

VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ DELL'OLIO D'OLIVA VERGINE IN CONSERVAZIONE MEDIANTE PROFILO ¹H-NMR E CHEMIOMETRIA

Rosa María ALONSO-SALCES^{a,b,✉}, Blanca GALLO^c, Aimaré Ayelén POLIERO^b, Gabriela Elena VIACAVA^{a,b}, Diego Luis GARCÍA-GONZÁLEZ^d, Tullia GALLINA TOSCHI^e, Maurizio SERVILI^f, Luis Ángel BERRUETA^c

^aConsejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina; ^bUniversidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Argentina; ^cUniversidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Spain; ^dInstituto de la Grasa (CSIC), Spain; ^eDipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, Bologna, Italia; ^fUniversity of Perugia (UNIPG), Italy.

✉Corresponding Author: Email: rosamaria.alonsosalces@gmail.com

INTRODUZIONE

La qualità dell'olio vergine di oliva (VOO) è correlata alle sue proprietà sensoriali e nutrizionali, alla stabilità ossidativa e alla sua conservazione. L'ossidazione del VOO porta alla formazione di sostanze sgradevoli, alla degradazione dei suoi antiossidanti bioattivi e all'accumulo di composti di degradazione, causando la perdita delle sue qualità sensoriali e salutari, del suo valore economico e dell'accettazione da parte dei consumatori [1]. La resistenza del VOO all'ossidazione dipende dalla sua composizione chimica e dalla sua esposizione a fattori pro-ossidanti come ossigeno, luce e temperatura. La stabilità del VOO durante la conservazione è stata studiata mediante un approccio metabolomico non mirato basato sull'impronta digitale ¹H-NMR e sul riconoscimento del modello che simula le normali condizioni di conservazione durante la sua commercializzazione.

RISULTATI

Un set rappresentativo di VOO che copra l'intera gamma di possibili composizioni chimiche è stato esposto alla luce (500 lux per 12 ore/giorno) a 25°C per 12 mesi o conservato al buio a 25°C, 30°C e 35°C per 24 mesi. L'analisi multivariata dei dati ottenuti dagli spettri ¹H-NMR dei campioni di VOO ha fornito modelli di classificazione utili per valutare la freschezza di VOO (Tabella I), per verificarne l'esposizione alla luce durante la conservazione (Tabella II), nonché modelli di regressione per determinare il tempo di conservazione (Tabella III) e provvisoriamente la data di scadenza (Tabella IV).

Tabella I - Modelli PLS-DA per discriminare gli oli di oliva in base alla loro freschezza.¹

Modello PLS-DA	Dati	PLS-comp	Boundary	Class ²	Codice classe	n	p	%R	%P-CV	%P-EV
K ₂₇₀	Tutti	4	0.6663	non-fresco	0	137	0.22	82	80	
				fresco	1	483	0.78	81	80	100
Fenoli totali	Tutti	4	0.5261	non-fresco	0	226	0.36	89	85	
				fresco	1	394	0.64	85	82	89
(E,E)-2,4-decadienale	Tutti	5	0.6248	non-fresco	0	175	0.28	90	84	
				fresco	1	445	0.72	83	82	100
K ₂₇₀	Luce	5	0.5186	non-fresco	0	104	0.40	96	91	
				fresco	1	156	0.60	90	87	100
Fenoli totali	Luce	4	0.5205	non-fresco	0	103	0.40	87	83	
				fresco	1	157	0.60	88	84	94
(E)-2-decenale	Luce	3	0.5720	non-fresco	0	119	0.46	89	85	
				fresco	1	141	0.54	84	84	100
K ₂₇₀	Buio	3	0.6205	non-fresco	0	91	0.24	90	86	
				fresco	1	289	0.76	88	84	100
Fenoli totali	Buio	2	0.5993	non-fresco	0	126	0.33	89	85	
				fresco	1	254	0.67	83	81	78
(E,E)-2,4-decadienale	Buio	5	0.5718	non-fresco	0	126	0.33	94	86	
				fresco	1	254	0.67	91	89	100

¹Abbreviazioni: n, numero di campioni; PLS-comp, numero di componenti PLS selezionati; p, probabilità a priori; %R, % di capacità di riconoscimento; %P-CV, % di capacità di previsione nella validazione incrociata (effettuata 3 volte); %P-EV, % di capacità di previsione nella validazione esterna.

²Criteri di freschezza: K₂₇₀<0,220 in VOO fresco conservato alla luce o K₂₇₀<0,190 in VOO fresco al buio; contenuto totale di fenoli >250 mg/kg in VOO fresco; Contenuto di (E)-2-decenale <410 µg/kg in VOO fresco (soglia del difetto di rancido); contenuto di (E,E)-2,4-decadienale <354 µg/kg in VOO fresco (soglia del difetto di rancido).

Tabella II - Modelli PLS-DA per discriminare gli oli di oliva in base alla loro esposizione a condizioni di luce o buio¹

Modello PLS-DA	Dati	PLS-comp	Boundary	Classe	Codice classe	n	p	%R	%P
Esposizione	Tutti	3	0.5106	buio	0	360	0.58	92	91
				luce	1	260	0.42	95	94

¹Abbreviazioni: n, numero di campioni; PLS-comp, numero di componenti PLS selezionati; p, probabilità a priori; %R, % di capacità di riconoscimento; %P, % di capacità di previsione in validazione incrociata (effettuata 3 volte).

Tabella III - Modelli PLS-R per determinare il tempo di conservazione di un VOO tenuto a 25°C alla luce o a diverse temperature (25°C, 30°C e 35°C) al buio¹

Modello PLS-R ²	Dati ³	n	PLS-comp	R-cal	R-val	RMSEP	Media di Yref-Ypred	Intervallo di confidenza (95%)
NMR buckets (X) vs time (Y)	Luce (0-12 mesi)	257	6	0.966	0.953	1.1	0.895	0.084
NMR buckets (X) vs time (Y)	Buio, 25°C (0-24 mesi)	260	5	0.946	0.926	2.8	2.27	0.21
NMR buckets (X) vs time (Y)	Buio, 30°C (0-24 mesi)	80	4	0.941	0.886	3.8	3.03	0.52
NMR buckets (X) vs time (Y)	Buio, 35°C (0-24 mesi)	80	5	0.958	0.925	3.1	2.61	0.39

¹Abbreviazioni: n, numero di campioni; PLS-comp, numero di componenti PLS; R-cal, coefficiente di correlazione in calibrazione; R-val, coefficiente di correlazione in validazione; RMSEP, errore quadratico medio nella previsione; 3 volte la convalida incrociata.

²Matrice X = intensità normalizzate dei bucket NRM; Matrice Y = tempo di conservazione (mese).

³Campioni utilizzati per costruire il modello.

Tabella IV - Modelli PLS-R per determinare la data di scadenza di un VOO conservato alla luce a 25°C¹

Modello PLS-R ²	Dati ³	n	PLS-comp	R-cal	R-val	RMSEP	Media di Yactual-Ypred	Intervallo di confidenza (95%)
NMR buckets (X) vs time (Y)	Luce (tempo 0)	22	2	0.933	0.841	0.71	0.59	0.18

¹Abbreviazioni: n, numero di campioni utilizzati per costruire il modello; PLS-comp, numero di componenti PLS; R-cal, coefficiente di correlazione in calibrazione; R-val, coefficiente di correlazione in validazione; RMSEP, errore quadratico medio nella previsione; validazione incrociata leave-one-out.

²Matrice X = intensità normalizzate dei bucket NRM; Matrice Y = tempo (mese) superamento del valore di soglia di K₂₇₀.

³Campioni utilizzati per costruire il modello.

Questi modelli predittivi hanno evidenziato i composti responsabili dei cambiamenti nella composizione di VOO dovuti alla degradazione idrolitica e ossidativa che ha luogo durante la sua conservazione. La comparsa di segnali ¹H di idroperossidi (prodotti di ossidazione primari) e la diminuzione di quei segnali presenti nel VOO fresco a causa di composti fenolici, acidi grassi, squalene e (*E*)-2-esenale nativo hanno rivelato la sua degradazione ossidativa. L'emergere di segnali ¹H a bassa intensità di aldeidi saturi ha messo in luce come il processo di ossidazione secondaria iniziasse a bassa velocità e resa. La diminuzione dei segnali ¹H di trigliceridi e *sn*-1,2-digliceridi e l'aumento di *sn*-1,3-digliceridi indicava la degradazione idrolitica e l'isomerizzazione dei diacilgliceroli. Tuttavia, nessuno dei segnali presenti nello spettro ¹H-NMR dei VOO al tempo zero risultava scomparso durante la conservazione per oltre un anno alla luce e due anni al buio. Questi risultati, da un lato, avvalorano l'elevata stabilità ossidativa del VOO a temperature moderate e alla luce, e smentiscono eventuali alterazioni significative che potrebbero rendere pericoloso il suo consumo. D'altra parte, questo studio ha confermato come la luce e l'aumento della temperatura incrementino la degradazione del VOO durante la sua conservazione. Pertanto, l'uso di imballaggi che proteggano i VOO dalla luce (ad es. bottiglie di vetro scuro), lo spazio di testa minimo e il controllo della temperatura durante il trasporto, la distribuzione e lo stoccaggio, sono altamente raccomandati per garantire la qualità dalla produzione al consumo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Esposto, A. Taticchi, S. Urbani, R. Selvaggini, G. Veneziani, I. Di Maio, B. Sordini, M. Servili, Effect of light exposure on the quality of extra virgin olive oils according to their chemical composition. *Food Chemistry* 229, 726-733 (2017).

Questo abstract è basato sull'articolo pubblicato R.M. Alonso-Salces, B. Gallo, M.I. Collado, A. Sasía-Arriba, G.E. Viacava, D.L. García-González, T. Gallina Toschi, M. Servili, L.A. Berrueta, ¹H-NMR fingerprinting and supervised pattern recognition to evaluate the stability of virgin olive oil during storage. *Food Control* 123, 107831 (2021).