.7 ± 1.5	18.0 ± 4.9	16.5 ± 2.1
Luce + O₂	14.0 ± 1.1	41.9 ± 3.4	52.7 ± 1.9	47.6 ± 3.4
Luce Bottiglia Aperta	14.0 ± 1.1	79.0 ± 1.1	177.1 ± 17.8	478.5 ± 19.9

Evoluzione degli indici di ossidazione: Indici spettrofotometrici

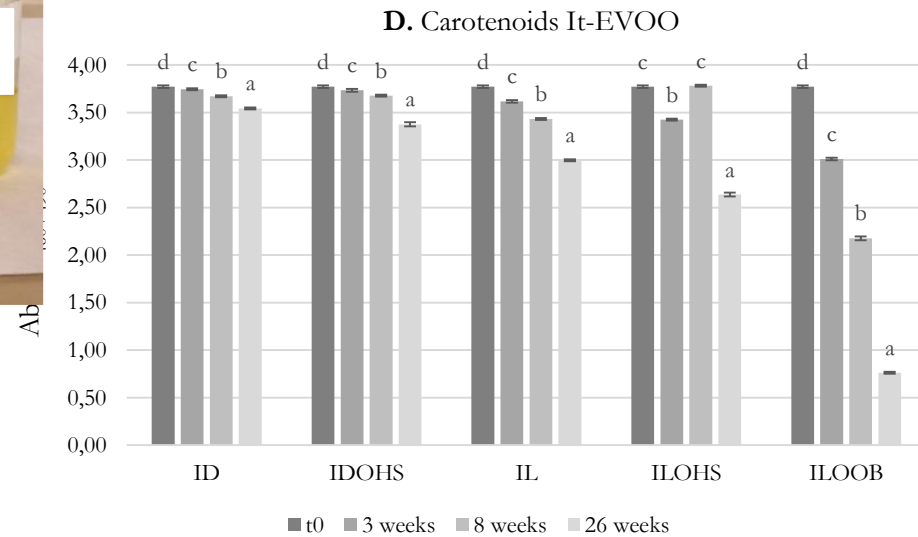
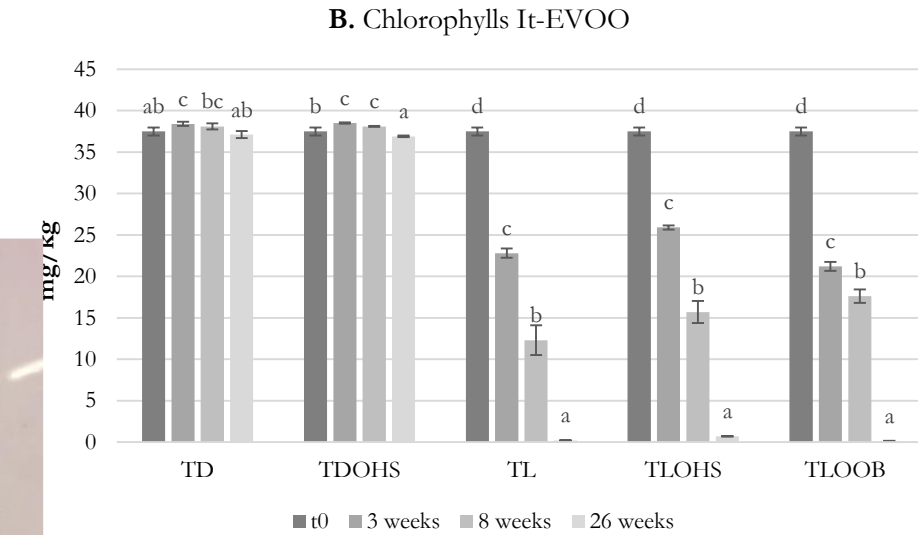
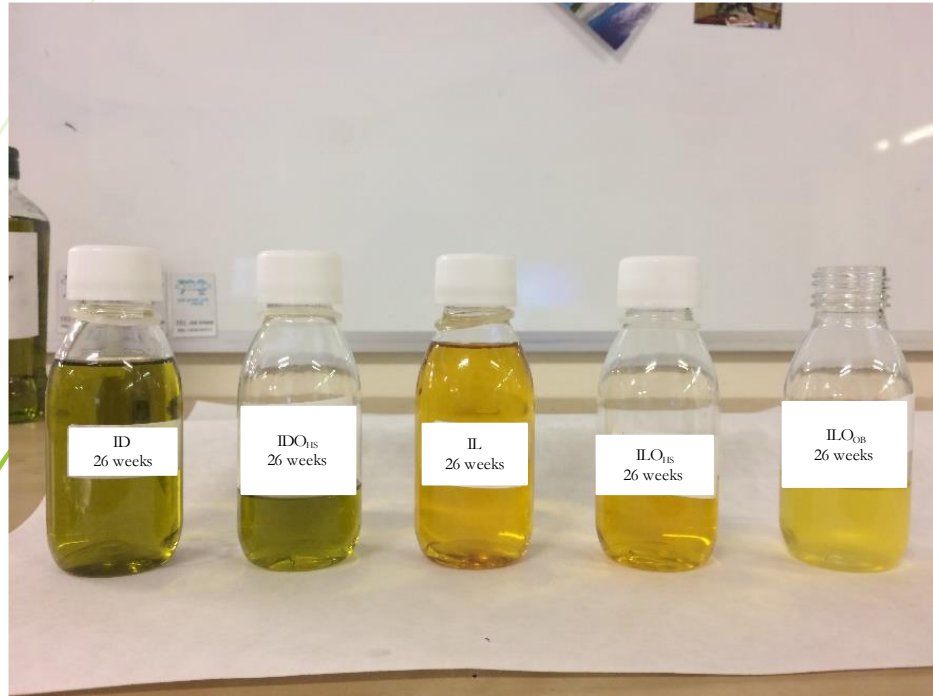
	K_{232}				n
	t0	t1 3 settimane	t2 8 settimane	t3 26 settimane	
Buio	2.04 ± 0.08	1.95 ± 0.11	1.96 ± 0.09	2.32 ± 0.10	1
Buio O₂	2.04 ± 0.08	2.01 ± 0.03	1.93 ± 0.11	2.57 ± 0.18	1
Luce O₂	2.02 ± 0.07	2.57 ± 0.15	2.65 ± 0.42	3.09 ± 0.15	1
Aperta	2.02 ± 0.07	3.31 ± 0.20	4.03 ± 0.39	8.21 ± 1.62	3

In condizioni di esposizione alla luce e all'ossigeno,
 né la diversa composizione degli acidi grassi,
 né i diversi contenuti fenolici
 sono in grado di rallentare in maniera significativa i processi
 ossidativi

La variazione dell'aspetto



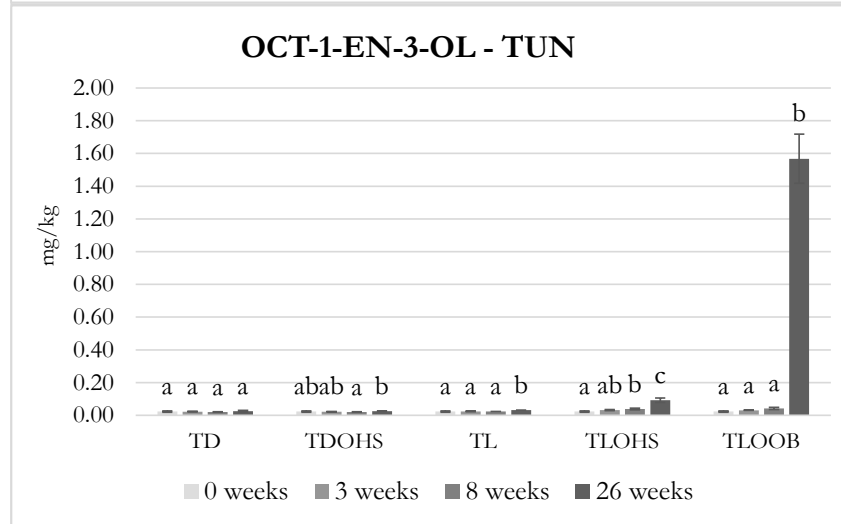
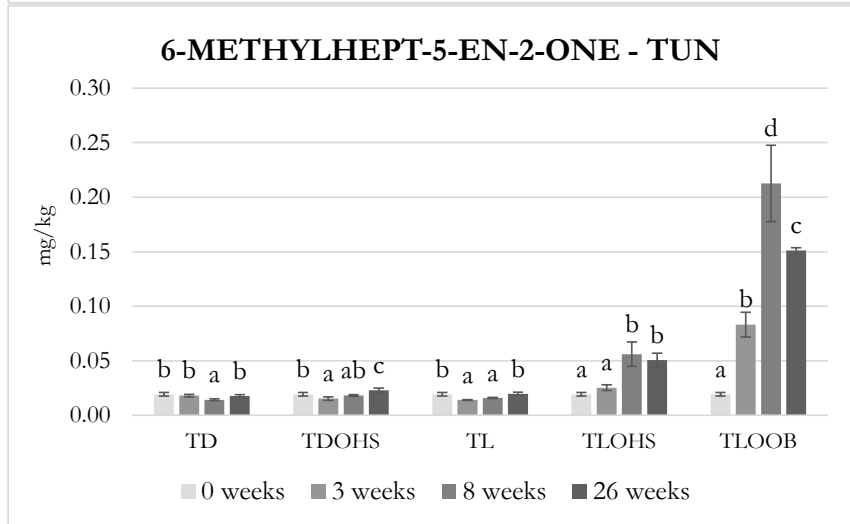
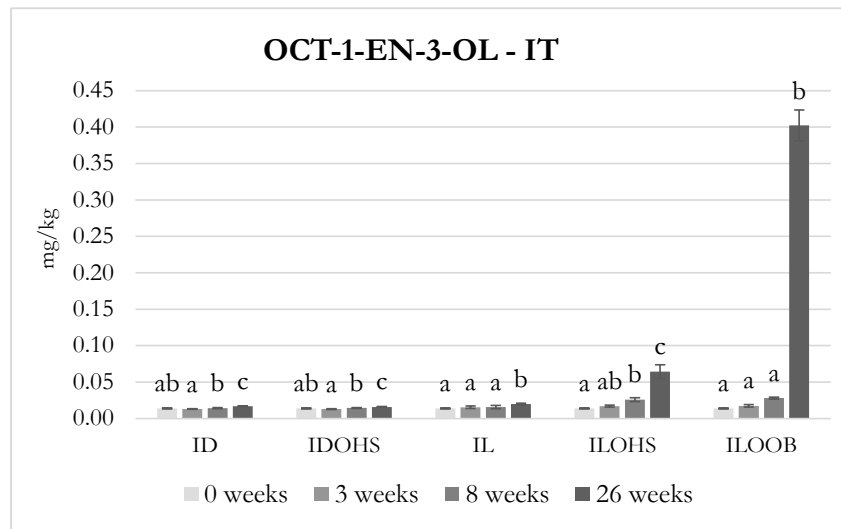
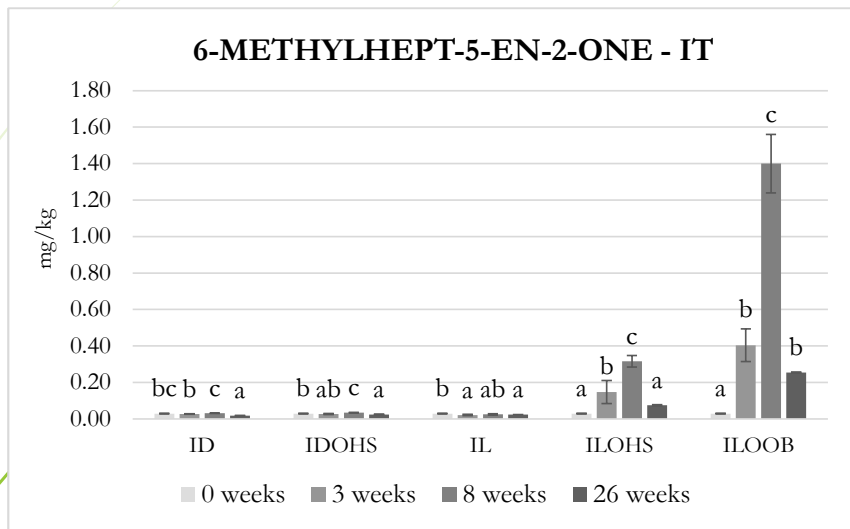
La variazione dell'aspetto



Evoluzione delle caratteristiche sensoriali

	Tun-EVOO	Fruttato	Amaro	Piccante	Rancido	Voto
Buio	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Buio	3 settimane	1.6	1.4	2.2	0.8	6.2
Buio	8 settimane	2.0	1.2	1.3	0.5	6.0
Buio	26 settimane	2.2	1.0	0.5	0.5	5.5
Buio+O₂	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Buio+O₂	3 settimane	1.5	1.5	2.0	0.3	6.2
Buio+O₂	8 settimane	1.8	1.0	1.3	0.5	5.8
Buio+O₂	26 settimane	2.0	0.8	0.5	1.0	5.5
Luce	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Luce	3 settimane	1.4	1.0	1.4	1.0	6.0
Luce	8 settimane	1.0	0.8	1.0	2.0	5.0
Luce	26 settimane	0.0	0.0	0.0	4.0	4.5
Luce+O₂	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Luce+O₂	3 settimane	0.8	0.6	1.0	2.6	5.3
Luce+O₂	8 settimane	0.5	0.5	0.5	3.0	5.0
Luce+O₂	26 settimane	0.0	0.0	0.0	4.0	4.5
Luce Aperta	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Luce Aperta	3 settimane	1.2	1.1	1.4	1.8	5.7
Luce Aperta	8 settimane	0.5	3.0	0.5	2.0	5.0
Luce Aperta	26 settimane	0.0	7.9	0.0	3.5	4.5

Evoluzione di alcune molecole volatili



Evidenze

L'approccio usato, di studiare l'evoluzione dei volatili in condizioni di ossidazione non accelerate ha permesso di evidenziare

- L'origine di alcune molecole volatili, in disaccordo con quanto fino ad ora riportato in letteratura in base a studi effettuati su sistemi modello
- Il ruolo di molecole ad 8 atomi di carbonio, che fino ad oggi sono pensate come associate al difetto di muffa
- L'esposizione alla luce è il principale fattore che influenza la formazione di molecole volatili di origine ossidativa da ~~acidi grassi mono e poli-insaturi~~
- La possibilità di usare alcune molecole volatili come marker di rancidità in oli conservati in condizioni di ossidazione non accelerate

Evidenze

NUOVI MARKER MOLECOLARI DI RANCIDITÀ

Calcolati valutando le correlazioni fra evoluzione dei volatili e il difetto di rancido

Somma dei contenuti di:

Condizioni ideali

- **Pentanale, esanale, nonanale, E-2-etpenale, acido propanoico, acido esanoico**

Scaffale

- **Pentanale, eptanale, nonanale, decanale, E-2-etpenale, E-2-decenale, E,E-2,4-eptadienale, E,E-2,4-decadienale, ottano**

Casa

- **Pentanale, nonanale, decanale, E-2-etpenale, E-2-decenale, E,E-2,4-eptadienale, nonanolo, acido propanoico, ottano, 6-metil-5-epten-2-one, 1-otten-3-olo**

Marker semplificato

Somma del contenuto di solo tre molecole
Pentanale, nonanale, E-2-etpenale



**Grazie per
l'attenzione**

Dr. Lorenzo Cecchi
Lo.cecchi@unifi.it