

Approcci strumentali analitici e strategie per supportare la valutazione sensoriale degli oli vergini di oliva

Enrico Casadei (email: enrico.casadei15@unibo.it)

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari, *Alma Mater Studiorum* - Università di Bologna

Corso di Dottorato: Scienze e Tecnologie Agrarie, Ambientali e Alimentari

Curriculum: Scienze e Biotecnologie degli Alimenti; Ciclo di dottorato: XXXIII; Anno di frequenza: I

Tutor: Alessandra Bendini

1. Curriculum

Enrico Casadei è nato a Rimini (RN) il 29/01/1990. A dicembre 2012 ha conseguito presso l'Alma Mater Studiorum – Università di Bologna la laurea triennale in Tecnologie Alimentari (voto 104/110, titolo “*Analisi congiunta di parametri chimici e sensoriali per la valutazione della qualità di oli extravergini di oliva monovarietali*”). Nel giugno 2013 ha frequentato uno stage riguardante gli aspetti dell'assicurazione qualità presso il gruppo Amadori (progetto “*Botteghe di mestiere*” programma AMVA), con raggiungimento delle certificazioni per le unità di competenza C2 (trattamento materie prime e semilavorati alimentari) e C5 (controllo qualità agro-alimentare). A febbraio 2016 ha conseguito presso la stessa Università la laurea magistrale in Scienze e Tecnologie Alimentari (voto 110/110, titolo “*Disidratazione osmotica assistita con ultrasuoni di cranberries (Oxycoccus macrocarpon)*”). Da aprile ad ottobre 2017 è stato assegnista di ricerca presso il CIRI Agroalimentare nell'ambito del progetto dal titolo “*Valutazione qualitativa di nuovi prodotti alimentari: olio di oliva naturalmente arricchito in licopene, crusca disoleata e olio di germe di grano, POR FESR 14-20– FOOD CROSSING DISTRICT*” (tutor Prof.ssa Tullia Gallina Toschi). Nello stesso anno ha ottenuto l'attestato di “*Idoneità fisiologica all'assaggio dell'olio di oliva*”. Dal 1 novembre 2017 è dottorando di ricerca presso il DISTAL e partecipa alle attività del progetto europeo “*OLEUM - Advanced solutions for assuring authenticity and quality of olive oil at global scale*” (GA 635690). È co-autore di alcuni abstract relativi a relazioni orali e poster presentati nell'ambito di convegni nazionali ed internazionali.

2. Stato dell'arte

Gli oli vergini da olive (VOO) sono prodotti dai relativi frutti unicamente con procedimenti meccanici e fisici che non comportino alterazioni della sua composizione (Reg. CEE 2568/1991 e successive modifiche). Poiché sono vietati trattamenti di altra natura (termici, enzimatici) tale prodotto risulta caratterizzato dalla presenza di numerosi composti minori (es. composti volatili e fenolici) responsabili del peculiare flavor. Le principali molecole volatili sono riconducibili alle vie biosintetiche della lipossigenasi (LOX), primaria e secondaria. L'attività degli enzimi della LOX si esplica, in particolare, durante le fasi di frangitura e gramolatura del processo di estrazione (Kalua et al., 2007). Tuttavia, insieme a queste responsabili delle peculiari note positive (es. fruttato di oliva e sentori secondari), possono formarsi numerosi altri composti indesiderati responsabili dei principali difetti sensoriali. Qualora le olive siano danneggiate o conservate in maniera inadeguata prima della trasformazione, possono avvenire fermentazioni e degradazioni microbiche a carico di zuccheri ed aminoacidi con produzione di molecole la cui presenza è stata messa in relazione ai difetti di avvinato e riscaldamento. Il difetto di morchia è invece causato da fermentazione di residui proteici rimasti a contatto con l'olio dopo il suo ottenimento e quello di rancido dall'autossidazione degli acidi grassi (Kalua et al., 2007; Vichi et al., 2007). In funzione dell'intensità del difetto percepito, un olio può essere declassato da extra vergine (ineccepibile) a vergine ed infine lampante. Un olio classificato come lampante non è commestibile come tale e deve essere necessariamente sottoposto a raffinazione. Ad oggi, la valutazione del difetto e della sua intensità deve essere condotta mediante analisi sensoriale, in accordo alla metodologia nota come COI Panel test (COI/T.20/Doc. no. 3, 1987 e successive modifiche) ampiamente modificata negli anni per rispondere ai criteri di affidabilità dei metodi analitici. È molto sentita la necessità di affiancare all'analisi sensoriale metodi di indagine strumentale che possano permettere di eseguire screening rapidi, aumentando il numero di campioni controllati e che siano in grado di supportare la valutazione sensoriale in caso di campioni “border line”, al limite tra due categorie merceologiche. (Romero et al., 2015). Per questi motivi, l'analisi qualitativa e quantitativa del profilo in composti volatili presenti nello spazio di testa di un VOO (Vichi et al., 2007) ha assunto grande importanza, così come lo sviluppo di un protocollo analitico sufficientemente semplice ed applicabile da parte dei laboratori pubblici e privati di controllo. Negli ultimi anni sono state sviluppate tecniche strumentali alternative basate su principi diversi che emulano risposte di naso, lingua e occhi (Borràs et al., 2015). L'uso di sensori per la rilevazione di composti volatili presenta, infatti, alcuni vantaggi quali: costo contenuto, semplicità, portabilità, rapidità ma, al contempo, risulta necessaria una calibrazione robusta del sistema. Infine, appare indispensabile la messa a punto di formulazioni *ad-hoc* (materiali di riferimento) per riprodurre, partendo dalla miscelazione di molecole pure in quantità prefissata, i principali difetti percepiti sensorialmente. L'adozione di tali difetti standard (con intensità voluta) facilmente riproducibili in laboratorio, sarebbe estremamente importante nell'ottica di incrementare le capacità sensoriali (riconoscimento del difetto e della sua intensità) degli assaggiatori facenti parte dei comitati di assaggio ufficiali e professionali.

3. Obiettivi e risultati attesi

Il presente progetto di ricerca si propone di:

- i) sviluppare un approccio analitico adeguato all'identificazione e quantificazione di molecole volatili responsabili degli attributi sensoriali di oli vergini prodotti dalle olive, in grado di supportare il Panel Test;
- ii) validare protocolli analitici in accordo al punto i) al fine di renderli, più rapidi, meno costosi, più sostenibili per l'ambiente rispetto a quelli esistenti e fruibili da parte di laboratori di controllo nell'ottica di un loro inserimento tra i metodi ufficiali;
- iii) mettere a punto un metodo per l'analisi dei composti volatili mediante utilizzo di strumenti a sensori elettronici (*e-nose*) che consenta una rapida discriminazione di campioni appartenenti a categorie merceologiche differenti;
- iv) formulare miscele di molecole pure (standard) in grado di riprodurre olfattivamente i principali attributi negativi (*off-flavours*) che possono caratterizzare, con intensità differenti, oli di oliva appartenenti alle categorie vergine e lampante.

Il progetto di tesi di dottorato può essere suddiviso nelle seguenti attività, riepilogate nel diagramma di Gantt riportato in Tabella 1:

A1) Ricerca bibliografica.

A2) Analisi del profilo in composti volatili: identificazione mediante SPME-GC-MS e quantificazione con SPME-GC-FID basata sulla costruzione di rette di calibrazione di componenti standard previamente selezionati.

A3) Validazione del protocollo analitico: elaborazione statistica dei dati ottenuti con le tecniche del punto A2) e confronto dei risultati forniti da altri laboratori ed enti di ricerca, applicando lo stesso protocollo analitico sullo stesso set di oli.

A4) Sviluppo di metodi basati sull'uso di sensori elettronici (*e-nose*): costruzione di un modello chemiometrico per discriminare oli vergini da olive, in particolare campioni "extra vergini" vs "non extra vergini".

A5) Formulazione di materiali di riferimento: aggiunta, ad un olio di oliva raffinato, di molecole pure in concentrazione variabile, scelte in quanto correlate con i principali difetti sensoriali (muffa, riscaldamento-morchia, avvinato, rancido ed olive gelate) che possono essere presenti in oli di oliva vergini e lampanti.

A6) Scrittura e pubblicazione della tesi di dottorato, poster, articoli scientifici e presentazione orale.

Tabella 1. Diagramma di Gantt dell'attività di ricerca del dottorato

Attività	Mese	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36
A1) <i>Ricerca bibliografica</i>		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
A2) <i>Quantificazione dei composti volatili</i>			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Campionamento				■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Analisi dei composti volatili					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Elaborazione dati						■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
A3) <i>Validazione di protocolli analitici</i>				■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Analisi dei campioni					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Elaborazione statistica						■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
A4) <i>Sviluppo di metodi per e-nose</i>						■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Campionamento							■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Costruzione di un modello chemiometrico								■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
A5) <i>Formulazione di miscele standard</i>									■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Campionamento										■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Individuazione dei <i>markers</i> volatili (molecole pure)											■	■	■	■	■	■	■	■	■
Sviluppo di miscele standard												■	■	■	■	■	■	■	■
A6) <i>Preparazione della tesi e di articoli scientifici</i>		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

4. Bibliografia

- Borràs E, Boqué R, Ferré J, Mestres M, Aceña L, Busto O (2015) Modeling Olive Oil Sensory Defects with Headspace-Mass Spectrometry and Multivariate Analysis. *Sensors*, 15.
- Commission Regulation (EEC) No 2568/91 of 11 July 1991 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis.
- International Olive Oil Council (1987) Sensory analysis of olive oil method for the organoleptic assessment of virgin olive oil. IOOC/T.20/Doc. no. 3.
- Kalua CM, Allen MS, Bedgood DR, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K (2007) Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chem.* 100, pp. 273–286.
- Romero I, García-González DL, Aparicio-Ruiz R, Morales MT (2015) Validation of SPME-GCMS method for the analysis of virgin olive oil volatiles responsible for sensory defects. *Talanta*, 134, pp. 394–401.
- Vichi S, Guadayol JM, Caixach J, Lopez-Tamames E, Buxaderas S. (2007) Comparative study of different extraction techniques for the analysis of virgin olive oil aroma. *Food Chem.* 105, pp. 1171–1178.