

**PROGRAMMA DI SVILUPPO RURALE PER L'UMBRIA
2007/2013 MISURA 124
BANDO DETERMINAZIONE DIRIGENZIALE N. 1929/2012**



INSIDE OLIVE OIL

**TRACCIABILITA' MOLECOLARE E VALUTAZIONE DELLA QUALITÀ DEGLI OLI
EXTRAVERGINI DI OLIVA DELL'UMBRIA.**

**Relazione finale a cura del Responsabile Scientifico del progetto
Dott.ssa Sonia Esposito, DSA3, UNIVERSITA' DI PERUGIA**

ABSTRACT

In un paese come l'Italia, dove le condizioni pedologiche non permettono la messa a punto di impianti olivicoli intensivi atti all'automatizzazione delle pratiche agricole e quindi all'alta resa, bisognerebbe puntare sia all'ottenimento di impianti che permettano di produrre olive/oli di qualità e sia alla salvaguardia dell'immenso patrimonio del germoplasma olivicolo.

Paesi come la Spagna, che vantano produzioni medie annue pari a 1.305.400 tonnellate (dati riferiti alle annate 2008 - 2013), rendono l'Italia, la cui produzione annua media si attesta sulle 447.700 tonnellate (dati riferiti alle annate 2008 - 2013), poco competitiva a livello mondiale e comunitario, ma anche nazionale, visto che non riesce a soddisfare i propri fabbisogni interni (www.internationaloliveoil.org).

Negli ultimi anni si è cercato di valorizzare gli oli di oliva italiani attraverso l'adozione di strategie volte all'ottenimento di elevati standard qualitativi e alla differenziazione della produzione secondo i caratteri di tipicità nei diversi areali geografici, valorizzando quindi i genotipi autoctoni.

Il patrimonio varietale italiano annovera circa 500 cultivar, anche se le varietà realmente censite sono 395 e quelle importanti ai fini commerciali sono una decina e derivano dalla selezione locale condotta nei secoli a partire da specie antiche.

Le DOP e le IGP, che rappresentano il legame riconosciuto del prodotto con il territorio, in qualche modo assolvono al compito di salvaguardia delle specie e alla loro promozione; esse da un lato tutelano il consumatore dandogli delle garanzie relative al processo di ottenimento del prodotto, dall'altro rappresentano un modo di salvaguardare l'immenso e variegato patrimonio del germoplasma olivicolo Italiano e gli oli che ne derivano.

Affinché ciò avvenga, c'è bisogno di uno studio ed una conoscenza approfondita delle differenze botaniche, agronomiche, genetiche, delle esigenze pedo - climatiche ecc. esistenti tra le diverse cultivar del panorama nazionale e/o regionale (Pannelli, 2011).

Con il presente lavoro sono state applicate nuove tecnologie e metodologie analitiche di tracciabilità, al fine di valorizzare le caratteristiche varietali e geografiche tipiche delle olive e dei relativi oli vergini Umbri.

L'applicazione di metodi innovativi di analisi su prodotti derivanti da cultivar la cui distribuzione è fortemente localizzata, potrà garantire la corrispondenza degli oli con il territorio di produzione, consentendo di riconoscere in maniera esclusiva l'olio prodotto in Umbria.

Il trasferimento di tecnologie già consolidate a livello sperimentale al mondo della produzione oleicola umbra fornirà alle aziende un potente strumento a supporto del controllo di filiera, della caratterizzazione e valorizzazione degli oli, anche sul piano della qualità organolettica.

1. INTRODUZIONE

1.1. La qualità degli oli vergini di oliva

Molto spesso i parametri di “Qualità” dell’olio vergine d’oliva vengono confusi con i parametri di “Genuinità” o “Purezza” che invece fanno semplicemente riferimento all’assenza di adulterazioni e sofisticazioni di un prodotto alimentare.

L’olio è un prodotto facilmente deperibile e non esistono interventi successivi all’estrazione capaci di recuperare una situazione compromessa da errate pratiche agronomiche e/o tecnologiche; al contrario, un percorso di ottenimento della materia prima correttamente gestito può condurre all’ottenimento di un prodotto che soddisfa a pieno sia il produttore che il consumatore.

La qualità di un olio d'oliva è definita sotto diversi punti di vista ossia quello commerciale, nutrizionale e sensoriale.

I metodi utilizzati per valutare la qualità dell’olio d’oliva prevedono tecniche convenzionali e tecniche innovative.

Tra i metodi convenzionali troviamo la determinazione dell’acidità, il numero di perossidi, i coefficienti di assorbimento (K_{232} , K_{270}), i metodi di conduttività (Rancimat-OSI) e la valutazione sensoriale; tra quelli innovativi invece abbiamo Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Isotope Ratio Mass Spectroscopy (IRMS), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) e Solid-phase Microextraction–Gas Chromatography/Mass Spectrometry (SPME–GC/MS) per la determinazione delle sostanze volatili.

1.1.1. La Qualità merceologica

La qualità dell'olio vergine d'oliva, intesa in senso merceologico, è definita secondo alcuni indici analitici alla base della loro classificazione commerciale riportati nel Regolamento CE N. 1348/201 e nella norma del Comitato Oleicolo Internazionale (Norma COI, 2011).

Questi indici sono:

l'Acidità libera (% di acidi grassi liberi per 100g di olio) che indica la percentuale di acidi grassi liberi che si liberano per idrolisi enzimatica dai trigliceridi. Essenzialmente è un indice di qualità riferito alla materia prima da cui l'olio è stato estratto e non è percepibile organoletticamente poiché gli acidi grassi, essendo molecole a lunga catena, non si legano alle gemme gustative presenti nelle papille gustative della lingua;

il Numero di Perossidi (meq di O₂ attivo per Kg di olio) esprime il grado di ossidazione degli acidi grassi dovuto ad alterazione ossidativa primaria dell'olio;

l'Esame Spettrofotometrico nell'ultravioletto può fornire informazioni sulla qualità dello stato di conservazione di una materia grassa e sulle modificazioni indotte da processi tecnologici. Gli assorbimenti alle lunghezze d'onda previste nel metodo sono dovuti alla presenza di sistemi dieni e trieni coniugati. I valori di tali assorbimenti sono espressi come estinzione specifica E 1 % 1 cm (estinzione di una soluzione della sostanza grassa all'1 % nel solvente prescritto, in uno spessore di 1 cm) convenzionalmente indicata con K (detto anche «coefficiente di estinzione»).

la Valutazione Organolettica (introdotta definitivamente tra i parametri di qualità con il Reg. 2568/91) consiste nella valutazione olfattiva, gustativa e tattile di un olio da parte di un gruppo di assaggiatori (Panel test) che attribuiscono un valore alle caratteristiche di pregio (amaro, piccante, fruttato, erbaceo ecc.) o di difetto (morchia, avvinato, muffa, rancido, metallico ecc.) dell'olio esaminato.

Il controllo della genuinità di un olio invece, si basa sulla valutazione analitica di determinati composti che siano qualitativamente o quantitativamente atipici per quell'olio e assicurano che non ci siano frodi alimentari (miscelazione con oli ottenuti da specie botaniche diverse dall'*Olea europea*, con oli raffinati o con oli estratti tramite solventi).

La presenza di dieni e trieni coniugati degli acidi grassi, di acidi grassi trans, di stigmastadieni e di trigliceridi con acidi grassi saturi in posizione 2, ad esempio, indicano che l'olio ha subito una raffinazione; la composizione acidica e sterolica ci indicano se l'olio è stato "tagliato" con oli estratti da specie botaniche diverse, ed infine, il contenuto di cere e la percentuale di uvaolo ed

eritrodiolo, ci indicano se c'è stata un'estrazione con solventi (vedi olio di oliva, olio di sansa di oliva greggio, olio di sansa di oliva raffinato e olio di sansa e di oliva) (Reg. UE N. 1348/2013).

La suddivisione in diverse classi merceologiche degli oli provenienti dalle olive si basa essenzialmente sulla percentuale di acidità libera e sulla valutazione organolettica (vedi Tabella 1).

Il regolamento di esecuzione (UE) N. 1348/2013 della commissione del 16 dicembre 2013 (che sostituisce il Reg. CE N. 1989/2003 che a sua volta modificava il regolamento (CEE) N. 2568/9) relativo alle caratteristiche degli oli di oliva e degli oli di sansa di oliva nonché ai metodi di analisi ad essi attinenti classifica così gli oli d'oliva:

Tabella 1. Classificazione degli oli d'oliva in base ai parametri di genuinità e qualità (Reg. CE n. 1348/2013 - Allegato I)

Categoria	Etil esteri degli acidi grassi (EEAG) mg/kg (*)	Acidità (%) (*)	Numero dei perossidi mEq O ₂ /kg (*)	Cere mg/kg (**)	2 gliceril monopalmitato (%)	Stigmasta-dieni mg/kg (1)	Differenza: ECN42 (HPLC) e ECN42 (2) (calcolo teorico)	K 232 (*)	K 268 o K 270 (*)	Delta-K (*)	Mediana del difetto (Md) (*)	Mediana del fruttato (Mf) (*)
1. Olio extra vergine di oliva	EEAG ≤ 40 (campagna 2013-2014) (3) EEAG ≤ 35 (campagna 2014-2015) EEAG ≤ 30 (campagne successive al 2015)	≤0.8	≤20	C 42 + C 44 + C 46 ≤ 150	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	≤ 0,05	≤ 0,2	≤2.50	≤0.22	≤0.01	Md = 0	Mf > 0
					≤ 1,0 se % acido palmitico totale > 14 %							
2. Olio di oliva vergine	—	≤2.0	≤20	C 42 + C 44 + C 46 ≤ 150	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	≤ 0,05	≤ 0,2	≤2.60	≤0.25	≤0.01	Md ≤ 3,5	Mf > 0
					≤ 1,0 se % acido palmitico totale > 14 %							
3. Olio di oliva lampante	—	>2.0	—	C 42 + C 44 + C 46 ≤ 300	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	≤ 0,50	≤ 0,3	—	—	—	Md > 3,5 (5)	—
					≤ 1,1 se % acido palmitico totale > 14 %							
4. Olio di oliva raffinato	—	≤0.3	≤5	C 42 + C 44 + C 46 ≤ 350	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	—	≤ 0,3	—	≤1.10	≤0.16	—	—
					≤ 1,1 se % acido palmitico totale > 14 %							
5. Olio di oliva composto di oli di oliva raffinati e di oli di oliva vergini	—	≤1.0	≤15	C 42 + C 44 + C 46 ≤ 350	≤ 0,9 se % acido palmitico totale ≤ 14 %	—	≤ 0,3	—	≤0.90	≤0.15	—	—
					≤ 1,0 se % acido palmitico totale > 14 %							
6. Olio di sansa di oliva greggio	—	—	—	C 42 + C 44 + C 46 > 350	≤ 1,4	—	≤ 0,6	—	—	—	—	—
7. Olio di sansa di oliva raffinato	—	≤0.3	≤5	C 42 + C 44 + C 46 > 350	≤ 1,4	—	≤ 0,5	—	≤2.00	≤0.20	—	—
8. Olio di sansa di oliva	—	≤ 1,0	≤ 15	C 42 + C 44 + C 46 > 150	≤ 1,2	—	≤ 0,5	—	≤ 1,70	≤ 0,18	—	—

(1) Somma degli isomeri che potrebbero (o non potrebbero) essere separati mediante colonna capillare.

(2) L'olio di oliva deve essere conforme al metodo di cui all'allegato XX bis.

(3) Questo limite si applica agli oli di oliva prodotti a decorrere dal 1 o marzo 2014.

(4) Gli oli con un tenore di cera compreso tra 300 mg/kg e 350 mg/kg sono considerati olio di oliva lampante se gli alcoli alifatici totali sono pari o inferiori a 350 mg/kg o se la percentuale di eritrodiole e uvaolo è pari o inferiore a 3,5 %.

(5) O quando la mediana del difetto è superiore a 3,5 oppure la mediana del difetto è pari o inferiore a 3,5 e la mediana del fruttato è uguale a 0.

(6) Gli oli con un tenore di cera compreso tra 300 mg/kg e 350 mg/kg sono considerati olio di sansa di oliva greggio se gli alcoli alifatici totali sono superiori a 350 mg/kg e se la percentuale di eritrodiole e uvaolo è superiore a 3,5 %.

1.1.2. La Qualità salutistica

Il valore nutrizionale dell'olio vergine d'oliva è dovuto essenzialmente al suo alto contenuto di acido oleico monoinsaturo e componenti minori quali composti fenolici, tocoferoli e carotenoidi (*Angerosa, 2004*).

In deroga alla direttiva 2000/13/CE, le indicazioni sulla riduzione dei rischi di malattia possono essere fornite qualora ne sia stato autorizzato, secondo la procedura presente nel regolamento CE n. 1924/2006, l'inserimento in un elenco comunitario unitamente a tutte le condizioni necessarie per il loro impiego.

Come tutti gli alimenti ad alta percentuale lipidica, l'olio vergine d'oliva ha essenzialmente funzione energetica, specie per il muscolo striato, trasporta le vitamine liposolubili, rende più appetibili i cibi ed è uno dei liquidi di cottura più usati (*Foster et al., 2009*).

Studi epidemiologici recenti hanno dimostrato che vi è una correlazione tra il consumo di olio vergine d'oliva e la riduzione del rischio di tumori in diverse parti del corpo umano come il cancro al seno (*La Vecchia et al., 1994*; *Servili et al., 2009* il cancro ai polmoni (*Fortes et al., 2003*), il cancro alla laringe, il cancro alle ovaie (*Bosetti et al., 2002*), il cancro alla prostata e il cancro al colon (*Hashim et al., 2011*).

Le proprietà anticancerogene dell'olio d'oliva e gli effetti positivi che questo ha sulla salute possono essere riconducibili principalmente all'elevato contenuto di composti fenolici, i quali hanno un'elevata attività antiossidante (*Servili et al., 2009*) nonché altre numerose proprietà biologiche (*Servili et al., 2009*).

Questi composti sono importanti poiché inibiscono i processi ossidativi e migliorano, insieme ad alcoli, aldeidi, esteri e idrocarburi, le caratteristiche organolettiche dell'olio.

Capiamo da ciò la fondamentale importanza del contenuto in polifenoli che caratterizza gli oli vergini di oliva come sicuro fattore di qualità in quanto, al di là degli aspetti specificamente organolettici, un olio vergine dall'alto contenuto di polifenoli sarà assai serbevole e contribuirà, attraverso la sua assunzione giornaliera, a combattere i fenomeni di ossidazione lipidica che si verificano a carico delle membrane cellulari e che portano, peraltro, all'invecchiamento precoce degli organi.

I polifenoli proteggono l' α -tocoferolo, inibitore degli stress ossidativi coinvolti nell'invecchiamento, nella patogenesi e nelle complicazioni del diabete, dall'ossidazione durante la cottura, ossidandosi loro per primi (*Esposto et al., 2015*).

Il 3,4-DHPEA è in grado di inibire l'aggregazione piastrinica, di interferire con il metabolismo degli eicosanoidi (Petroni et al., 1997) e di inibire l'ossidazione delle LDL in vitro (Grignaffini et al., 1994) e in vivo (Wiseman et al., 1996).

Il 3,4-DHPEA, il 3,4-DHPEA-EDA e il *p*-HPEA-EDA sono in grado di indurre apoptosi in cellule tumorali, (Fabiani et al., 2006; Servili et al., 2009).

Gli orto-difenoli come il 3,4-DHPEA, il 3,4-DHPEA-EDA, il 3,4-DHPEA-EA e tutti i secoiridoidi che li contengono nella loro struttura, hanno un maggior potere antiossidante rispetto al *p*-HPEA e all' α -tocoferolo (Baldioli et al., 1996; Esposto et al., 2015).

Il *p*-HPEA-EDA, a sua volta, inibisce l'attività della cicloossigenasi, ovvero gli enzimi cox-1 e cox-2 che vengono attivati solo in presenza di un processo infiammatorio e sono i responsabili della sintesi delle prostaglandine, mediatori dell'infiammazione; l'effetto farmacologico è simile a quello dell'ibuprofene (Beauchamp et al., 2005).

1.1.2.1. **Claim consentiti in base al Reg. (CE) n. 1924/2006 e al Reg. (UE) n. 432/ 2012**

Fino a qualche anno fa la maggior parte delle caratteristiche salutistiche dell'olio vergine d'oliva erano attribuite all'alta percentuale di acido oleico (C 18:1), anche se la sua presenza in tale prodotto, non è una peculiarità, dato che molti altri oli presentano una composizione acidica simile a questa.

Gli acidi grassi monoinsaturi (MUFA), in generale, hanno importanti risvolti positivi sulla salute a cominciare dalla diminuzione del rischio di malattie cardiovascolari (de Lorgeril et al., 1994), un effetto positivo sul sistema emostatico e sul miglioramento dei parametri metabolici ed antropometrici delle persone che soffrono di diabete (Miller et al., 2005).

L'*acido oleico* in particolare, è tra gli acidi grassi più digeribili poiché ha un punto di fusione più basso della temperatura corporea, quindi risulta facilitata l'azione delle lipasi pancreatiche. Passa velocemente attraverso la mucosa intestinale e stimola la secrezione biliare indispensabile per l'assorbimento lipidico (Lunn, 2007).

Gli acidi grassi polinsaturi (PUFA), che l'olio extravergine di oliva contiene in minime percentuali, al contrario degli acidi grassi monoinsaturi che presentano un solo doppio legame carbonio-carbonio, hanno diversi doppi legami, pertanto sono più suscettibili all'ossidazione (Reaven, 1995).

Il *claim* relativo agli acidi grassi monoinsaturi e quindi, all'acido oleico e consentito in base al Reg. (CE) n. 1924/2006 e al Reg. (UE) n. 432/ 2012, è il seguente:

“La sostituzione nella dieta dei grassi saturi con grassi insaturi contribuisce al mantenimento di livelli normali di colesterolo nel sangue”.

L'indicazione che un alimento è a basso contenuto di grassi saturi, e ogni altra indicazione che può avere lo stesso significato per il consumatore, sono consentite solo se la somma degli acidi grassi saturi e degli acidi grassi *trans* contenuti nel prodotto non supera 1,5 g/100 g per i solidi o 0,75 g/100 ml per i liquidi; in entrambi i casi la somma degli acidi grassi saturi e acidi grassi *trans* non può corrispondere a più del 10 % dell'apporto energetico.

I *tocoferoli* sono, nel mondo vegetale, tra i composti ad attività antiossidante maggiore insieme ai carotenoidi, entrambi presenti nell'olio vergine di oliva.

Le tre forme presenti in quest'ultimo sono α -tocoferolo (95% dei tocoferoli totali presenti nell'olio vergine d'oliva), β -tocoferolo e γ -tocoferolo e differiscono tra loro, oltre che nella struttura, anche nell'efficacia biologica (Marwede et al., 2005).

I tocoferoli inibiscono gli stress ossidativi coinvolti nell'invecchiamento, nella patogenesi e nelle complicazioni del diabete (cataratta e problemi cardiovascolari); possono esercitare effetti protettivi nei confronti delle malattie coronariche: l'inibizione dell'ossidazione delle LDL infatti, è il principale meccanismo mediante il quale i tocoferoli svolgono questa azione protettiva.

Oltre a questo, proteggono dalla carcinogenesi e dalla crescita tumorale, attraverso proprietà antiossidanti e/o funzioni immunomodulatorie: eliminazione di mutageni, radicali superossido e/o diossido di azoto, inibizione della perossidazione del DNA e delle proteine, induzione dell'apoptosi mediante inibizione della sintesi del DNA nelle cellule tumorali.

Il *claim* relativo a tali sostanze è consentito in base al Reg. CE n. 1924/2006 e al Reg. (UE) n. 432/2012 è il seguente:

“La vitamina E contribuisce alla protezione delle cellule dallo stress ossidativo”.

L'indicazione che un alimento è fonte di vitamine e/o minerali e ogni altra indicazione che può avere lo stesso significato per il consumatore sono consentite solo se il prodotto contiene almeno una quantità significativa di cui all'allegato XIII del reg. (UE) 1169/2011 o una quantità prevista dalle deroghe di cui all'articolo 7 del Reg. CE n. 1925/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 20 dicembre 2006, sull'aggiunta di vitamine e minerali e di talune sostanze di altro tipo agli alimenti.

Relativamente alle sostanze fenoliche esclusive dell'olio vergine di oliva quali i derivati agliconici dei secoiridoidi glucosidi (oleuropeina, demetiloleuropeina e ligustroside), tra i *claim* rivolti a tale prodotto, quello relativo ai benefici apportati dalle sostanze fenoliche alla salute umana, ha certamente una rilevanza particolare data proprio l'esclusività di tali composti nell'alimento “olio vergine di oliva”. Nello specifico, il *claim* è il seguente:

“I polifenoli dell'olio di oliva contribuiscono alla protezione dei lipidi ematici dallo stress ossidativo”.

Questa indicazione può essere impiegata solo per l'olio vergine d'oliva che contiene almeno 5 mg di idrossitirosolo e suoi derivati (ad esempio, complesso oleuropeina e tirosolo) per 20 g di olio d'oliva. L'indicazione va accompagnata dall'informazione al consumatore che l'effetto benefico si ottiene con l'assunzione giornaliera di 20 g di olio vergine d'oliva.

1.1.3 La Qualità sensoriale

La qualità sensoriale è uno dei più importanti fattori che determina l'accettabilità di un prodotto ed è influenzata da diversi fattori sensoriali individuabili tramite l'insieme delle informazioni derivanti dalle opinioni dei consumatori, dalla valutazione di esperti degustatori e da dati analitici.

Le scienze sensoriali sono una disciplina scientifica impiegata per misurare, analizzare ed interpretare le reazioni derivanti dalle caratteristiche degli alimenti così come sono percepite dai sensi (vista, olfatto, tatto e gusto, ved. Tabella 2).

Le proprietà sensoriali dell'olio vergine di oliva sono il risultato di una complessa miscela di composti volatili (*Taticchi et al., 2014*).

Il Reg. CE n. 640/2008, che modifica il reg. CEE n. 2568/91, rivede la valutazione organolettica degli oli di oliva vergini aggiornando le descrizioni degli attributi, positivi e negativi, e modificando il limite massimo di percezione dei difetti.

Gli attributi positivi sono:

Fruttato: insieme delle sensazioni olfattive, dipendenti dalla varietà delle olive, caratteristiche dell'olio ottenuto da frutti sani e freschi, verdi o maturi, percepite per via diretta e/o retronasale.

L'attributo *fruttato* si definisce *verde*, quando le sensazioni olfattive ricordano quelle dei frutti verdi, caratteristiche dell'olio ottenuto da frutti verdi, o *maturo* quando le sensazioni olfattive ricordano quelle dei frutti maturi, caratteristiche dell'olio ottenuto da frutti verdi e da frutti maturi.

- *Amaro*: sapore elementare caratteristico dell'olio ottenuto da olive verdi o invaiate, percepito dalle papille caliciformi che formano la V linguale.

- *Piccante*: sensazione tattile pungente caratteristica di oli prodotti all'inizio della campagna, principalmente da olive ancora verdi, che può essere percepita in tutta la cavità boccale, in particolare in gola.

La via principale di formazione dei composti volatili è quella della lipossigenasi (T ottimale 22°C) che a partire da acido linoleico e acido linolenico dà origine ad aldeidi, esteri ed alcoli caratteristici dell'olio d'oliva come l'esil acetato (aroma dolce, fruttato e floreale), il cis-3-esenil acetato (aroma di banana, fruttato e floreale), il trans-2-esen-1-olo (aroma di fruttato e pungente), l'1-penten-3-one (aroma di fragola e metallico) e i pentenali (aroma di mela verde e floreale).

La qualità sensoriale dell'olio vergine di oliva è strettamente correlata ai composti fenolici in quanto sono i maggiori composti d'impatto per la nota di "amaro" e "piccante" (*Garcia et al.*, 2001; *Gutierrez-Rosales et al.*, 2003; *Andrewes et al.*, 2003; *Servili et al.*, 2009) in sinergia con alcuni composti volatili responsabili dell'aroma dell'olio (esanolo).

A tale proposito sono stati chiariti alcuni aspetti relativi alle relazioni tra i composti fenolici e le sensazioni di amaro e piccante dell'olio vergine di oliva. In particolare si è visto che il derivato ad anello aperto del ligustroside, il *p*-HPEA-EDA, risulta fortemente "piccante", mentre i composti ad anello chiuso, il 3,4-DHPEA-EA ed il *p*-HPEA-EA, rappresentano i componenti di impatto della sensazione di amaro. Va in ogni modo chiarito che negli oli vergini di oliva a concentrazione fenolica medio - alta (cioè superiore ai 300 mg/Kg di olio), questi due gruppi di composti sono generalmente presenti in forma combinata. Le due sensazioni organolettiche di piccante ed amaro, normalmente si ritrovano entrambe e, in genere, la sensazione di piccante prevale su quella di amaro (*Servili et al.*, 2009).

Tabella 2. Sostanze che determinano le caratteristiche organolettiche dell'olio d'oliva (*Alfei ed Esposto, 2012*).

Colore	Pigmenti liposolubili	Clorofille (giallo/verde) Caroteni (giallo/rosso)
Odore	Costituenti volatili	Alcoli alifatici Alcoli diterpenici (uvaolo-eritrodiolo) Alcoli triterpenici Alcoli insaturi (C ₆) Aldeidi sature (C ₆) Aldeidi insature Chetoni Esteri Idrocarburi
Sapore		Acidi grassi Composti fenolici

1.2. I rischi del mercato dell'olio di oliva extra vergine.

L'olio di oliva extra vergine, in virtù del suo valore, rappresenta il prodotto alimentare maggiormente sottoposto a sofisticazioni. Alcuni eventi relativi alle sofisticazioni e ai falsi "Made in Italy" verificatisi su scala nazionale e internazionale e riportati con grande clamore dai media, hanno indotto i consumatori a diffidare sempre più della qualità e della sicurezza degli oli di dubbia provenienza e a richiedere sempre maggiori informazioni e garanzie sull'origine geografica e sulla loro etichetta. In tal senso la Commissione Europea e lo Stato Italiano hanno emanato una serie di regolamenti inerenti l'igiene e la sicurezza per il settore agroalimentare che hanno prodotto come strumenti operativi l'obbligo dell'adozione di un sistema di tracciabilità per ogni operatore della filiera (Reg. CE 178/02, pacchetto igiene) e l'obbligo di riportare in etichetta la provenienza delle materie prime.

Per l'olio extravergine di oliva in particolare, la designazione dell'origine può figurare sull'etichetta unicamente per gli oli d'oliva extra vergini e vergini: per essa si intende l'indicazione di un nome geografico (art. 4 Reg. CE 1019/02 e successive modifiche). In particolare è obbligatorio indicare sull'etichetta l'origine:

- comunitaria o un riferimento all'Unione europea (es. UE, Made in UE o simili).
- Stato membro dell'UE (es. Italia, Made in Italy, prodotto italiano o simili).
- Stato extra UE (es. Tunisia, Made in Tunisia o simili).

Nome geografico relativo a una DOP/IGP (es. Collina di Brindisi, Alto Crotonese ecc), denominazione di origine protetta o un'indicazione geografica protetta ai sensi del Reg. (CE) n. 510/2006, in conformità alle disposizioni del relativo disciplinare di produzione.

E' vietata l'indicazione in etichetta di qualsiasi altro nome geografico diverso da quelli consentiti dalla normativa vigente. Nel caso di miscele di oli di oliva ottenuti da oli provenienti da Stati membri o paesi terzi, in etichetta deve essere apposta una delle seguenti diciture: "miscela di oli di oliva comunitari" oppure un riferimento allo Stato d'origine comunitario; "miscela di oli di oliva non comunitari" oppure un riferimento al Paese d'origine non comunitario; "miscela di oli di oliva comunitari e non comunitari" oppure un riferimento allo Stato d'origine comunitario e non comunitario.

2.1. Peculiarità dell'olivicoltura umbra

L'olivicoltura umbra dispone di un proprio quadro varietale, rappresentato da diverse varietà principali, 11 secondo un lavoro condotto da *Baldoni et al.* nel 2011, e numerose varietà minori di potenziale interesse, che possono rappresentare una risorsa di inestimabile valore per garantire l'evoluzione e la sostenibilità della produzione oleicola umbra in termini di eccellenza qualitativa del prodotto, di salvaguardia di aree agricole svantaggiate e per la valorizzazione di importanti e fortemente caratterizzati contesti paesaggistici e culturali.

Le eccellenze dell'olivicoltura umbra, direttamente connesse alla composizione varietale degli oli, alle peculiarità agro-ambientali e alle tecnologie di estrazione, potranno compiere significativi avanzamenti nel percorso di miglioramento qualitativo attraverso azioni congiunte e coordinate di caratterizzazione delle componenti dell'olio e di certificazione della origine varietale e geografica.

Le caratteristiche qualitative degli oli umbri rappresentano già punte di eccellenza nel panorama mondiale degli oli di oliva, garantite da un set di varietà locali di grande pregio qualitativo e da una grande cura nelle operazioni di produzione delle olive e molitura degli oli (*Rotondi et al.*, 2011). Tuttavia alcuni aspetti della filiera produttiva potranno consentire un ulteriore miglioramento sia delle caratteristiche organolettiche che salutistiche di questi.

1.2. La DOP Umbria

Tra i prodotti riconosciuti a marchio DOP, uno dei più importanti è l'olio vergine di oliva apprezzato, non solo in Italia, ma anche all'estero.

Il riconoscimento del marchio DOP viene attribuito all'olio che, per tutto il processo produttivo, cioè dalla materia prima fino al confezionamento, viene realizzato all'interno di una zona ben delineata. L'ambiente geografico nel quale avviene la produzione dell'olio vergine d'oliva comprende i fattori naturali, come il clima, e quelli umani, tali da garantire un prodotto unico ed inimitabile.

Il marchio DOP valorizza le caratteristiche tipiche nonché tradizionali delle zone da cui gli oli vergini di oliva provengono. Da zona a zona infatti, variano gli elementi distintivi e particolari degli oli.

Denominazione di Origine Protetta, DOP, pertanto, è "l'appellativo" attribuito, nello specifico, all'Olio prodotto in un preciso territorio, sottintendendo anche la realtà storica, culturale, climatica, naturale ed agricola del luogo di origine.

Nel 1986, nel quadro degli interventi regionali a favore dell'olivicoltura umbra, fu costituito il Co.Re.Ol. (Consorzio Regionale Olio extravergine di oliva tipico Umbro), a dimostrazione del fatto che ormai da circa 30 anni nella regione Umbria si lavora a favore dell'ottenimento di un olio di qualità.

L'organismo consortile fu ideato fin dalla nascita per promuovere e tutelare il nome dell'olio umbro. Si tratta di un vero e proprio antesignano dell'attuale Consorzio di Tutela in cui il Co.Re.Ol. è stato trasformato dopo che nel 1998 è stato ottenuto il riconoscimento della Denominazione di Origine Protetta Umbria (Decreto 6 agosto 1998 gazzetta ufficiale della Repubblica Italiana serie generale n° 193 del 20 agosto 1998) prima e forse unica denominazione di origine italiana dell'olio ad abbracciare l'ambiente geografico di un intero territorio regionale.

Per ambiente geografico si intendono sia fattori naturali (clima, caratteristiche ambientali), sia fattori umani (tecniche di produzione tramandate nel tempo, artigianalità) che, combinati insieme, consentono di ottenere un prodotto inimitabile al di fuori di una determinata zona produttiva.

Il marchio garantisce, mediante accurati controlli, la provenienza, la tipicità, le qualità fisico-chimiche e organolettiche degli oli.

Il marchio DOP viene attribuito dall'Unione Europea quando la tradizione culturale di un certo territorio sposa l'autenticità di un prodotto del territorio stesso.

Per mantenere la visibilità di certi prodotti sul mercato, puntando a non farli scomparire, bisogna identificarli, descriverli e raccontarli, non soltanto per far in modo che il consumatore possa essere guidato e garantito nelle scelte, ma principalmente per dare uno strumento di sopravvivenza a quelle realtà agricole - alimentari - culturali delle quali si vuole evitare l'estinzione.

Importanti olivocolture, fatte di antiche varietà, dovrebbero essere protette da quell'erosione genetica tanto temuta (www.oliadopumbria.it).

Il disciplinare di produzione della DOP Umbria impone la presenza delle cultivar caratterizzanti il territorio quali *Moraiolo*, *Frantoio* e *Leccino* in proporzioni variabili, ma anche, per alcune sottozone, una modesta percentuale di varietà locali (Figura 1).

Come è possibile notare leggendo il disciplinare, inoltre, vi è sempre una percentuale della composizione lasciata libera affinché si possa perseguire una ulteriore valorizzazione commerciale e sensoriale di alcuni oli tramite l'utilizzo di alcune varietà minori non espressamente citate.

Il disciplinare prevede l'utilizzo della denominazione "DOP Umbria" seguita obbligatoriamente dalle menzioni geografiche aggiuntive quali : Colli Assisi - Spoleto, Colli Martani, Colli Amerini, Colli del Trasimeno e Colli Orvietani.

Ogni menzione geografica corrisponde ad una diversa miscela di oli provenienti dalle cultivar tipiche Umbre:

1. L'olio extravergine di oliva con la denominazione "Colli Assisi - Spoleto" prevede l'uso di *Moraiolo* in percentuale non inferiore al 60 %, *Leccino* e *Frantoio*, da sole o congiuntamente, in misura non superiore al 30 % e altre specie in misura non superiore al 10 %;
2. L'olio extravergine di oliva con la denominazione "Colli Martani" prevede l'uso di *Moraiolo* in percentuale non inferiore al 20 %, *San Felice*, *Leccino* e *Frantoio*, da sole o congiuntamente, in misura non inferiore all'80 % e altre specie in misura non superiore al 10 %;
3. L'olio extravergine di oliva con la denominazione "Colli Amerini" prevede l'uso di *Moraiolo* in percentuale non inferiore al 15 %, *Rajo*, *Leccino* e *Frantoio*, da sole o congiuntamente, in misura non superiore all'85 %;
4. L'olio extravergine di oliva con la denominazione "Colli del Trasimeno" prevede l'uso di *Moraiolo* e *Dolce Agogia* in percentuale non inferiore al 15 %, *Leccino* e *Frantoio*, da sole o congiuntamente, in misura non inferiore al 65 % e altre specie in misura non superiore al 20 %;
5. L'olio extravergine di oliva con la denominazione "Colli Orvietani" prevede l'uso di *Moraiolo* e *Dolce Agogia* in percentuale non inferiore al 15 %, *Frantoio* in misura non superiore al 30%, *Leccino* in misura non superiore al 60 % e altre specie in misura non superiore al 20 %.

La raccolta delle olive deve essere effettuata entro il 31 Dicembre, la resa massima deve essere compresa, a seconda delle varie denominazioni, tra il 17 ed il 21 %, la molitura può essere effettuata anche in menzioni diverse da quella in cui è ubicato l'oliveto, l'etichettatura va fatta con riferimento all'annata singola; questi sono solo alcuni degli esempi delle condizioni riportate sul disciplinare.

Inoltre sono riportati una serie di parametri merceologici atti a confermare la genuinità dell'olio Umbro, più altri parametri nutrizionali e sensoriali che ci permettono di distinguere un olio Umbro da qualsiasi altro olio del panorama Nazionale, per perseguire proprio gli obiettivi stessi della DOP (*Disciplinare di produzione dell'olio extravergine di oliva "Umbria" a Denominazione di Origine Controllata*) (Tabella 3).



Figura 1. Mappa geografica dell' olio extravergine di oliva D.O.P. "Umbria".

Tabella 3. Requisiti agronomici e merceologici per la produzione e la commercializzazione di oli extravergini di oliva a marchio DOP “Umbria”.

Requisiti	Colli Orvietani	Colli Amerini	Colli Assisi - Spoleto	Colli Martani	Colli del Trasimeno
Difesa fitosanitaria	Modalità definite dai programmi di lotta guidata				
Raccolta olive	Entro il 31 Dicembre				
Oleificazione e confezionamento	Intero territorio amministrativo				
Produzione unitaria olive (Kg/ha)	≤6.500	≤6.500	≤ 5.000	≤5.500	≤6.500
Resa di estrazione (%)	≤ 17.0	≤ 17.0	≤ 21	≤ 19	≤ 17.0
Acidità totale (g ac. oleico/100g)	≤ 0.65 (0.68)	≤ 0.65 (0.68)	≤ 0.65 (0.68)	≤ 0.65 (0.68)	≤ 0.65 (0.68)
Numero di perossidi (meqO₂/Kg)	≤ 12.0 (12.6)	≤ 12.0 (12.6)	≤ 12.0 (12.6)	≤ 12.0 (12.6)	≤ 12.0 (12.6)
K₂₃₄	≤ 2.0 (2.1)	≤ 2.0 (2.1)	≤ 2.0 (2.1)	≤ 2.0 (2.1)	≤ 2.0 (2.1)
K₇₀	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2
Ac. oleico (%)	≥ 82	≥ 82	≥ 82	≥ 82	≥ 82
Polifenoli totali (ppm)	≥ 100 (95)	≥ 100 (95)	≥ 150 (143)	≥ 125 (119)	≥ 100 (95)
Colore	Dal verde al giallo				
Mediana del difetto	= 0	= 0	= 0	= 0	= 0
Mediana del fruttato	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3
Mediana dell'amaro	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3
Mediana del piccante	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3

2. OBIETTIVI DEL PROGETTO

Il presente progetto è stato sviluppato con l'intenzione di trasferire innovazioni tecnologiche dai laboratori sperimentali su larga scala per rafforzare il rapporto tra olio e territorio, creando valore aggiunto in termini di miglioramento della qualità e della sicurezza degli oli di oliva extravergini tipici della regione "Umbria".

Nell'intervento, in particolare, il gruppo di ricerca del Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari ed Ambientali dell'Università di Perugia ha considerato le seguenti priorità strategiche:

- la valorizzazione del patrimonio varietale aziendale finalizzato all'ottenimento di oli con marcate caratteristiche regionali;
- il miglioramento delle caratteristiche qualitative degli oli prodotti con specifico riferimento alle peculiarità salutistiche di tali prodotti;
- la caratterizzazione chimica e molecolare della composizione varietale degli oli;
- l'applicazione e la validazione di modelli statistici volti alla verifica dell'origine genetica e geografica degli oli vergini di oliva analizzati.

Tali attività, con lo scopo di sviluppare nuovi approcci scientifici capaci rappresentare un modello di riferimento facilmente utilizzabile da tutte le tipologie di filiera olivicole in tutto il territorio regionale.

A tale scopo, oltre ad effettuare uno screening completo dei parametri merceologici degli oli analizzati, si sono considerati quei parametri analitici che in numerosi e precedenti studi hanno mostrato elevato grado di correlazione con l'origine geografica e genetica degli oli vergini di oliva e soprattutto, con l'alta qualità del prodotto stesso: profilo degli acidi grassi, composizione fenolica e composizione dello spazio di testa. L'insieme dei dati sarà poi oggetto di elaborazione statistica attraverso modelli in grado fornire una classificazione dei campioni in funzione dell'origine genetica e/o geografica.

3. MATERIALI E METODI

3.1. Oli

Per la campagna relativa all'anno 2013 sono stati presi in esame 13 oli, mentre per l'annata 2014, 11 (Tabelle 4 e 5).

Tabella 4. Legenda degli oli prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014.

Campione (N°)	Cultivar	Azienda	Data di lavorazione
1	<i>Frantoio</i>	<i>Az. Agricola Petesse M. A.</i>	29-10-2013
2	<i>Leccino</i>	<i>Az. Agricola Petesse M. A.</i>	11-11-2013
3	<i>Moraiolo</i>	<i>Az. Agricola Petesse M. A.</i>	22-11-2013
4	<i>Leccino Biologico</i>	<i>Az. Agricola Lottanti F.</i>	18-10-2013
5	<i>Frantoio Biologico</i>	<i>Az. Agricola Lottanti F.</i>	20-10-2013
6	<i>Rajo</i>	<i>Az. Coop. Oleificio Coltivatori Diretti di Amelia</i>	13-11-2013
7	<i>San Felice</i>	<i>Az. Agraria Decimi</i>	8-11-2013
8	<i>Moraiolo</i>	<i>Az. Agraria Decimi</i>	5-11-2013
9	<i>Dolce Agogia</i>	<i>Az. Coop. Oleificio Pozzuolese</i>	30-10-2013
10	<i>Frantoio</i>	<i>Az. S. S. Agricola San Romualdo</i>	7-11-2013
11	<i>Leccino</i>	<i>Az. S. S. Agricola San Romualdo</i>	8-11-2013
12	<i>Leccino</i>	<i>Az. Agricola Benedetti A.</i>	12-10-2013
13	<i>Frantoio</i>	<i>Az. Agricola Benedetti A.</i>	8-11-2013

Tabella 5. Legenda degli oli prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015.

Campione (N°)	Cultivar	Azienda	Data di Lavorazione
1	<i>Frantoio</i>	S. S. Agricola <i>San Romualdo</i>	20/10/2014
2	<i>Leccino</i>	S. S. Agricola <i>San Romualdo</i>	20/10/2014
3	<i>Frantoio</i>	Az. Agraria <i>Torre Burchia</i>	14/10/2014
4	<i>Rajo Montecampo</i>	Az. <i>Maccaglia</i>	16/10/2014
5	<i>Dolce Agogia</i>	Az Agricola <i>Fabrizi Enzo</i>	19/10/2014
6	<i>Frantoio</i>	Az. Agricola <i>Benedetti A.</i>	27/10/2014
7	<i>Leccino</i>	Az. Agricola <i>Benedetti A.</i>	27/10/2014
8	<i>Moraiolo</i>	Az. Agricola <i>Pettesse M. A.</i>	11/11/2014
9	<i>Moraiolo</i>	Az. Agricola <i>Appolloni Paolo</i>	11/11/2014
10	<i>Frantoio</i>	Non definita	11/11/2014
11	<i>Leccino</i>	Non definita	11/11/2014

3.2. Analisi

3.2.1. Parametri merceologici e composizione acidica

I parametri merceologici degli oli quali acidità, numero di perossidi, costanti spettrofotometriche e composizione acidica, sono stati valutati secondo quanto riportato sulla metodica ufficiale di analisi riportata sul vigente Reg. CE 1348/2013.

3.2.2. Analisi della frazione fenolica

L'estrazione dei composti fenolici è stata effettuata secondo quanto riportato da Selvaggini *et al.*, (2014), così come il successivo dosaggio tramite analisi per HPLC, e più precisamente con una colonna Spherisorb ODS1 250 x 4,6 mm con diametro delle particelle di 5 µm (Phase Separation Ltd., Deeside, UK). La strumentazione HPLC era costituita da un sistema Agilent Technologies modello 1100 composto da pompa quaternaria completa di degassatore, auto campionatore, comparto colonne termostataato, rivelatore a fotodiodi UV-Vis (DAD) e rivelatore di fluorescenza (FLD). La Chem Station, sempre della Agilent Technologies, oltre a controllare l'intera strumentazione, ha eseguito l'elaborazione dei dati cromatografici (Agilent Technologies, Palo Alto, CA. USA).

3.2.3. Analisi dello spazio di testa degli oli

La composizione della frazione volatile degli oli è stata effettuata tramite gascromatografia e spettrometria di massa (GC/MS) dello spazio di testa ed il campionamento di questo è stato eseguito tramite Microestrazione in Fase Solida (SPME). I composti volatili presi in esame, sono quelli le cui proprietà sensoriali sono già note in letteratura. Per la preparazione dei campioni sono stati pesati 6 g di olio; a questi è stato miscelato lo standard interno (isobutil acetato), sono stati poi prelevati 3 g di olio addizionati dello standard e sono stati posti in vial da 10 ml pronte per essere posizionate nell'autocampionatore. Il campionamento SPME dei composti volatili è stato eseguito esponendo la fibra costituita da Carboxen/divinilbenzene/polidimetilsilossano 50/30 µm, lunga 1 cm (Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA) per 30 min, nello spazio di testa del campione mantenuto a 35 °C. La fibra veniva poi desorbita per 5 min nell'iniettore mantenuto sempre a 250 °C (Selvaggini

et al., 2014). Le analisi GC/MS dei composti volatili sono state effettuate utilizzando un GC/MS Varian mod. 4000 (Varian, Walnut Creek, CA, USA) equipaggiato con un iniettore PTV Varian mod. CP-1079 (Varian, Walnut Creek, CA, USA) munito di inserto per SPME con diametro interno di 0.75 mm ed un autocampionatore Varian mod. CP-8410 termostato (Varian, Walnut Creek, CA, USA). Per la separazione dei composti è stata utilizzata una colonna capillare in silice fusa DB-Wax-ETR avente una lunghezza di 50 m, un i.d. di 0,32 mm ed uno spessore del film di 1 μ m (J&W, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Il gas di trasporto utilizzato è stato l'elio che percorreva la colonna ad un flusso di 1,7 mL/min, mantenuto costante durante il tempo di analisi tramite un dispositivo di controllo elettronico del flusso (EFC). La temperatura del forno colonne del GC è stata così impostata: temperatura iniziale 35 °C, mantenuta per 8 min, poi aumentata fino a 45 °C con una velocità di 1,5 °C/min, aumentata ulteriormente fino a 150 °C con un velocità di 3 °C/min, aumentata ancora fino a 180 °C/min con un velocità di 4 °C/min ed infine portata a 210 °C con una velocità di 3,6 °C/min e mantenuta su questi livelli per 14,51 min; in queste condizioni il tempo totale dell'analisi è stato di 80 min. L'iniettore è stato impostato ad una temperatura di 250 °C. La temperatura della "transfer line" invece è stata impostata a 170 °C e quella della trappola ionica dello spettrometro di massa a 150 °C. Lo spettro di massa ad impatto elettronico (EI) è stato registrato con un'energia di ionizzazione di 70 eV nell'intervallo di massa di 25-350 a.m.u. con una frequenza di 1,27 Hz. Il GC/MS veniva controllato mediante la MS Workstation Varian (Varian, Walnut Creek, CA, USA) con la quale sono stati anche elaborati tutti i dati raccolti. L'identificazione dei composti volatili è stata effettuata confrontando gli spettri di massa ed i tempi di ritenzione ottenuti con quelli di alcuni standard analitici puri, quando disponibili, e con gli spettri della libreria NIST-05. Gli standard dei composti volatili sono stati acquistati dalle ditte Fluka e Aldrich (commercializzate dalla ditta Sigma-Aldrich, Milano).

3.2.4. Analisi statistica

I dati raccolti sui 24 campioni di olio nelle due annate 2013 e 2014 sono stati elaborati statisticamente insieme a quelli raccolti analizzando altri oli italiani di provenienze geografiche varie, e per la precisione, 60 campioni, di cui 6 umbri, 48 pugliesi e 6 calabresi. Il metodo di analisi statistica adottato consisteva in un'analisi statistica multivariata delle componenti principali (pacchetto chemiometrico SIMCA 13.0 (Umetrics AB, Umeå Svezia), la cui attendibilità nel discriminare i campioni di olio extravergine in funzione della loro origine genetica/geografica, utilizzando le variabili analitiche sopra descritte è stata scientificamente già dimostrata.

4. RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 Parametri merceologici

Gli stati di ossidazione e/o inacidimento degli oli dell'annata 2013 (Tabella 6a, Figura 2a) sono risultati decisamente entro i limiti consentiti dalla legge (vedi Tabella 1) anche se vi erano oli quali quelli appartenenti alle Cv. *Frantoio* Az. Lottanti-Temperoni, Cv. *Frantoio* Az. Benedetti e Cv. *Frantoio* Az. San Romualdo che registravano un valore di numeri di perossidi, piuttosto elevato se si considera il fatto che le analisi venivano condotte in tempi molto vicini al momento dell'estrazione. Diversamente accadeva per gli oli dell'annata 2014 dove si registravano quasi per tutti i campioni dei valori di acidità e numero di perossidi piuttosto alti. Come è possibile osservare dalla Tabella 6b e dal Grafico 2b infatti, l'olio della Cv. *Leccino* Az. Benedetti superava addirittura i limiti stabiliti dal regolamento per l'“extravergine”, per quanto riguarda l'acidità (0,8 %), e l'olio di Cv. *Frantoio* Az. Torre Burchia risultava molto oltre al valore massimo, per quanto riguarda il numero di perossidi (20 meq O₂/kg olio) (vedi Tabella 1).

Relativamente alle costanti spettrofotometriche, esse risultavano essere abbondantemente all'interno dei limiti per gli oli dell'annata del 2013, e solo in alcune rare eccezioni come gli oli di Cv. *Frantoio* e *Leccino* Az. Benedetti e Cv. *Frantoio* Az. Torre Burchia si superavano i limiti di estinzione specifica a 270 nm (pari a 0.22), per gli extravergini (Tabelle 6a e 6b e Grafici 3a e 3b).

Alla luce di quanto osservato per i parametri merceologici relativi agli oli raccolti nelle due annate precedenti, certamente il mal tempo e gli importanti attacchi della mosca delle olive, hanno contribuito a peggiorare alcuni aspetti qualitativi (acidità e K₂₇₀, in particolare) degli oli dell'annata 2014, soprattutto per quelli estratti da olive di Cv. *Frantoio* e *Leccino*.

Appare altresì evidente e confermata la scarsa correlazione tra appartenenza alla cultivar ed i valori relativi ai parametri merceologici, ribadendo il concetto che tali valori sono variabili soprattutto in funzione delle condizioni ambientali, del tempo di raccolta e delle modalità di conservazione delle olive e di estrazione/conservazione dell'olio.

Tabella 6a. Parametri merceologici degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014.

	Campione	Acidità (%)	Numero di perossidi (meqO₂/Kg)	K₂₃₂	K₂₇₀	ΔK
1	<i>Cv. Frantoio Az. Petesse</i>	0.24	7.88	1.7345	0.0938	-0.00185
2	<i>Cv. Leccino Az. Petesse</i>	0.26	7.05	1.7443	0.0996	-0.0015
3	<i>Cv. Moraiolo Az. Petesse</i>	0.24	5.84	1.4556	0.1066	-0.00085
4	<i>Cv. Leccino Az. Bio Lottanti-Temperoni</i>	0.24	8.25	1.6656	0.1358	-0.0005
5	<i>Cv. Frantoio Az. Bio Lottanti-Temperoni</i>	0.23	9.22	1.7656	0.1423	-0.0023
6	<i>Cv. Rajo Az. Oleificio Col. Diretti</i>	0.21	7.75	1.6245	0.0996	-0.00125
7	<i>Cv. San Felice Az. Decimi</i>	0.23	4.3	1.5743	0.1225	-0.00205
8	<i>Cv. Moraiolo Az. Decimi</i>	0.27	5.64	1.6784	0.1414	-0.0033
9	<i>Cv. Dolce Agogia Az. Coop. Pozzuolese</i>	0.64	7.83	1.5164	0.1613	0.0009
10	<i>Cv. Frantoio Az. San Romualdo</i>	0.28	10.09	1.5418	0.1342	-0.00195
11	<i>Cv. Leccino Az. San Romualdo</i>	0.55	7.83	1.5375	0.1189	0.0008
12	<i>Cv. Leccino Az. Benedetti</i>	0.28	5.94	1.9121	0.1412	-0.00305
13	<i>Cv. Frantoio Az. Benedetti</i>	0.24	10.18	2.0029	0.1659	-0.00365

Tabella 6b. Parametri merceologici degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015.

	Campione	Acidità (%)	Numero di perossidi (meqO ₂ /Kg)	K ₂₃₂	K ₂₇₀	ΔK
1	<i>Cv. Frantoio Az. Agraria San Romualdo</i>	0.28	3.18	1.6910	0.1564	-0.0049
2	<i>Cv. Leccino Az. Agraria San Romualdo</i>	1.54*	13.27	1.6435	0.1807	0.0018
3	<i>Cv. Frantoio Az. Agraria Torre Burchia</i>	0.47	19.58	1.7940	0.2529	0.0000
4	<i>Cv. Rajo Az. Maccaglia</i>	0.39	6.47	1.4483	0.1336	-0.0044
5	<i>Cv. Dolce Agogia Az. Frantoio Fabrizi Enzo</i>	0.36	5.71	1.5603	0.1557	-0.0035
6	<i>Cv. Frantoio Az. Benedetti</i>	0.95	12.40	1.7260	0.2282	0.0010
7	<i>Cv. Leccino Az. Benedetti</i>	2.09	12.80	1.8108	0.2527	0.0021
8	<i>Cv. Moraiolo 8</i>	0.39	4.14	1.4024	0.1116	-0.0020
9	<i>Cv. Moraiolo 9</i>	0.37	4.25	1.4883	0.1167	-0.0021
10	<i>Cv. Frantoio 10</i>	0.33	5.07	1.4254	0.1158	-0.0004
11	<i>Cv. Leccino 11</i>	0.32	2.87	1.3398	0.1030	-0.0002

* I dati evidenziati in giallo sono fuori norma per un olio extravergine, secondo la vigente normativa (Reg. CE n. 1348/2013 - Allegato I)

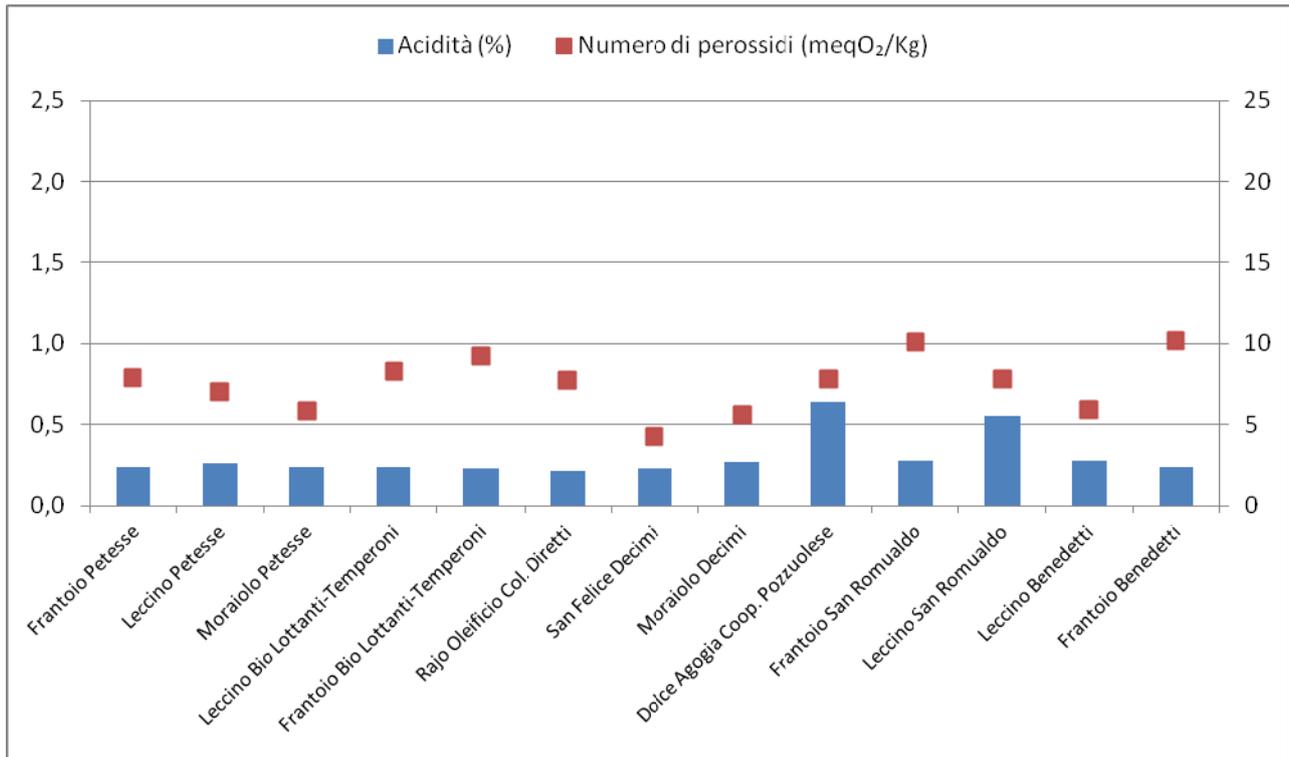


Figura 2a. Parametri merceologici degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014: acidità libera (% ac. oleico , assi di sinistra) e numero di perossidi (meq. O₂/kg olio, asse di destra).

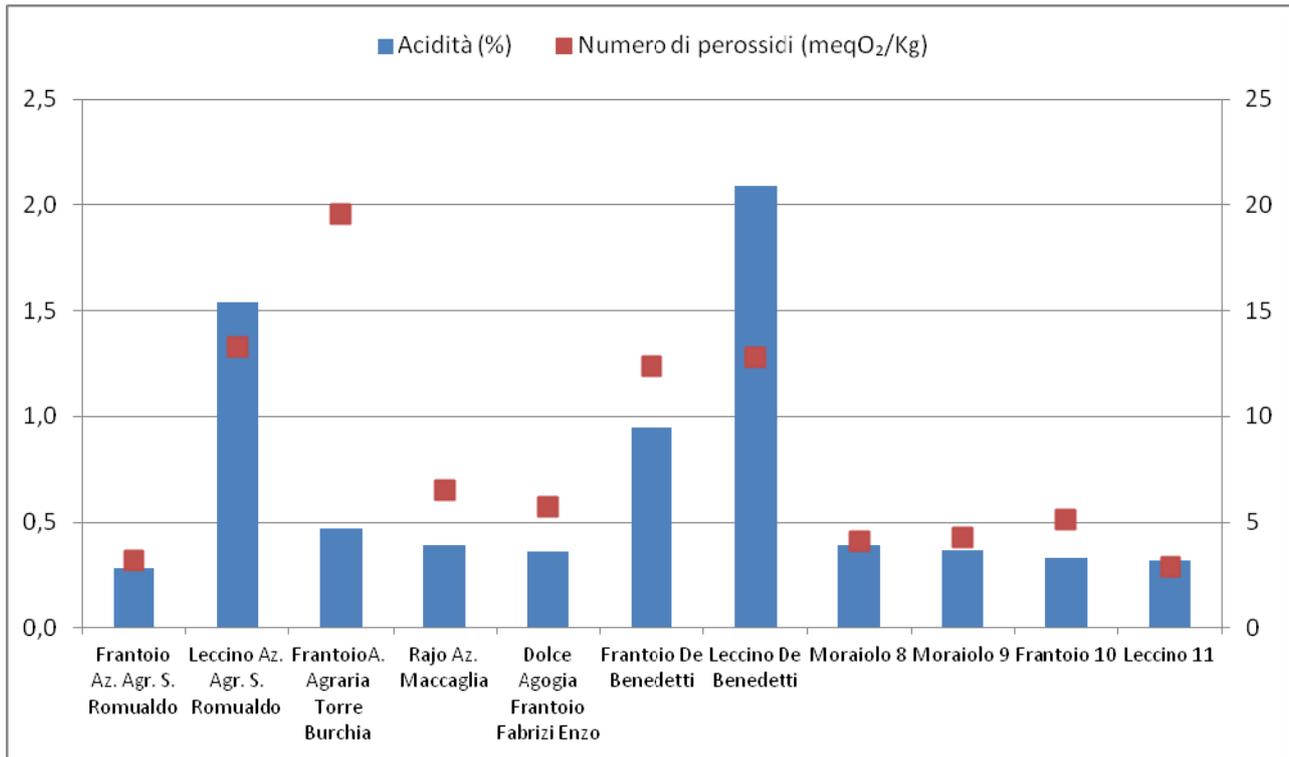


Figura 2b. Parametri merceologici degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015: acidità libera (% ac. oleico, assi di sinistra) e numero di perossidi (meq. O₂/kg olio, asse di destra).

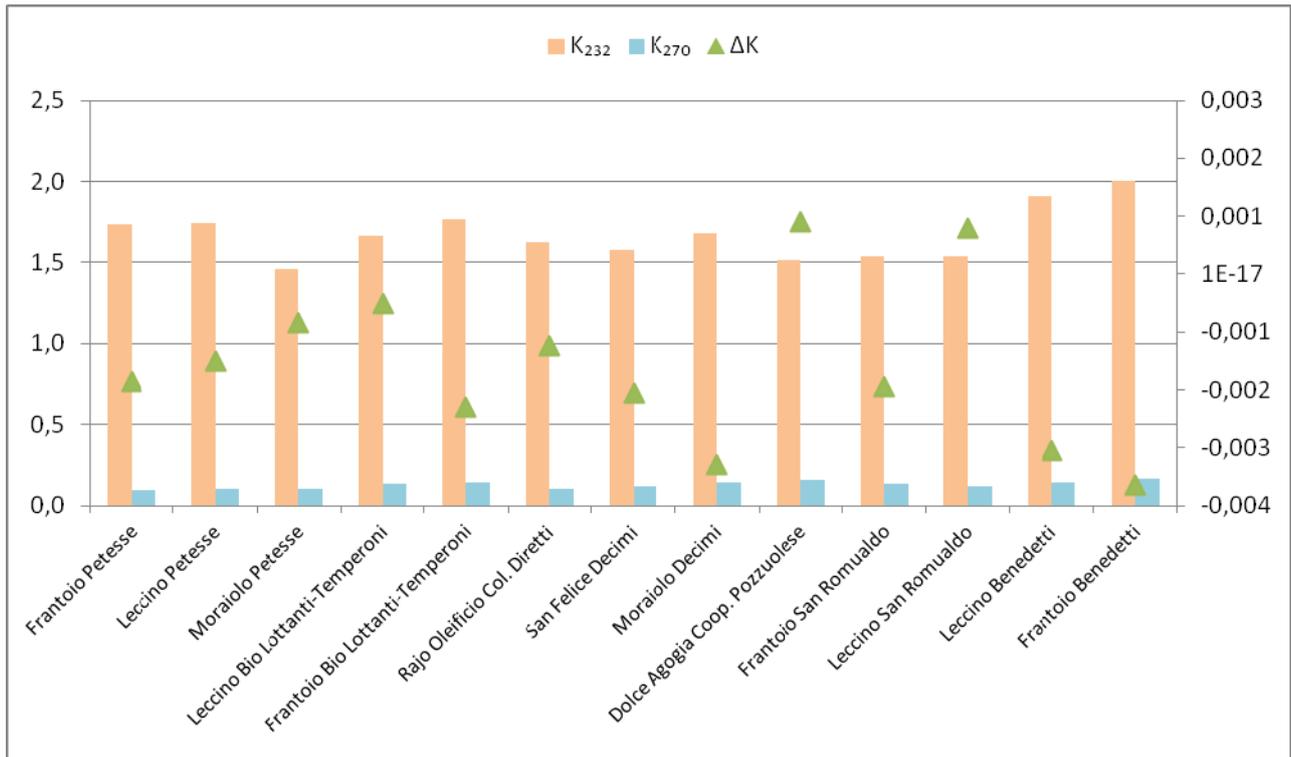


Figura 3a. Parametri merceologici degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014: costanti spettrofotometriche (K_{232} , K_{270} , asse di sinistra, Δk , asse di destra).

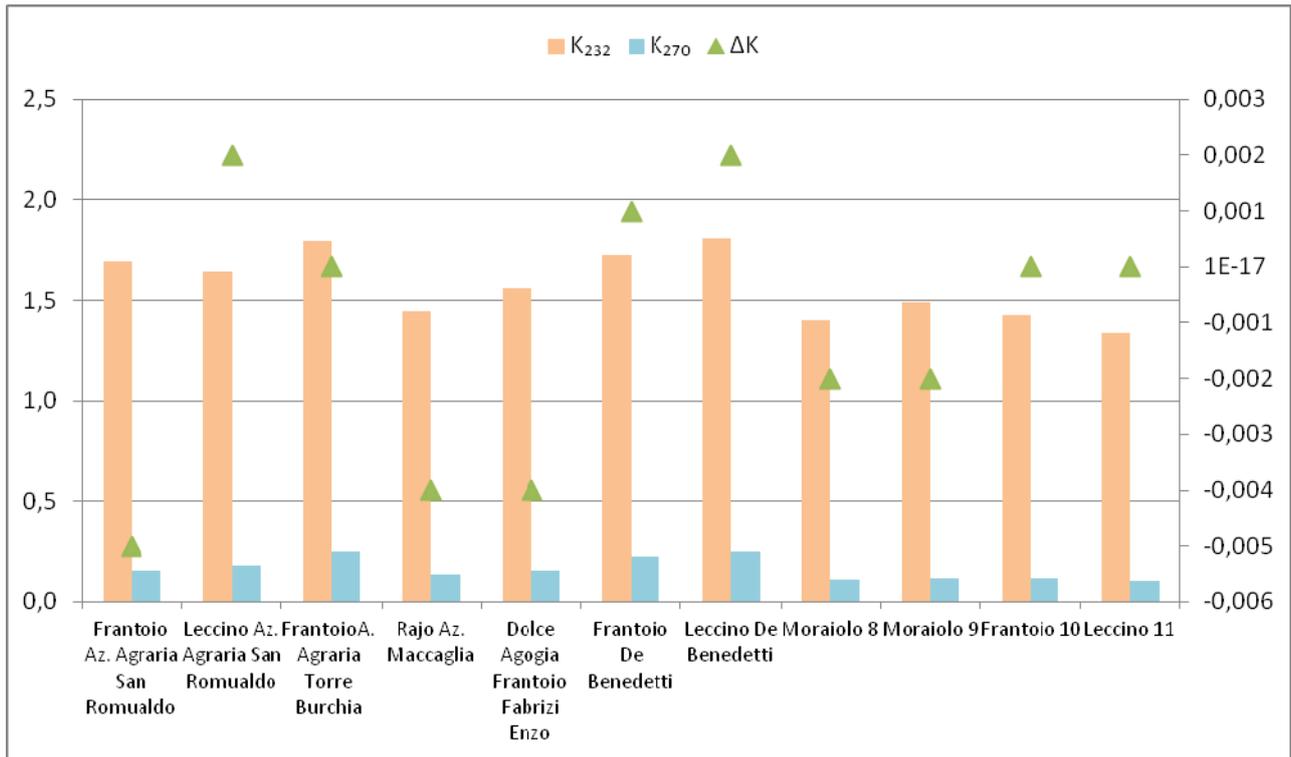


Figura 3b. Parametri merceologici degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015: costanti spettrofotometriche (K_{232} , K_{270} , asse di sinistra, Δk , asse di destra).

4.3. Composizione acidica.

Negli oli dell'annata 2013 si è osservata una composizione acidica a favore degli acidi grassi saturi (saturated fatty acids, SFA) (Tabella 7a, Figura 4a) al contrario dell'annata 2014 dove si rivelavano infatti, contenuti in acidi grassi polinsaturi (polyunsaturated fatty acids, PUFA) e in monoinsaturi (monounsaturated fatty acids, MUFA), superiori rispetto all'annata precedente.

Questi dati confermano il fatto che le basse temperature registratesi durante l'estate 2014 hanno avuto un'influenza decisiva sulla variazione % dei diversi acidi grassi; è ormai risaputo infatti, che alte temperature durante il periodo di maturazione del frutto, non solo determinano una maggiore produttività dell'olivo, sia in termini di olive che di olio, ma anche una differenza di composizione degli acidi grassi a favore di quelli saturi; nell'annata 2014 le basse temperature hanno evidentemente sfavorito l'accumulo di acidi grassi saturi a favore di quelli polinsaturi (Tabella 7b, Figura 4b).

Diverse ricerche scientifiche hanno dimostrato un'elevata correlazione tra oli di qualità ed una percentuale di ac. oleico minima del 70 %; relativamente a tale parametro, le cultivar che caratterizzano la piattaforma ampelografia umbra, oltre ad essere generalmente ricche di acido oleico, presentano anche un ottimale rapporto tra acidi grassi monoinsaturi e polinsaturi. Nelle due campagne olearie precedenti si è confermato quanto sopra detto: nell'annata 2013 si sono registrati valori che rientravano perfettamente nei limiti, per l'annata 2014 gli oli definiti *Moraiolo 8*, il *Moraiolo 9* ed il *Frantoio 10* (forniti da aziende non partner ma inseriti al fine di rendere significativo il numero di campioni altrimenti troppo esiguo, dati i problemi relativi all'annata predigente) sono di quasi 2 punti percentuale al di sotto del 73 % per quanto riguarda l'acido oleico e molto vicini al 10 % per quanto riguarda il linoleico.

In entrambe le annate comunque, tutti gli oli analizzati presentavano una composizione acidica del tutto apprezzabile, con percentuali di acido oleico, acido grasso monoinsaturo che caratterizza positivamente dal punto di vista, che non scendevano mai al di sotto del 70 %.

Tale aspetto è fortemente connesso alle varietà locali che da sempre si sono contraddistinte da un'ottimale composizione acidica, sia per la % in acido oleico, che per il rapporto acidi grassi monoinsaturi/polinsaturi.

Per quel che riguarda l'aspetto merceologico, tutti gli oli raccolti non avevano difformità relativamente a quanto riportato sul regolamento.

Tabella 7a. Composizione acidica (%) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014.

Tabella 7b. Composizione acidica (%) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015.

	Campione	Ac. Palmitico	Ac. Palmitoleico	Ac. Eptadecanoico	Ac. Eptadecenoico	Ac. Stearico	Ac. Oleico	Ac. Linoleico	Ac. Linolenico	Ac. Arachico	Ac. Eicosenoico
1	Cv. Frantoio Az. Petesse	16.1 ± 0.8	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.8 ± 0.1	74.2 ± 3.7	6.4 ± 0.3	0.7 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0
2	Cv. Leccino Az. Petesse	14.7 ± 0.3	0.2 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	2.0 ± 1.0	75.9 ± 1.5	6.2 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0
3	Cv. Moraiolo Az. Petesse	15.6 ± 0.8	0.2 ± 0.7	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.0 ± 0.2	75.3 ± 0.2	6.6 ± 0.0	0.7 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.2
4	Cv. Leccino Az. Bio Lottanti- Temperoni	15.3 ± 0.9	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	2.1 ± 0.1	75.5 ± 4.7	5.9 ± 0.4	0.7 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
5	Cv. Frantoio Az. Bio Lottanti- Temperoni	16.1 ± 0.4	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.4 ± 0.7	74.9 ± 1.5	6.5 ± 0.1	0.5 ± 0.3	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.0
6	Cv. Rajo Az. Oleificio Coldiretti	15.7 ± 0.5	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.0 ± 0.3	75.9 ± 1.0	6.1 ± 0.0	0.6 ± 0.3	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.4
7	Cv. San Felice Az. Decimi	12.2 ± 0.0	0.6 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	2.1 ± 0.0	77.4 ± 0.0	6.2 ± 0.1	0.6 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.1
8	Cv. Moraiolo Az. Decimi	12.0 ± 0.1	0.5 ± 0.4	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	2.9 ± 0.0	76.8 ± 0.2	6.5 ± 0.0	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.0	0.3 ± 0.0
9	Cv. Dolce Agogia Az. Coop. Pozzuolese	12.8 ± 0.0	1.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	2.2 ± 0.0	75.7 ± 0.0	6.8 ± 0.0	0.8 ± 0.2	0.4 ± 0.0	0.2 ± 0.1
10	Cv. Frantoio Az. San Romualdo	11.3 ± 0.1	0.5 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	2.0 ± 0.0	79.9 ± 0.1	4.6 ± 0.0	0.8 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.0
11	Cv. Leccino Az. San Romualdo	12.9 ± 0.0	1.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	1.9 ± 0.0	78.7 ± 1.4	4.1 ± 0.1	0.6 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.3 ± 0.0
12	Cv. Leccino Az. Benedetti	12.8 ± 0.3	0.7 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	2.2 ± 0.1	76.9 ± 1	5.9 ± 0.5	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.0
13	Cv. Frantoio Az. Benedetti	12.5 ± 0.1	0.7 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	2.1 ± 0.0	77.7 ± 0.2	5.6 ± 0.0	0.7 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.3 ± 0.0

	Campione	Ac. Palmitico	Ac. Palmitoleico	Ac. Eptadecanoico	Ac. Eptadecenoico	Ac. Stearico	Ac. Oleico	Ac. Linoleico	Ac. Linolenico	Ac. Arachico	Ac. Eicosenoico
1	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agraria San Romualdo	13.7 ± 0.5	0.8 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.7 ± 0.1	74.0 ± 1.9	7.7 ± 0.4	0.9 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.4 ± 0.0
2	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agraria San Romualdo	14.8 ± 1.0	1.5 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.7 ± 0.0	73.2 ± 2.3	7.0 ± 0.1	0.9 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.0
3	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Ag. Torre Burchia	13.6 ± 0.2	1.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.8 ± 0.3	76.0 ± 0.3	5.6 ± 0.2	0.8 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.1
4	<i>Cv. Rajo</i> Az. Maccaglia	14.1 ± 0.5	1.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.0	2.1 ± 0.2	75.0 ± 0.7	6.3 ± 0.2	0.7 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0
5	<i>Cv. Dolce Agogia</i> Az. Frantoio Fabrizi Enzo	14.8 ± 6.4	1.6 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	2.1 ± 0.1	72.9 ± 0.9	7.2 ± 0.4	0.6 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
6	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Benedetti	14.1 ± 1.0	1.1 ± 0.1	0.5 ± 0.0	0.2 ± 0.0	1.7 ± 0.0	74.0 ± 1.6	6.3 ± 0.1	0.9 ± 0.0	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.0
7	<i>Cv. Leccino</i> Az. Benedetti	14.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.1	1.4 ± 0.0	74.6 ± 0.2	6.0 ± 0.2	0.9 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0
8	<i>Cv. Moraiolo 8</i>	15.5 ± 0.1	1.6 ± 0.2	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.4 ± 0.2	71.0 ± 0.3	9.0 ± 0.2	0.8 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
9	<i>Cv. Moraiolo 9</i>	15.6 ± 0.0	1.4 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.5 ± 0.3	71.1 ± 0.1	9.2 ± 0.3	0.8 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0
10	<i>Cv. Frantoio 10</i>	14.5 ± 0.1	1.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.7 ± 0.0	71.5 ± 0.1	9.6 ± 0.0	0.8 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0
11	<i>Cv. Leccino 11</i>	15.9 ± 1.1	2.3 ± 0.2	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.8 ± 0.0	73.5 ± 0.8	5.4 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.7 ± 0.0	0.2 ± 0.0

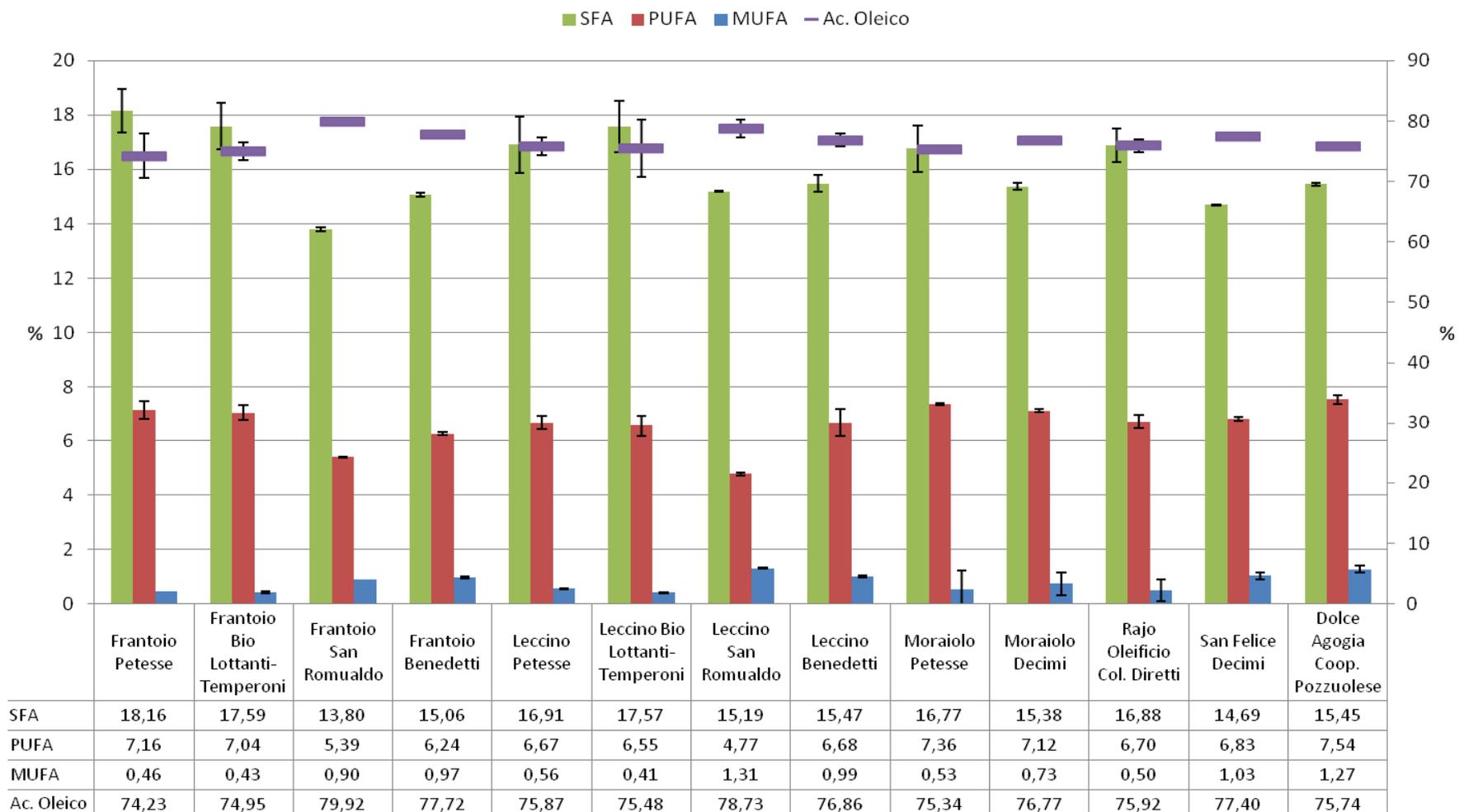


Figura 4a. Composizione acidica (%) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014 espressa come somme degli ac. grassi saturi (SFA), polinsaturi (PUFA), monoinsaturi (MUFA) e percentuale di acido oleico.



Figura 4b. Composizione acidica (%) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015 espressa come somme degli ac. grassi saturi (SFA), polinsaturi (PUFA), monoinsaturi (MUFA) e percentuale di acido oleico.

4.4 Composizione fenolica

Come già descritto nella parte introduttiva, la composizione fenolica dell'olio extravergine di oliva è esclusiva di questo prodotto vegetale: i secoiridoidi che si ritrovano sul frutto, infatti, e in una percentuale variabile in funzione di diversi fattori agronomici e tecnologici, anche nel relativo olio, non sono riscontrabili in altri oli vegetali o grassi animali. La loro attività antiossidante e le loro importanti proprietà salutistiche e sensoriali, fanno di tali composti un punto di forza dell'olio extravergine di oliva. Diverse ricerche hanno, dimostrato in particolare, che la varietà è il primo aspetto che influenza la composizione quali/quantitativa di tali sostanze nel frutto e si è messo in evidenza che molte delle cultivar diffuse in Umbria, soprattutto *Moraiolo* e *Frantoio* si contraddistinguono per il loro importante patrimonio fenolico.

Per ottenere una migliore indicazione delle proprietà degli oli inseriti in questo progetto, si è effettuato uno screening puntuale delle diverse frazioni fenoliche attraverso metodo di analisi per HPLC.

Un riscontro di quanto sopra detto circa la ricchezza in tali sostanze da parte delle cultivar tipiche umbre si è osservato soprattutto nell'annata 2013/2014

Come è possibile osservare in Tabella 8a, eccezion fatta per gli oli appartenenti alla Cv *Dolce Agogia*, nota per le sue caratteristiche di "dolcezza" al palato (da correlare ad un limitato contenuto in sostanze fenoliche), tutti gli altri campioni presentavano un patrimonio fenolico piuttosto importante con valori mai al di sotto dei 300 mg/kg. Spiccano tra i più ricchi in secoiridoidi, i campioni di Cv. *Moraiolo*, e quasi tutti quelli appartenenti alla Cv. *Frantoio*, confermando questa prerogativa genetica, come sopra accennato.

Da evidenziare gli elevati contenuti fenolici delle cultivar ancora più strettamente legate al territorio umbro, come la *San Felice* e la *Rajo* dove si osservano valori del tutto paragonabili a quelli della Cv. *Moraiolo*, olio, quest'ultimo notoriamente caratterizzato da elevato patrimonio fenolico.

Così come per tale varietà, anche negli oli *Rajo* e *San Felice*, le frazioni fenoliche più rappresentate, erano il 3,4 DHPEA-EDA ed il 3,4 DHPEA-EA, la cui presenza del doppio ossidrile conferisce maggiori attività antiossidanti in generale, ed importanti proprietà salutistiche.

I dati riscontrati durante la campagna olearia 2014/2015 possono essere considerati perfettamente in linea con quanto evidenziato in diverse annate per oli provenienti dalle stesse Cvs., soprattutto per quel che riguarda *Frantoio* e *Moraiolo*, ma non con quanto osservata poi, nell'annata successiva. Le avverse condizioni ambientali che hanno colpito le stagioni primavera e estate durante l'anno 2014

hanno pregiudicato fortemente la qualità delle olive e del relativo olio provenienti dal territorio umbro.

Su alcuni oli, come il *Leccino* San Romualdo, il *Frantoio* Torre Burchia e il *Frantoio* Benedetti, si riscontrava un contenuto quasi nullo in fenoli, dato questo, che rispecchiava in pieno in valori relativi ai parametri merceologici.

Solo in tre oli, ovvero *Frantoio* San Romualdo, *Rajo* Maccaglia e *Dolce Agogia* Fabrizi, superavano i valori i 400 mg/Kg, mentre i restanti campioni non possedevano più di 200 mg/Kg. Per questi ultimi, il valore risultava essere ancora meno confortanti se si pensa all'ormai noto claim dell'EFSA relativamente alle proprietà anticolesterolemiche dell'idrossitirosolo e dei ai suoi derivati, indicazione salutistica sfruttabile solo se il prodotto contiene indicativamente almeno 300 mg/kg olio.

Le motivazioni che possono giustificare il ridotto contenuto delle sostanze fenoliche degli oli prodotti nell'annata 2014/2015 sono almeno due:

- le precarie condizioni sanitarie delle olive che pervenivano ai frantoi, dato l'attacco massiccio della mosca delle olive registrato, che erano causa, non solo delle alterazioni dei parametri merceologici, acidità libera in primis, ma anche di una precoce degradazione delle strutture fenoliche.
- Le abbondanti piogge, del periodo primaverile - estivo, che hanno portato ad una ridotta produzione delle stesse sostanze, durante la maturazione del frutto, a conferma di quanto osservato in decenni di lavori scientifici a riguardo, dove si osservava che in condizioni di stress idrico, al contrario, la pianta era indotto a produrre maggiori sostanze fenoliche.

Tabella 8a. Composizione fenolica (mg/kg) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014.

	Campione	3,4-DHPEA	3-4 DHPEA-EDA	3,4-DHPEA-EA	p-HPEA	p-HPEA-EDA	(+)-1-Acetossipinoresinolo	(+) Pinoresinolo	Polifenoli totali
1	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. Petesse	4.1 ± 0.1	382.2 ± 8.1	130.9 ± 6.3	5.5 ± 0.1	40.2 ± 1.1	17.0 ± 0.1	16.6 ± 1.1	596.6 ± 10.4
2	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. Petesse	3.3 ± 0.3	303.8 ± 9.1	141.3 ± 4.8	4.8 ± 0.2	19.5 ± 0.6	9.8 ± 0.0	18.3 ± 0.5	500.8 ± 10.3
3	<i>Cv. Moraiolo</i> Az. Agric. Petesse	6.7 ± 0.1	539.2 ± 13.1	229.0 ± 7.5	7.2 ± 0.3	58.7 ± 1.9	14.2 ± 0.1	18.6 ± 3.5	873.5 ± 15.6
4	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. Bio Lottanti-Temperoni	4.9 ± 0.2	273.1 ± 12.3	137.1 ± 4.8	8.3 ± 0.2	38.5 ± 1.0	15.9 ± 0.0	20.5 ± 0.1	498.3 ± 13.2
5	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. Bio Lottanti-Temperoni	3.7 ± 0.1	281.9 ± 10.6	127.3 ± 4.4	4.9 ± 0.2	72.3 ± 2.9	32.2 ± 0.0	21.7 ± 0.1	544.0 ± 11.8
6	<i>Cv. Rajo</i> Az. Agric. Oleificio Coldiretti	17.2 ± 1.1	413.4 ± 11.0	160.7 ± 5.1	10.2 ± 1.1	57.1 ± 2.2	19.1 ± 0.0	27.2 ± 0.4	704.9 ± 12.4
7	<i>Cv. San Felice</i> Az. Agric. Decimi	6.7 ± 0.0	258.7 ± 12.7	307.6 ± 15.2	5.9 ± 0.1	45.0 ± 0.6	16.4 ± 0.0	14.6 ± 0.9	654.8 ± 19.8
8	<i>Cv. Moraiolo</i> Az. Agric. Decimi	6.1 ± 0.3	323.2 ± 7.9	302.3 ± 10.2	3.9 ± 0.0	51.4 ± 2.1	16.5 ± 0.0	19.5 ± 0.1	722.8 ± 13.1
9	<i>Cv. Dolce Agogia</i> Az. Agric. Coop. Pozzuolese	1.9 ± 0.1	116.4 ± 5.6	48.2 ± 2.5	11.4 ± 0.4	43.1 ± 0.9	13.1 ± 0.0	21.2 ± 0.2	255.2 ± 6.2
10	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. San Romualdo	2.0 ± 0.0	147.0 ± 4.9	87.6 ± 5.5	3.0 ± 0.0	27.2 ± 1.1	18.7 ± 0.0	14.2 ± 0.3	300.0 ± 7.5
11	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. San Romualdo	1.8 ± 0.2	178.0 ± 3.8	60.2 ± 0.2	8.2 ± 0.3	40.3 ± 2.0	13.6 ± 0.0	24.6 ± 0.0	326.6 ± 4.3
12	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. Benedetti	2.4 ± 0.1	287.9 ± 6.8	159.4 ± 3.2	4.1 ± 0.2	58.4 ± 0.9	13.5 ± 0.0	23.8 ± 0.3	549.5 ± 7.6
13	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. Benedetti	4.3 ± 0.1	369.6 ± 8.5	322.6 ± 2.1	4.1 ± 0.1	96.6 ± 3.0	19.3 ± 0.0	20.7 ± 0.1	837.3 ± 9.3

Tabella 8b. Composizione fenolica (mg/kg) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015.

	Campione	3,4-DHPEA	3,4-DHPEA-EDA	3,4-DHPEA-EA	p-HPEA	p-HPEA-EDA	(+)-1-Acetossipinoresinolo	(+)-Pinoresinolo	Polifenoli totali
1	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. San Romualdo	1.8 ± 0.1	160.0 ± 5.2	68.1 ± 3.9	11.5 ± 1.0	103.4 ± 2.2	88.2 ± 0.5	23.2 ± 1.5	456 ± 8.76
2	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. San Romualdo	1.0 ± 0.0	9.2 ± 0.2	12.6 ± 0.1	5.4 ± 0.3	7.5 ± 0.2	3.4 ± 0.0	7.6 ± 0.1	46.8 ± 0.47
3	<i>Cv. Frantoio A.</i> Az. Agric. Torre Burchia	0.1 ± 0.0	2.9 ± 0.1	6.6 ± 0.1	1.8 0 ± 0.0	6.0 ± 0.1	5.7 ± 0.0	3.6 ± 0.0	26.7 ± 0.19
4	<i>Cv. Rajo</i> Az. Agric. Maccaglia	2.3 ± 0	228.4 ± 1	79.8 ± 0	7.2 ± 0	51.9 ± 0	4.0 ± 0	23.8 ± 0	407 ± 1.14
5	<i>Cv. Dolce Agogia</i> Az. Agric. Fabrizi Enzo	3.1 ± 0	238.7 ± 3	102.2 ± 1	4.6 ± 0	86.1 ± 1	22.3 ± 0	12.0 ± 0	473 ± 4.94
6	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. De Benedetti	0.0 ± 0	8.5 ± 0	0.0 ± 0	4.6 ± 0	6.1 ± 1	10.4 ± 1	4.2 ± 0	33.8 ± 1.26
7	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. De Benedetti	0.4 ± 0.1	74.9 ± 1.2	6.9 ± 3.6	2.5 ± 0.1	15.8 ± 0.1	6.9 ± 0.1	4.9 ± 0.0	112 ± 3.98
8	<i>Cv. Moraiolo n. 8</i> (Az. Agric. non specificata)	0.4 ± 0	165.3 ± 2	26.3 ± 1	1.1 ± 0	9.1 ± 0	21.0 ± 0	10.7 ± 0	234 ± 3.31
9	<i>Cv. Moraiolo n. 9</i> (Az. Agric. non specificata)	0.6 ± 0.0	210.9 ± 3.3	29.5 ± 0.5	1.2 ± 0.0	12.6 ± 0.1	21.4 ± 0.1	11.1 ± 0.0	287 ± 4.64
10	<i>Cv. Frantoio n. 10</i> (Az. Agric non specificata)	1.14 ± 0.07	80.7 ± 0.93	54.5 ± 0.95	6 ± 0.4	35.8 ± 0.3	52.9 ± 0.03	7.92 ± 7.41	244 ± 7.6
11	<i>Cv. Leccino n. 11</i> (Az. Agric. non specificata)	0.81 ± 0.01	152 ± 0.08	47.3 ± 0.4	3 ± 0.0	51.3 ± 0.03	23.7 ± 0	8.88 ± 0.11	290 ± 0.47

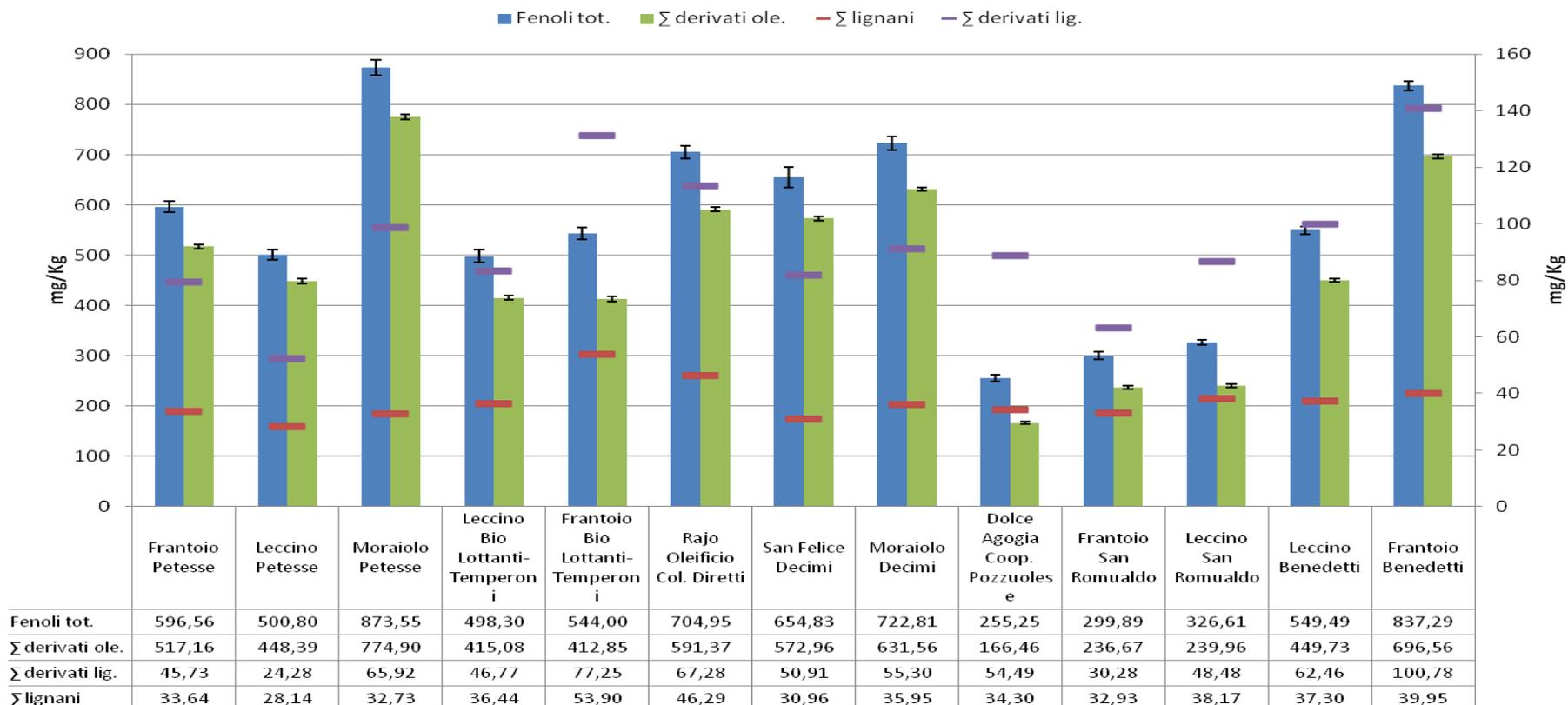
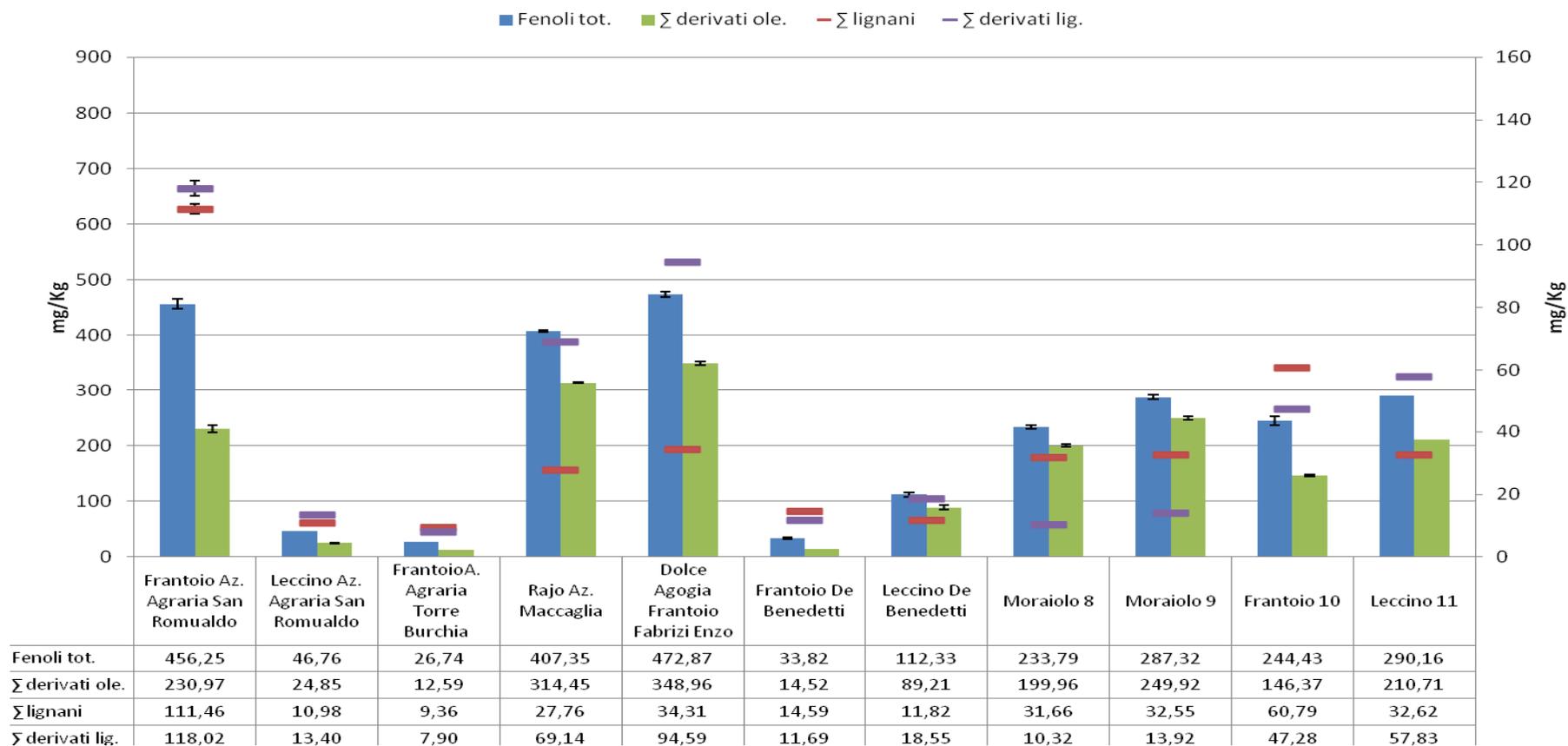


Figura 5a. Composizione fenolica (mg/Kg) degli oli extravergini di oliva prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014, espressa come somme di: derivati dell'oleuropeina (Σ derivati ole.: 3,4-DHPEA + 3,4 DHPEA-EA e 3,4-DHPEA-EDA), derivati del ligustroside (Σ derivati lig.: *p*-HPEA + *p*-HPEA-EDA), lignani (Σ lignani: acetossipinoresinolo + pinoresinolo) e di tutti i composti fenolici (Fenoli tot.).



Gra

Figura 5b. Composizione fenolica (mg/Kg) degli oli extravergini di oliva prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014, espressa come somme di: derivati dell'oleuropeina (Σ derivati ole.: 3,4-DHPEA + £,4 DHPEA-EA e 3,4-DHPEA-EDA), derivati del ligustroside (Σ derivati lig.: p-HPEA + p-HPEA-EDA), lignani (Σ lignani: acetossipinoresinolo + pinoresinolo) e di tutti i composti fenolici (Fenoli tot.).

4.5 α Tocoferolo e β carotene.

Altre componenti antiossidanti dell'olio extravergine di oliva, presenti in numerosissime altre fonti vegetali, sono i tocoferoli ed i carotenoidi. Nell'olio extravergine di oliva in particolare, ritroviamo α tocoferolo e β carotene. Mentre quest'ultimo può essere considerato un antiossidante di secondaria importanza nell'olio extravergine di oliva, in quanto le concentrazioni in esso presenti, come è possibile rilevare da grafici e tabelle sottostanti, sono molto limitate, i livelli di alfa tocoferolo, possono essere molto importanti. Indagini passate relative ad un set di circa 900 campioni, ha rilevato che il contenuto in alfa-tocoferolo in un olio può variare da 160 a 500 mg/kg con una media che si aggira intorno ai 300. Così come detto per i polifenoli, anche il contenuto di questo antiossidante lipofilo infatti, dipende molto da fattori genetici, agronomici e tecnologici, ma anche per esso l'effetto cultivar è il predominante. Questo fattore è possibile osservarlo in entrambe le stagioni monitorate: al contrario di quanto commentato per la composizione fenolica ed acidica, nonché dei parametri merceologici, il contenuto in tocoferoli ha marginalmente risentito dell'effetto annata, mentre si è potuta osservare una ampia variabilità in funzione della varietà di appartenenza. In realtà, è doveroso premettere che da sempre le cultivar più diffuse in Umbria non abbondano in tocoferoli ed i dati raccolti in due anni di analisi, confermano questo aspetto, mantenendo livelli ben al di sotto della media nazionale e raggiungendo raramente valori superiori ai 150 mg/kg (Tabelle 9a e 9b, Figure 6a e 6b), anche per quelle varietà come il *Frantoio* e il *Leccino*, la cui coltivazione si estende anche ad altre regioni del centro-nord Italia e dove si ottengono oli con maggiori livelli di tale sostanza. Gli oli extravergini di oliva umbri, pertanto, confermavano uno scarso contenuto in alfa-tocoferolo, fattore questo che potrebbe incidere sulla qualità finale del prodotto, date le proprietà antiossidanti e salutistiche che si riconoscono anche a tale sostanza. A tale riguardo, si sottolinea come in più ricerche si è osservato che un buon patrimonio in sostanze fenoliche sembra avere un certo effetto “*shlef-life*” non solo prevenendo fenomeni ossidativi a carico degli acidi grassi ma anche degradativi agli stessi tocoferoli, agendo da “scudo” anche nei confronti dei fenomeni degradativi a loro carico. Una loro maggiore concentrazione sarebbe in ogni caso auspicabile e questo potrebbe essere possibile, inserendo ad esempio, cultivar nella piattaforma ampelografica umbra, caratterizzate da una maggiore concentrazione in tocoferoli.

Tabella 9a. Composizione in α -tocoferolo e β -carotene (mg/kg) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014.

	Campione	α-Tocoferolo	β-Carotene
1	<i>Cv. Frantoio Az. Agric. Petesse</i>	98.6 \pm 1.6	2.2 \pm 0.0
2	<i>Cv. Leccino Az. Agric. Petesse</i>	154.1 \pm 3.0	2.0 \pm 0.1
3	<i>Cv. Moraiolo Az. Agric. Petesse</i>	89.8 \pm 1.7	1.8 \pm 0.0
4	<i>Cv. Leccino Az. Agric. Bio Lottanti-Temperoni</i>	136.2 \pm 1.2	2.1 \pm 0.2
5	<i>Cv. Frantoio Az. Agric. Bio Lottanti-Temperoni</i>	120.1 \pm 0.9	5.5 \pm 0.1
6	<i>Cv. Rajo Az. Agric. Oleificio Coldiretti</i>	103.0 \pm 0.9	2.0 \pm 0.0
7	<i>Cv. San Felice Az. Agric. Decimi</i>	89.0 \pm 0.7	0.8 \pm 0.0
8	<i>Cv. Moraiolo Az. Agric. Decimi</i>	105.9 \pm 1.1	2.0 \pm 0.1
9	<i>Cv. Dolce Agogia Az. Agric. Coop. Pozzuolese</i>	110.3 \pm 0.6	1.3 \pm 0.1
10	<i>Cv. Frantoio Az. Agric. San Romualdo</i>	118.7 \pm 2.1	1.3 \pm 0.0
11	<i>Cv. Leccino Az. Agric. San Romualdo</i>	144.5 \pm 0.3	4.6 \pm 0.2
12	<i>Cv. Leccino Az. Agric. Benedetti</i>	154.1 \pm 0.4	3.0 \pm 0.0
13	<i>Cv. Frantoio Az. Agric. Benedetti</i>	109.7 \pm 1.5	4.1 \pm 0.0

Tabella 9b. Composizione in α -tocoferolo e β -carotene (mg/kg) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015.

	Campione	α -Tocoferolo	β -Carotene
1	Cv. Frantoio Az. Agric. San Romualdo	118.3 \pm 0.6	5.0 \pm 0.1
2	Cv. Leccino Az. Agric San Romualdo	144.5 \pm 0.3	2.1 \pm 0.0
3	Cv. Frantoio Az. Agric. Torre Burchia	104.9 \pm 0.6	5.8 \pm 0.0
4	Cv. Rajo Az. Agric Maccaglia	92.0 \pm 0.8	2.5 \pm 0.0
5	Cv. Dolce Agogia Az. Agric. Frantoio Fabrizi Enzo	164.6 \pm 3.8	1.7 \pm 0.1
6	Cv. Frantoio Az. Agric. Benedetti	115.3 \pm 0.3	4.7 \pm 0.0
7	Cv. Leccino Az. Agric. Benedetti	201.6 \pm 3.3	3.2 \pm 0.1
8	Cv. Moraiolo Campione n. 8 (Az. Agric. non specificata)	105.9 \pm 1.1	2.1 \pm 0.0
9	Cv. Moraiolo Campione n. 9 (Az. Agric. non specificata)	113.3 \pm 1.4	1.9 \pm 0.1
10	Cv. Frantoio Campione n. 10 (Az. Agric. non specificata)	117.5 \pm 0.2	2.6 \pm 0.0
11	Cv. Leccino Campione n. 11 (Az. Agric. non specificata)	118.4 \pm 0.5	3.7 \pm 0.0

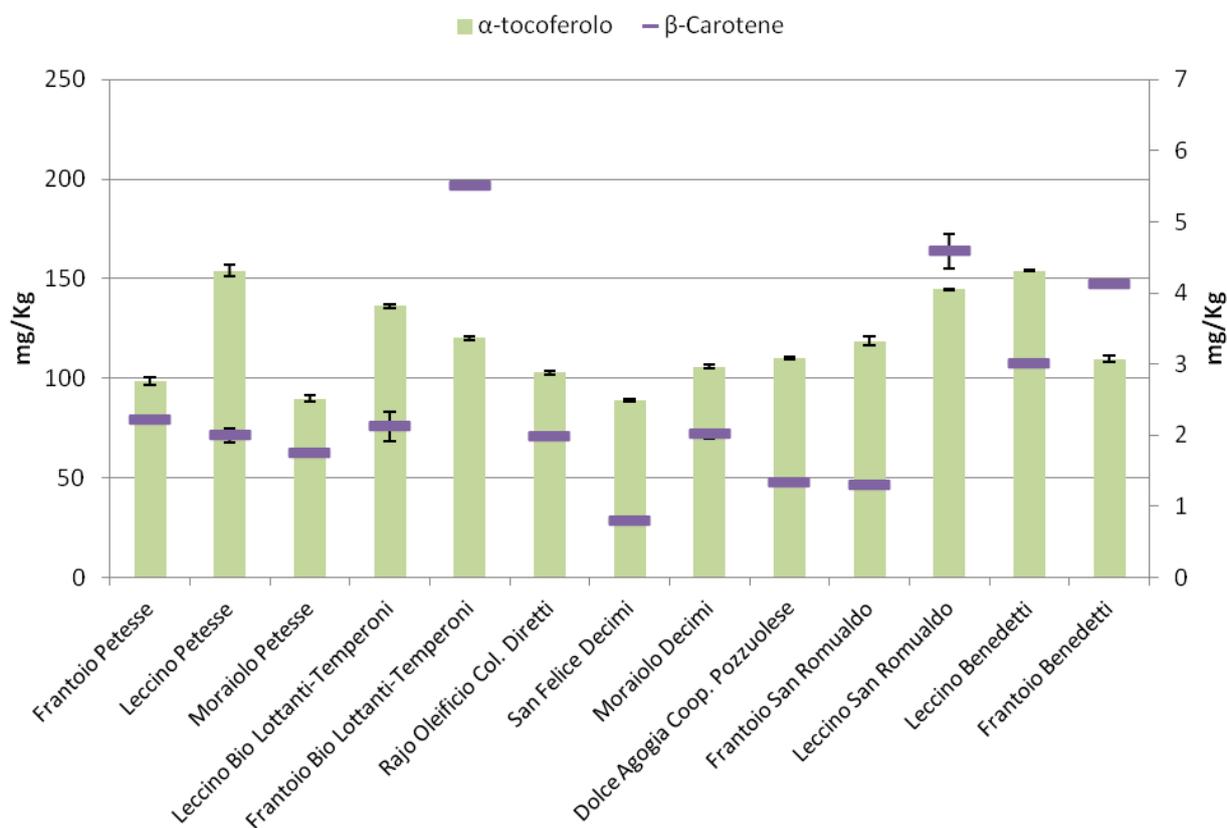


Figura 6a. Composizione in α -tocoferolo (asse di sinistra) e β -carotene (asse di destra) (mg/kg) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014.

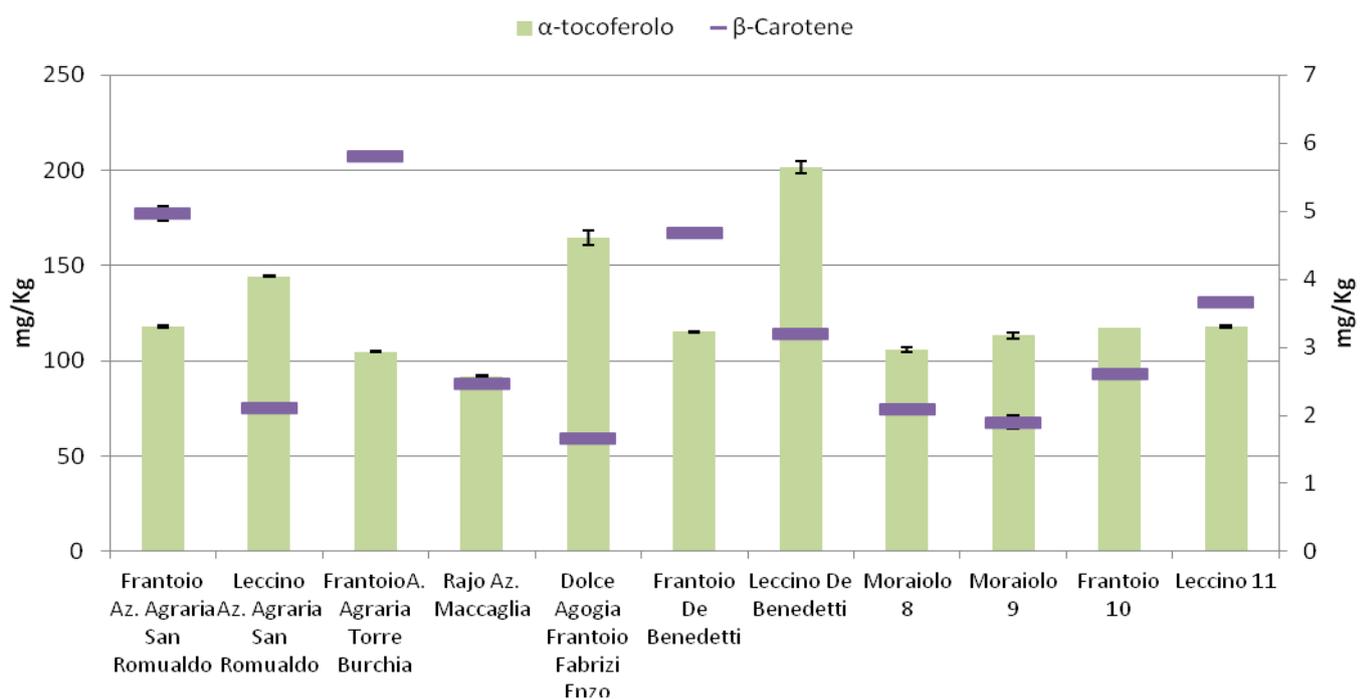


Figura 6b. Composizione in α -tocoferolo (asse di sinistra) e β -carotene (asse di destra) (mg/kg) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015.

4.6 Composti volatili

La qualità sensoriale di un olio extravergine di oliva è strettamente connessa ai suoi contenuti in sostanze fenoliche, che ne determinano il livello di amaro e piccante, e in sostanze volatili, che caratterizzano lo spazio di testa del prodotto e sono responsabili di sensazioni olfattive positive (aromi, *flavour*) ma anche di quelle negative (difetti, *off-flavour*).

A determinare composizione quali-quantitativa dello spazio di testa di un olio extravergine di oliva sono vari processi enzimatici le cui attività sono dipendenti dalla cultivar di appartenenza, dalle peculiari condizioni pedologiche, agronomiche e tecnologiche, ma anche per tali sostanze i piacevoli aromi di questo prodotto sono principalmente da correlare alla varietà di olivo e secondariamente, dalla zona geografica di coltivazione.

Le sostanze volatili che si ritiene essere responsabili delle tipiche sensazioni di “fruttato”, “erbaceo”, “floreale”, in particolare, che caratterizzano gli oli extravergini “umbri” sono principalmente aldeidi, esteri ed in minor misura, alcoli, e chetoni a 5 e 6 atomi di carbonio. Per tale motivo la nostra ricerca si è concentrata su tali composti di cui si riportano i dati nelle Tabelle 10a e 10b e nelle Figure 7a e 7b.

Relativamente ai campioni in nostro possesso, analizzati tramite gas cromatografia e spettrometria di massa con campionamento dello spazio di testa per mezzo di microestrazione in fase solida, i risultati delle due annate hanno confermato il gap qualitativo già osservato con le analisi commentate sopra, tra gli oli appartenenti alla campagna olearia 2013/2014 e quelli della campagna 2014/2015. Il profilo aromatico degli oli della prima campagna, in particolare, molto disomogeneo, sembra avvalorare la tesi che la presenza di tali sostanze è regolata da uno specifico patrimonio genetico del frutto.

In generale, essi si caratterizzavano per un buon contenuto in aldeidi (notoriamente correlate alle note di “erbaceo”) ed in alcuni casi, come per gli dell’azienda Decimi appare tenti alle Cvs. *Moraiolo* e *San Felice*, ad un elevato contenuto di esteri (responsabili delle peculiari e rare note “floreali”).

Per gli oli dell’annata 2014, le cui caratteristiche merceologiche/chimiche risultavano essere state sfavorite dalle condizioni climatiche e dall’attacco della mosca, assistiamo, contrariamente a quanto era possibile prevedere, ad una sorta di enfaticizzazione delle proprietà aromatiche. Naturalmente questo aspetto positivo non è certo conseguenza dell’attacco della mosca ma da una prolungata ed abbondante irrigazione degli oliveti. E’ ormai noto, infatti che mentre l’attacco di insetti come la mosca dell’olivo e/o l’eccessiva umidità che ristagna sulle drupe sono causa di fermentazioni

microbiche anomale responsabili di *off-flavour* come “avvinato”, “verme”, “riscaldo”, “muffa”, abbondanti piogge durante la maturazione del frutto che verrà lavorato sano non sono un fattore negativo per la carica aromatica del futuro olio; alcune ricerche hanno dimostrato, infatti, che le attività enzimatiche della via della lipossigenasi, prima responsabile delle note piacevoli dell’olio extravergine di oliva, beneficiano di un maggior apporto di acqua alla pianta.

Dai dati ottenuti in entrambe le annate, si è confermato comunque, un maggior contenuto in sostanze volatili in generale, per gli oli della Cv. *Frantoio* e Cv *Moraiolo* varietà che notoriamente si contraddistinguono per significativi attributi di “fruttato fresco” “erbaceo” e “floreale”. I minori contenuti, soprattutto in esteri, in entrambe le annate, venivano riscontrate negli oli di Cv. *Leccino*.

Tabella 10a. Composizione aromatica ($\mu\text{g}/\text{kg}$) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014.

	Campione	1-Penten-3-olo	1-Pentanololo	<i>trans</i> -2-Penten-1-olo	1-Esanolo	<i>cis</i> -3-Esen-1-olo	<i>trans</i> -2-Esen-1-olo	Esil acetato	<i>cis</i> -3-Esenil acetato	Pentanale	Esanale	<i>trans</i> -2-Pentanale	<i>trans</i> -2-Esenale	<i>trans,trans</i> -2,4-Esadienale	<i>trans,trans</i> -2,4-Esadienale	3-Pentanone	1-Penten-3-one
1	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. Petesse	763 \pm 1	62 \pm 0	129 \pm 1	10835 \pm 346	3255 \pm 27	17320 \pm 410	157 \pm 14	391 \pm 14	0 \pm 0	1802 \pm 6	151 \pm 1	114300 \pm 1838	1420 \pm 9	992 \pm 12	1195 \pm 1	386 \pm 3
2	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. Petesse	242 \pm 21	0 \pm 0	0 \pm 0	4708 \pm 88	1067 \pm 20	5766 \pm 137	450 \pm 22	1017 \pm 28	0 \pm 0	317 \pm 13	29 \pm 2	22002 \pm 39	203 \pm 38	162 \pm 14	197 \pm 10	51 \pm 0
3	<i>Cv. Moraiolo</i> Az. Agric. Petesse	630 \pm 7	71 \pm 1	73 \pm 1	10384 \pm 250	2677 \pm 52	12179 \pm 183	407 \pm 19	1194 \pm 49	104 \pm 5	663 \pm 4	80 \pm 0	38976 \pm 1517	377 \pm 23	288 \pm 38	922 \pm 5	117 \pm 2
4	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. Bio Lottanti-Temperoni	951 \pm 0	0 \pm 0	163 \pm 1	715 \pm 18	768 \pm 66	1506 \pm 2	51 \pm 2	231 \pm 12	109 \pm 8	685 \pm 0	229 \pm 3	99440 \pm 283	1245 \pm 93	896 \pm 79	157 \pm 2	1373 \pm 4
5	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. Bio Lottanti-Temperoni	1509 \pm 47	0 \pm 0	212 \pm 6	1694 \pm 21	2929 \pm 35	4005 \pm 16	61 \pm 4	337 \pm 28	104 \pm 5	1125 \pm 2	342 \pm 1	144650 \pm 2192	2093 \pm 18	1280 \pm 12	379 \pm 1	1752 \pm 10
6	<i>Cv. Rajo</i> Az. Agric. Oleificio Coldiretti	449 \pm 8	22 \pm 2	64 \pm 1	2456 \pm 3	902 \pm 8	4662 \pm 43	382 \pm 70	699 \pm 87	66 \pm 5	916 \pm 20	164 \pm 1	111323 \pm 442	1396 \pm 20	934 \pm 25	466 \pm 1	732 \pm 1
7	<i>Cv. San Felice</i> Az. Agric. Decimi	1027 \pm 20	0 \pm 0	132 \pm 1	3225 \pm 42	2453 \pm 1	1668 \pm 28	892 \pm 47	1974 \pm 102	63 \pm 2	1566 \pm 1	209 \pm 2	122450 \pm 1202	1561 \pm 18	1021 \pm 6	185 \pm 8	1710 \pm 8
8	<i>Cv. Moraiolo</i> Az. Agric. Decimi	1194 \pm 91	0 \pm 0	179 \pm 1	1137 \pm 27	3944 \pm 1	382 \pm 78	303 \pm 6	4175 \pm 171	50 \pm 2	713 \pm 1	236 \pm 1	60500 \pm 2333	3435 \pm 129	1572 \pm 40	170 \pm 2	1765 \pm 33
9	<i>Cv. Dolce</i> <i>Agogia</i> Az. Agric. Coop. Pozzuolese	467 \pm 16	123 \pm 2	80 \pm 0	7911 \pm 54	1208 \pm 15	15350 \pm 17	180 \pm 1	201 \pm 11	0 \pm 0	712 \pm 6	102 \pm 1	54073 \pm 1442	591 \pm 33	498 \pm 33	1214 \pm 2	47 \pm 2
10	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. San Romualdo	726 \pm 6	224 \pm 4	64 \pm 1	13255 \pm 247	2541 \pm 11	17005 \pm 233	64 \pm 11	182 \pm 9	90 \pm 4	291 \pm 6	100 \pm 0	39495 \pm 7	386 \pm 3	328 \pm 4	2022 \pm 12	49 \pm 1
11	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. San Romualdo	980 \pm 21	34 \pm 1	114 \pm 0	3029 \pm 29	1380 \pm 4	6242 \pm 23	196 \pm 0	641 \pm 13	129 \pm 1	1348 \pm 56	305 \pm 6	115500 \pm 4667	1626 \pm 174	1014 \pm 101	452 \pm 6	1035 \pm 32
12	<i>Cv. Leccino</i> Az. Agric. Benedetti	1077 \pm 4	36 \pm 0	130 \pm 1	4039 \pm 3	1389 \pm 38	6436 \pm 35	112 \pm 2	286 \pm 4	214 \pm 3	1320 \pm 1	216 \pm 2	118400 \pm 1556	1418 \pm 38	970 \pm 26	482 \pm 8	895 \pm 8
13	<i>Cv. Frantoio</i> Az. Agric. Benedetti	673 \pm 5	0 \pm 0	87 \pm 1	3023 \pm 130	1647 \pm 9	3414 \pm 280	124 \pm 7	387 \pm 13	199 \pm 6	671 \pm 8	144 \pm 0	113750 \pm 1768	1604 \pm 28	998 \pm 39	307 \pm 6	656 \pm 11

Tabella 10b. Composizione aromatica ($\mu\text{g}/\text{kg}$) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015.

	Campione	1-Penten-3-olo	1-Pentanololo	trans-2-Penten-1-olo	1-Esanolo	cis-3-Esen-1-olo	trans-2-Esen-1-olo	Esil acetato	cis-3-Esenil acetato	Pentanale	Esanale	trans-2-Pentanale	trans-2-Esenale	trans,trans-2,4-Esadienale	trans,trans-2,4-Esadienale	3-Pentanone	1-Penten-3-one
1	<i>Cv. Frantoio Az. Agric. San Romualdo</i>	1200 \pm 24	194 \pm 4	1107 \pm 1	20000 \pm 0	3787 \pm 82	30345 \pm 728	94 \pm 3	506 \pm 25	75 \pm 3	796 \pm 8	67 \pm 4	68510 \pm 1004	1092 \pm 48	683 \pm 52	1802 \pm 76	398 \pm 31
2	<i>Cv. Leccino Az. Agric. San Romualdo</i>	558 \pm 27	42 \pm 1	345 \pm 0	8365 \pm 367	337 \pm 11	23770 \pm 283	0 \pm 0	31 \pm 0	0 \pm 0	14360 \pm 13	52 \pm 3	30230 \pm 255	455 \pm 42	350 \pm 28	1003 \pm 1	131 \pm 12
3	<i>Cv. Frantoio Az. Agric. Torre Burchia</i>	890 \pm 12	49 \pm 3	726 \pm 15	9042 \pm 208	472 \pm 11	30000 \pm 0	820 \pm 2	1056 \pm 3	100 \pm 3	7777 \pm 93	110 \pm 1	108934 \pm 1616	995 \pm 12	698 \pm 2	697 \pm 3	454 \pm 20
4	<i>Cv. Rajo Az. Agric. Maccaglia</i>	869 \pm 14	70 \pm 1	654 \pm 7	6629 \pm 28	4113 \pm 78	9079 \pm 64	145 \pm 1	482 \pm 9	58 \pm 1	397 \pm 6	56 \pm 0	22955 \pm 573	890 \pm 15	547 \pm 11	849 \pm 17	342 \pm 25
5	<i>Cv. Dolce Agogia Az. Agric. Frantoio Fabrizi Enzo</i>	666 \pm 4	89 \pm 1	724 \pm 1	13535 \pm 78	437 \pm 39	4791 \pm 156	471 \pm 4	1133 \pm 6	31 \pm 1	318 \pm 6	149 \pm 0	69980 \pm 141	785 \pm 10	515 \pm 11	735 \pm 2	1291 \pm 24
6	<i>Cv. Frantoio Az. Agric. Benedetti</i>	### \pm 17	101 \pm 1	402 \pm 1	20000 \pm 0	819 \pm 12	30000 \pm 0	1516 \pm 16	1769 \pm 30	0 \pm 0	3000 \pm 0	88 \pm 3	96510 \pm 4214	802 \pm 98	552 \pm 80	2875 \pm 41	221 \pm 13
7	<i>Cv. Leccino Az. Agric. Benedetti</i>	960 \pm 12	85 \pm 1	552 \pm 4	20000 \pm 0	1305 \pm 16	30000 \pm 0	129 \pm 15	50 \pm 4	0 \pm 0	2719 \pm 36	53 \pm 0	48315 \pm 601	463 \pm 47	397 \pm 19	1922 \pm 11	0 \pm 0
8	<i>Cv. Moraiolo Campione n. 8 (Az. Agric. non specificata)</i>	771 \pm 1	36 \pm 0	545 \pm 16	5425 \pm 314	2884 \pm 30	2392 \pm 14	361 \pm 8	2227 \pm 6	0 \pm 0	769 \pm 21	126 \pm 4	44825 \pm 672	1837 \pm 6	1048 \pm 17	370 \pm 1	882 \pm 10
9	<i>Cv. Moraiolo Campione n. 9 (Az. Agric. non specificata)</i>	837 \pm 23	0 \pm 0	538 \pm 29	2175 \pm 16	1382 \pm 1	1210 \pm 44	357 \pm 15	2139 \pm 33	0 \pm 0	776 \pm 28	143 \pm 8	56590 \pm 1598	1599 \pm 182	920 \pm 124	207 \pm 8	1064 \pm 31
10	<i>Cv. Frantoio Campione n. 10 (Az. Agric. non specificata)</i>	682 \pm 27	52 \pm 3	591 \pm 8	18660 \pm 99	542 \pm 3	30750 \pm 240	1544 \pm 1	2143 \pm 68	0 \pm 0	1990 \pm 8	110 \pm 4	105500 \pm 79830	965 \pm 21	672 \pm 17	1421 \pm 7	516 \pm 6
11	<i>Cv. Leccino Campione n. 11 (Az. Agric. non specificata)</i>	350 \pm 1	0 \pm 0	353 \pm 6	1669 \pm 55	179 \pm 4	2788 \pm 103	364 \pm 16	339 \pm 23	0 \pm 0	831 \pm 14	145 \pm 1	79830 \pm 834	782 \pm 18	498 \pm 8	199 \pm 5	891 \pm 18

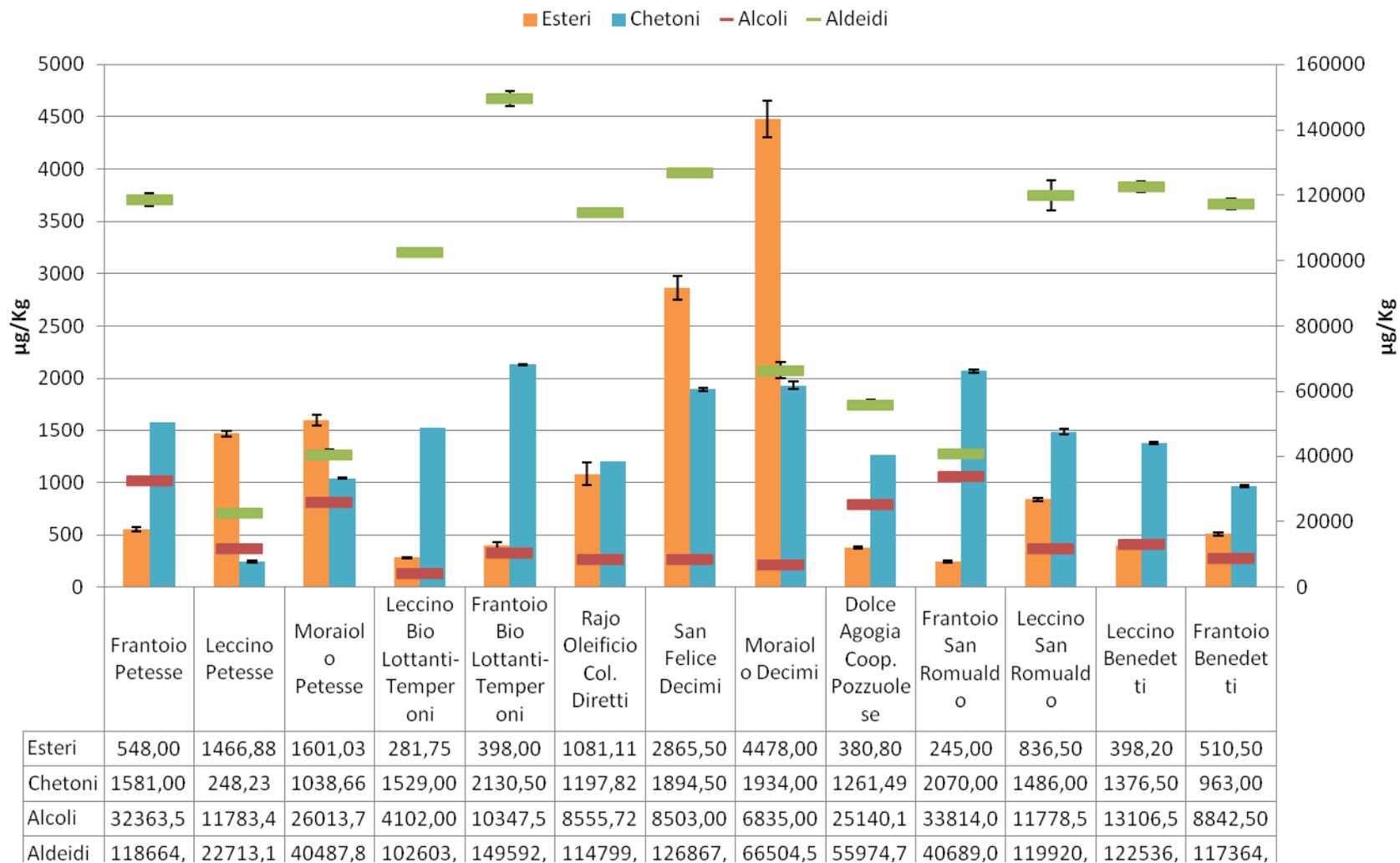


Figura 7a. Composizione aromatica ($\mu\text{g}/\text{kg}$) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2013/2014, espressa come somma delle aldeidi (asse di destra), degli alcoli (asse di destra), degli esteri (asse di sinistra) e dei chetoni (asse di sinistra).

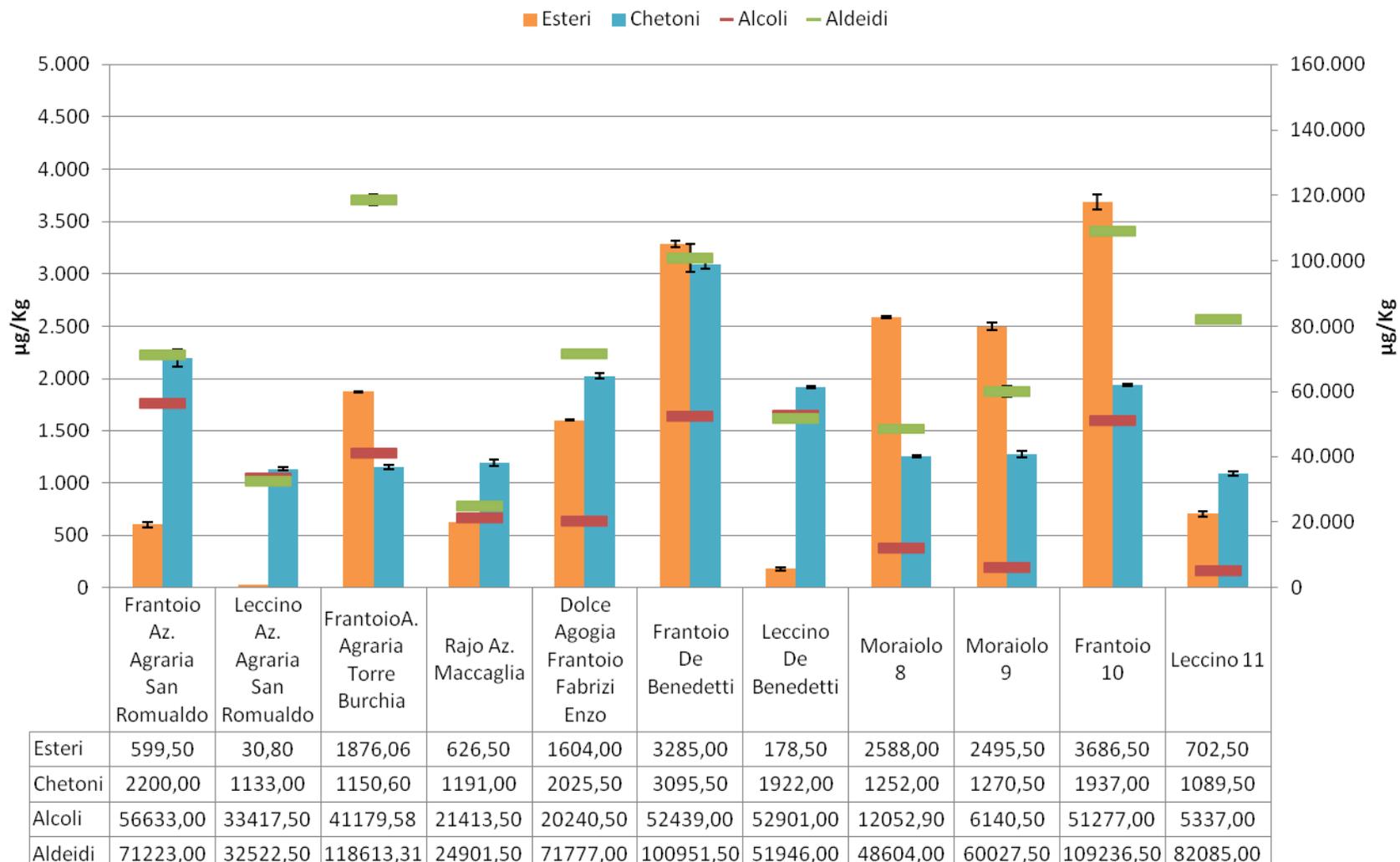


Figura 7b. Composizione aromatica ($\mu\text{g}/\text{kg}$) degli oli extravergini prodotti ed analizzati durante la campagna olearia 2014/2015, espressa come somma delle aldeidi (asse di destra), degli alcoli (asse di destra), degli esteri (asse di sinistra) e dei chetoni (asse di sinistra).



4.7 Analisi Statistica Multivariata

Dato il fine di questo progetto, volto alla caratterizzazione/valorizzazione degli oli extravergini di oliva provenienti dal territorio umbro e da cultivar tipiche di questo ambiente, si è svolta, come è stato possibile osservare sopra, una serie piuttosto ampia di analisi che descrivono ampiamente il profilo qualitativo, merceologico, sensoriale e salutistico del prodotto ma che, presi e commentati separatamente, possono dare un'indicazione non precisa di ciò che caratterizza maggiormente gli oli stessi.

A tale riguardo è importante sottolineare che da molti decenni la comunità scientifica, al fine di avere una lettura semplice ed estrarre informazioni attendibili da una serie molto numerosa di dati analitici raccolti da un'altrettanta serie di analisi condotte, si affida all'analisi statistica ed in particolare, dall'analisi statistica multivariata.

Tra i metodi che fanno capo a questo tipo di analisi troviamo l'analisi delle componenti principali, la quale graficamente restituisce i dati analitici relativamente alla composizione quali-quantitativa di un determinato prodotto caratterizzandolo rispetto ad altri in funzione proprio della rielaborazione statistica dei dati inseriti. Naturalmente, utilizzando il modello con soli oli sdi provenienza umbra, non è possibile trarre informazioni circa la caratterizzazione geografica degli stessi: sono stati inseriti, pertanto nel data set da analizzare tramite PCA, una serie di campioni italiani, anch'essi monovarietali, provenienti da varie regioni e con un quadro analitico completo delle stesse analisi condotte per gli oli di questo PSR.

In particolare, la prima PCA costruita comprendeva 84 campioni di olio (oggetti rappresentati come cerchi verdi e blu) provenienti in parte dall'Umbria (30), in parte dalla Puglia (48) ed in parte dalla Calabria (6) e utilizzando i dati di 35 variabili (parametri merceologici, composti fenolici, composizione acidica e composti volatili) spiega il 72% della variabilità dei dati (varianza spiegata) con 6 componenti principali significative di cui un buon 23% è spiegato solo dalla prima componente e un buon 20% dalla seconda.

Lo Score Plot delle prime due componenti principali (t1/t2) rappresentato dal grafico a sinistra di Figura 10, evidenzia una netta separazione lungo la seconda componente degli oli umbri (visualizzando lo score dall'alto verso il basso, in verde nella parte centrale superiore dello score plot, si trovano tutti gli oli umbri) da quelli pugliesi (in blu nella parte inferiore), mentre lungo la prima componente (osservando il grafico da destra verso sinistra), si ha una separazione a carico di alcuni oli umbri appartenenti alla Cv. *Moraiolo* da tutti gli altri provenienti dalla stessa regione ma



da cultivar differenti (*Leccino, Dolce Agogia, Frantoio* ecc.) e una vicinanza molto stretta (quindi, una somiglianza in composizione) con alcune Cvs. pugliesi, principalmente *Coratina ed Ogliarola*.

Gli oli Calabresi invece si collocavano nella parte centrale delle due componenti.

Dall'analisi del corrispettivo *loading plot* (grafico a destra di Figura 10) si può osservare che lungo la prima componente le variabili con maggior peso nel modellamento, quindi nel disporre gli oggetti (i campioni di olivo) uno specifico spazio del grafico, sono i secoiridoidi (nuvola celeste), e l'esanale, la *trans-2-esenale* e la *trans-2-pentenale* in particolare, a destra del loading (nuvola verde).

Da ciò si evince che oli appartenenti principalmente alla Cv. *Moraiolo* umbri, presentavano caratteristiche molto simili a quelli di *Coratina e Peranzana* pugliesi in quanto a contenuti di secoiridoidi, mentre tutte le cultivar umbre si distinguevano dalle altre inserite nel modello statistico per uno spazio di testa ricco di quelle sostanze volatili correlate a note intense di "fruttato".

Sulla seconda componente invece troviamo aldeidi insature a 5 e 6 atomi di carbonio in alto e ciò significa che gli oli umbri, ancora una volta, si distinguono dagli oli pugliesi per le marcate note di erbaceo fresco.

Due aspetti pertanto emergono da questo modello statistico, alcune varietà umbre, il *Moraiolo* in primis spiccava per le sue importanti potenzialità salutistiche dato l'elevato contenuto in secoiridoidi che l'avvicinava alla Cv. *Coratina* pugliese, nota per dare oli forti "da taglio".

Altra importante evidenza, è che tutti gli oli umbri erano ben collocati in una separata zona dello score plot (a destra in alto) ad indicare una certa differenziazione rispetto a tutti gli altri oli italiani (a sinistra e in basso), differenziazione da correlare con una maggior patrimonio in sostanze aromatiche, fondamentali per la qualità sensoriale dell'olio extravergine di oliva.

A conferma di quanto sopra esposto, si mostrano i risultati ottenuti applicando lo stesso modello statistico ad un altro set di dati comprendenti alcune delle più importanti Cv. Italiane e la più rappresentativa delle Cv. Umbre, la varietà *Moraiolo*.

Ancora una volta si evidenziava la forte somiglianza in composizione chimica tra gli oli di Cv. pugliesi (*Coratina* in particolare) e gli oli umbri appartenenti alla Cv. *Moraiolo*: entrambi gli oggetti che rappresentano i campioni analizzati, si collocavano in alto dello score plot (grafico a sinistra della Figura 11) e ben distanziati dagli altri oli di Cv. *Cellina di Nardò, Peranzana* ed *Ottobratica*.

Osservando il relativo *loading plot*, che ci fornisce informazioni riguardo alle sostanze maggiormente responsabili di tale distribuzione, osserviamo ancora una volta che i secoiridoidi



sono i principali imputati nel caratterizzare tale distribuzione (vedi nuvola celeste) ma anche sostanze volatili d'impatto per le note positive dell'olio extravergine di oliva (vedi nuvola verde).

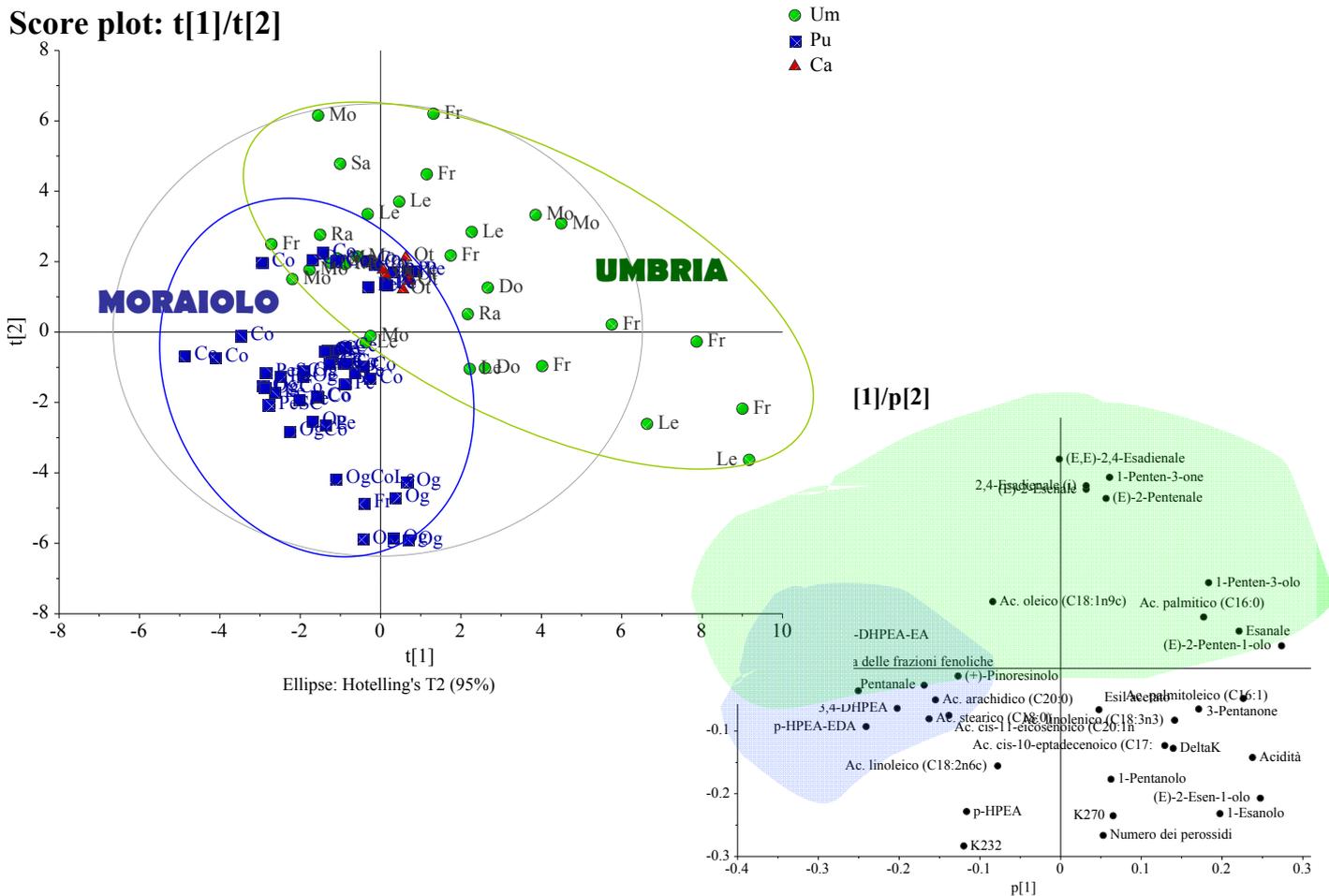


Figura 10. Score plot e Loading plot delle prime due componenti principali estratte dall' Analisi delle componenti Principali (PCA) applicata su tutti i campioni analizzati e su tutti i dati analitici raccolti. Legenda: Mo: *Moraiolo*; Fr: *Frantoio*; Le: *Leccino*; Do: *Dolce Agogia*; Sa: *San Felice*; Ra: *Rajo*; SC: *Santa Caterina*; Co: *Coratina*; Pe: *Peranzana*; Ce: *Cellina di Nardò*; Ot: *Ottobratica*; Og: *Ogliarola*.

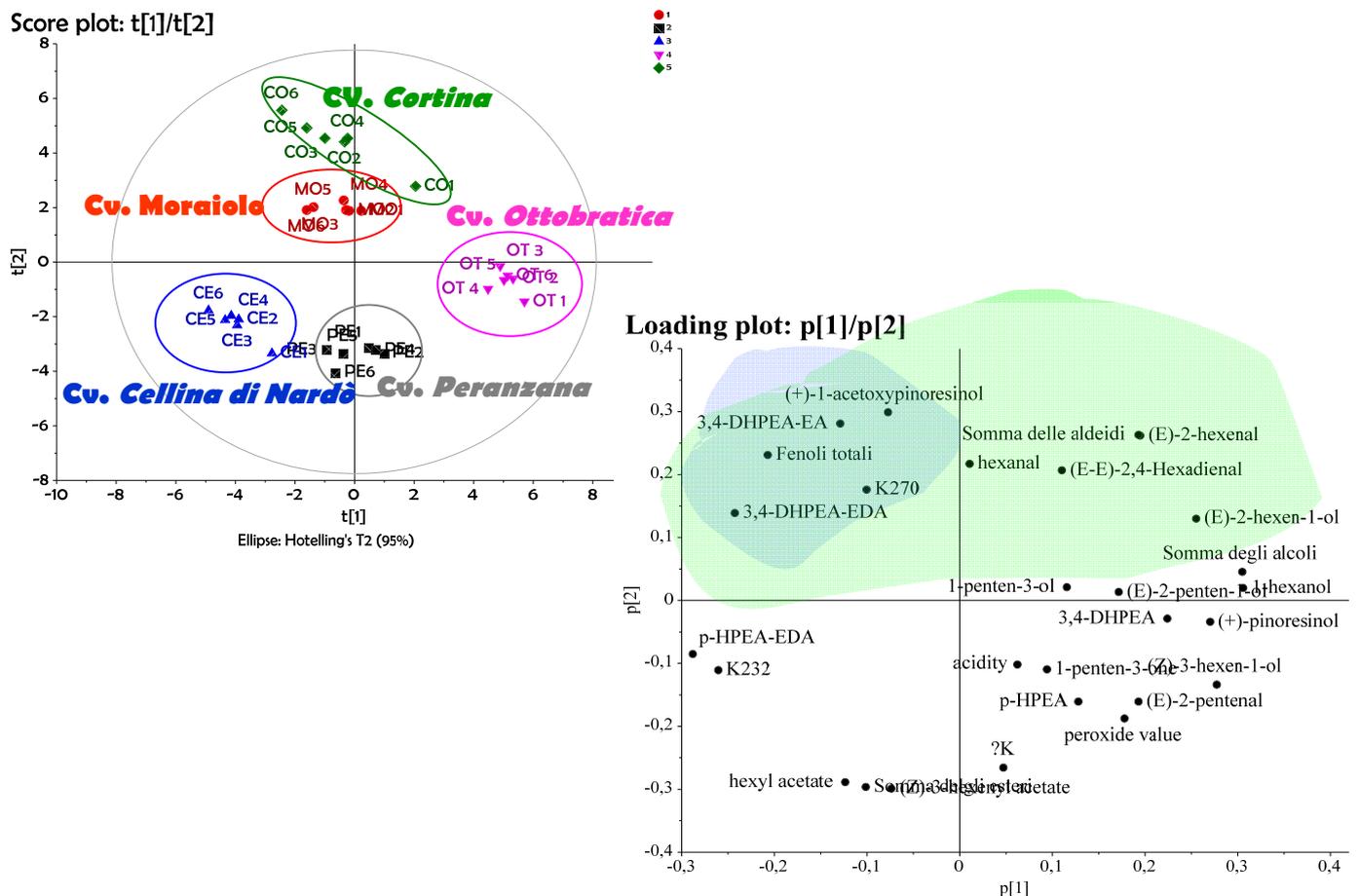


Figura 11. Score plot e Loading plot delle prime due componenti principali estratte dall'Analisi delle componenti Principali (PCA) applicata su tutti i campioni analizzati e su tutti i dati analitici raccolti. Legenda: Legenda: Mo: Moraiolo; Co: Coratina; Pe: Peranzana; Ce: Cellina di Nardò; Ot: Ottobratica; Og: Ogliarola.



CONCLUSIONI

Il presente progetto di durata biennale aveva lo scopo di caratterizzare l'olio extravergine di oliva umbro, mettendone in evidenza gli aspetti della sua composizione chimica correlati con le cultivar tipiche del luogo e con il *terroir*.

Risulta doveroso ribadire che l'attività sperimentale ha risentito e non poco del forte gap meteorologico - ambientale che ha caratterizzato le due annate, passando da un'estate ed un'autunno con temperature e precipitazioni tipiche del periodo, alle stesse stagioni dell'anno successivo funestate da condizioni meteorologiche avverse ossia da basse temperature e soprattutto abbondanti piogge, che hanno compromesso non solo il raccolto in se ma anche la qualità delle olive stesse, spesso devastate dai numerosi attacchi della mosca.

Come è infatti possibile osservare dall'elenco dei partner del progetto essi non sono stati gli stessi in entrambi gli anni, o meglio, durante la seconda annata, per poter completare il quadro ampelografico, si è dovuto ricorrere a campioni provenienti da altre aziende non partner (vedi i campioni senza nome dell'azienda nell'elenco degli oli della seconda annata).

Comunque, grazie ai risultati ottenuti da un ampio screening di analisi condotte sugli oli reperiti durante le annate 2013/2014 e 2014/2015, umbri e non, si sono potute trarre diverse informazioni utili a raggiungere lo scopo del progetto stesso; tra queste, alcune possono essere considerate delle conferme, altre invece nuove conoscenze che possono essere utili a dare all'olio extravergine di oliva umbro una nuova "veste" qualitativa.

Dai dati relativi alla qualità merceologica valutata in base ai valori di acidità libera, numero di perossidi e costanti spettrofotometriche, è possibile confermare che tali parametri non sono in grado di caratterizzare un olio in funzione della sua origine genetica e/o geografica. Questo si è reso ancor più evidente dai *loading plot* delle PCA, costruite utilizzando tutte le variabili analitiche raccolte, e dove si è osservato che tali parametri erano quelli caratterizzati da più bassi valori di *loading*, cioè non importanti nel discriminare i campioni di olio (oggetti) in funzione della loro differente origine genetica e/o geografica. Si conferma invece, l'importanza della conoscenza del quadro della composizione acidica, fenolica e volatile che caratterizza un olio extravergine di oliva, al fine di poter trarre informazioni circa la sua identità varietale ed ambientale.

In merito invece alle nuove informazioni che si sono tratte da questo studio, va sottolineata la nuova indicazione che è possibile fornire ai consumatori di olio umbro e che consiste nel fatto che esso è in genere molto ricco di sostanze fenoliche e soprattutto di quelle sostanze contenenti idrossitiroso



(3,4-DHPEA) ossia 3,4-DHPEA-EDA e 3,4-DHPEA-EA che contribuiscono a mantenere bassi i livelli di colesterolo ematico, come riconosciuto dall'EFSA, ma anche a prevenire e curare una serie cospicua di malattie di natura infiammatoria, come molte ricerche hanno evidenziato. Le varietà umbre che maggiormente fornivano tale “contributo” salutistico erano *Frantoio* e *Moraiolo*, con quest'ultima addirittura paragonabile ai più robusti oli pugliesi.

L'importante composizione in sostanze volatili che inoltre, caratterizzava tutte Cvs. tipiche umbre, ricche in sostanze volatili da correlare a sensazioni di “fruttato fresco” ed altri piacevoli sentori, completano un quadro qualitativo molto interessante.

Tale conclusione ci porta a nuove prospettive per l'olio umbro che consistono nella promozione di un prodotto che, se ottenuto da olive sane e con tecnologie volte al mantenimento di quelle sostanze responsabili di tali aspetti, possiede un patrimonio salutistico e sensoriale eccellente.



RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Alfei B., Esposto S. La valutazione delle caratteristiche sensoriali degli oli extravergini di oliva. Collana divulgativa dell'Accademia Nazionale dell'Olio e dell'Olivo, (2012), pp. 1-33.
- Andrewes P., Busch J. L. H. C., de Joode T.. *"Sensory properties of virgin olive oil polyphenols: identification of deacetoxy-ligustroside aglycon as a key contributor to pungency"*. J. Agric.Food Chem. (2003). 51, 1415–20.
- Angerosa F., Servili M., Selvaggini R., Taticchi A., Esposto S., Montedoro GF.. *"Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality"*. J. Chromatogr. A. (2004). 1054, 17-31.
- Baldioli, M.; Servili, M.; Perretti, G.; Montedoro, G. F.. *"Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil"*. Journal of the American Oil Chemists' Society. (1996). 73, 1599 – 1593.
- Baldoni L., Mariotti R., Cultrera N. G. M.. *"Caratterizzazione molecolare delle varietà di olive e degli oli di olive"*. Oleum. (2011). 117 – 128.
- Beauchamp G .K., Keast R.S., Morel D., Lin J., Pika J., Han Q., Lee C. H., Smith A. B., Breslin P. A.. *"Phytochemistry: ibuprofen-like activity in extra-virgin olive oil"*. Nature. (2005). 437, 45 – 6.
- Bosetti C., La Vecchia C.. *"Long-term oral contraceptive use increased the risk of cervical cancer in HPV-positive women"*. Evidence-based Obstetrics & Gynecology. (2002).
- De Longeril M., Renaud S., Salen P., Monjaud I., Mamelle N., Martin J. L., Guidollet J., Touboul P., Delaye J.. *"Mediterranean alpha-linolenic acid-rich diet in secondary prevention of coronary heart disease"*. The Lancet. (1994). 343, 1454-1459.
- Decreto 6 agosto 1998 Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana serie generale n° 193 del 20 agosto 1998. Approvazione del disciplinare di produzione a denominazione di origine controllata dell'olio extravergine di oliva "Umbria", riconosciuto in ambito U.E. come denominazione di origine protetta.
- Della Ragione F., Cucciolla V., Borriello A., Della Pietra V., Pontoni G., Racioppi L., Manna C., Galletti P., Zappia V.. *"Hydroxytyrosol, a Natural Molecule Occurring in Olive Oil, Induces Cytochrome c-Dependent Apoptosis"*. Biochemical and Biophysical Research Communications. (2000). 278, 733 – 739.



- Disciplinare di produzione dell'olio extravergine di oliva "Umbria" a Denominazione di Origine Controllata. Art. 2, art. 6.
- Esposito S., Taticchi A., Di Maio I., Urbani S., Veneziani G., Selvaggini R., Sordini B., Servili M.. *"Effect of an olive phenolic extract on the quality of vegetable oils during frying"*. Food Chemistry. (2015). 176, 184-192.
- Fabiani B., Fiorello S., Betini L., Masselli G., Lanciotti S., Gualdi G., Graziani M. G.. *"Computered tomography colonscopy (CTC) in Chrohn's Disease"*. Digestive and Liver Disease. (2006). 38, 217 – 218.
- Foster R., Williamson C., Lunn J.. *"Culinary oils and their health effects"*. Nutrition Bulletin. (2009). 34, 4–47.
- García J. M., Yousfi, K., Mateos R.. *"Reduction of bitterness by heating of olive (Olea europaea)"*. J. Agric. Food Chem. (2001). 49, 4231–4235.
- Grignaffini P., Roma P., Galli C.. *"Protection of low-density lipoprotein from oxidation by 3,4-dihydroxyphenylethanol"*. The Lancet. (1994). 343, 1296–1297.
- Gutiérrez Rosales F., Rios J. J., Gomez-Rey Ma. L.. *"Main polyphenols in the bitter taste of virgin olive oil. Structural confirmation by on-line high-performance liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry"*. J. Agric. Food Chem. (2003). 51, 6021–6025
- Hashim U. A., Hu Y., Arumainayagam N., Lecornet E., Freeman A., Hawkes D., Barratt D. C., Emberton M.. *"Characterizing Clinically Significant Prostate Cancer Using Template Prostate Mapping Biopsy"*. The Journal of Urology. (2011). 186, 458 – 464.
- Lunn J.. *"Monounsaturates in the diet"*. Nutrition Bulletin. (2007). 32, 378 – 391
- Miller D., Brown J.L.. *"Marital Interactions in the Process of Dietary Change for Type 2 Diabetes"*. Journal of Nutrition Education and Behavior. (2005). 37, 26 – 34.
- Norma COI (Consiglio Oleicolo Internazionale) COI/OH/ documento n° 1, *"Guide for the determination of the characteristics of oil – olives"*. Novembre 2011.
- Pannelli G.. *"Caratteristiche chimico-fisiche dell'oliva e dell'olio con riferimenti alle cultivar più diffuse"*. Oleum. (2011). 75 – 104.
- Petroni A., Blasevich M., Salami M., Papini N., Montedoro G.F., Galli C.. *"Inhibition of platelet aggregation and eicosanoid production by phenolic components of olive oil"*. Thrombosis Research. (1995). 78, 151 – 160.



- Petroni A., Blasevich M., Salami M., Papini N., Sala G., Galli C.. *“Inhibition of leukocyte leukotriene B4 production by an olive oil-derived phenol identified by mass-spectrometry”*. Thrombosis Research. (1997). 87, 315 – 322.
- Reaven P.. *“The role of dietary fat in LDL oxidation and atherosclerosis”*. Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases. (1996). 6, 57 – 64.
- Regolamento (CE) 1019/02 della commissione del 13 Giugno 2002 relativo alle norme di commercializzazione dell’olio d’oliva. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. L 155, 27- 31.
- Regolamento (CE) 178/02 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 28 Gennaio 2002 che stabilisce i principi e i requisiti generali della legislazione alimentare, istituisce l’Autorità Europea per la sicurezza alimentare e fissa procedure nel campo della sicurezza alimentare. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. L 31, 1 – 24.
- Regolamento (CE) 1925/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 dicembre 2006 sull’aggiunta di vitamine e minerali e di talune altre sostanze agli alimenti. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. L 404, 26 – 28.
- Regolamento (CE) 510/2006 del Consiglio del 20 marzo 2006 relativo alla protezione delle indicazioni geografiche e delle denominazioni d’origine dei prodotti agricoli e alimentari. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. L 93, 12 – 25.
- Regolamento (CE) 640/2008 della Commissione del 4 luglio 2008 che modifica il regolamento (CEE) n. 2568/91 relativo alle caratteristiche degli oli d’oliva e degli oli di sansa d’oliva nonché ai metodi di analisi ad essi attinenti. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. L 178, 11 – 16.
- Regolamento (UE) 1169/2011 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 25 Ottobre 2011 relativo alla fornitura di informazioni sugli alimenti ai consumatori. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. Allegato XIII. L 304, 18 – 63.
- Regolamento (UE) 432/ 2012 della commissione del 16 maggio 2012 relativo alla compilazione di un elenco di indicazioni sulla salute consentite sui prodotti alimentari, diverse da quelle facenti riferimento alla riduzione dei rischi di malattia e allo sviluppo e alla salute dei bambini. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. L 136, 1 – 40.
- Regolamento CE 1924/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 dicembre 2006 relativo alle indicazioni nutrizionali e sulla salute fornite sui prodotti alimentari. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. L 404, 9 – 25.



- Regolamento di Esecuzione (UE) 1348/2013 della commissione del 16 dicembre 2013 che modifica il regolamento (CEE) n. 2568/91 relativo alle caratteristiche degli oli d'oliva e degli oli di sansa d'oliva nonché ai metodi ad essi attinenti. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee. Allegato I. L 3387, 31 – 67.
- Rotondi A., Cultrera N. G. M., Mariotti R., Baldoni L.. “*Genotyping and evaluation of local olive varieties of a climatically disfavoured region through molecular, morphological and oil quality parameters*”. Scientia Horticulturae. (2011). 130, 562 – 569.
- Selvaggini R., Esposto S., Taticchi A., Urbani S., Veneziani G., Di Maio I., Sordini B., Servili M.. “*Optimization of the temperature and oxygen concentration conditions in the malaxation during the oil mechanical extraction process of four italian olive cultivars*”. Journal of Agricultural and Food Chemistry. (2014). 62, 3813 – 3822.
- Servili M., Esposto S., Fabiani R., Urbani S., Taticchi A., Mariucci F., Selvaggini R., Montedoro G.F.. “*Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure*”. Inflammopharmacology. (2009).
- Taticchi A., Esposto S., Veneziani G., Urbani S., Selvaggini R., Servili M. The influence of the malaxation temperature on the activity of PPO and POD and on the phenolic composition of virgin olive oil. Food Chemistry, 2013, 136, 975–983.
- Wiseman S. A., Mathot J. N. N. J., de Fouw N. J., Tijburg L. B. M.. “*Dietary non-tocopherol antioxidants present in extra virgin olive oil increase the resistance of low density lipoproteins to oxidation in rabbits*”. Atherosclerosis. (1996). 120, 15 – 23.

SITOGRAFIA

www.internationaloliveoil.org

www.oliiodopumbria.it

Il Responsabile Scientifico

Dott.ssa Esposto Sonia