

Studio di alcune caratteristiche compositive di oli extra vergini di oliva sardi in relazione all'origine geografica*

V. VACCA, G. BATTACONE
A. PIGA, G. CARTA
M. AGABBIO

DIPARTIMENTO DI SCIENZE AMBIENTALI
AGRICOLE E BIOTECNOLOGIE AGRO-ALIMENTARI
UNIVERSITA' DEGLI STUDI - SASSARI

SOME CHEMICAL PARAMETERS OF SARDINIAN EXTRA-VIRGIN OLIVE OILS AS AFFECTED BY THE PLACE OF ORIGIN

Percent triglyceride composition, total carotenoids and chlorophylls and the main quality parameters of 110 extra-virgin oils of the five most important Sardinian production places have been inspected. Statistical analysis of data revealed that some of the above cited components can serve as discriminant factors to exactly define the origin of the oil, while others do not. In particular, it has been found that an exact identification of the place of origin is easily achieved for zones 2 (south Sardinia) and 3 (north-west Sardinia), because they show the significantly highest content of POL triglyceride and palmitoleic acid or SOO triglyceride and stearic acid, respectively. Moreover, zones 2 and 3 have the significant lowest content of OOO and PSO triglycerides, respectively. A cross comparison of parameters allows the place of origin identification for the remaining zones as well.

Su 110 oli vergini d'oliva provenienti dalle cinque principali zone olivicole della Sardegna sono stati determinati: composizione percentuale in trigliceridi ed in acidi grassi, contenuto di caroteni e clorofille totali e alcuni parametri primari della qualità. L'elaborazione statistica dei risultati ottenuti ha permesso di individuare la presenza di alcuni componenti, che fungono da discriminanti in funzione della zona di provenienza degli oli. Altri componenti, invece, risultano omogenei tra l'intera produzione sarda. In particolare, si è visto che è possibile discriminare agevolmente gli oli della zona 2 (Sardegna meridionale) e 3 (Sardegna nord-occidentale) perché presentano il più alto contenuto dal punto di vista statistico ($P < 0,001$) del trigliceride POL e di acido palmitoleico o della SOO e dell'acido stearico, rispettivamente. Contemporaneamente, inoltre, hanno il più basso contenuto dei trigliceridi OOO (zona 2) e PSO (zona 3). Per le altre zone, invece, è possibile, tramite il controllo di più parametri, risalire alla provenienza.

INTRODUZIONE

Le peculiarità delle caratteristiche di composizione dei diversi oli vergini d'oliva rappresentano un sicuro elemento di interesse, in vista dell'applicazione delle norme per l'attribuzione delle DOC. Tali disposizioni sono state emanate a difesa delle produzioni locali con la consapevolezza che il futuro della nostra olivicoltura è legato non all'aumento in termini quantitativi, ma alla capacità di sfruttare al meglio l'arma della qualità e della tipicità. Di qui la necessità di ricercare parametri oggettivi in grado di mettere in relazione la composizione dell'olio con la sua origine geografica. In linea generale, tale composizione è il frutto di interazioni legate a vari fattori: condizioni pedoclimatiche e tecniche colturali, varietà e grado di maturazione delle olive, sistemi di raccolta, durata e modalità di stoccaggio, tecnologia di estrazione dell'olio [1, 2].

La variabilità che caratterizza i suddetti fattori è causa di eterogeneità di composizione, tanto che oli prodotti dallo stesso oliveto non sono perfettamente omogenei. Tuttavia, è ragionevole pensare che per la stessa zona siano "simili". Si accetta cioè il principio, peraltro già sperimentato con successo, della "uniformità zonale", che si basa sul postulato che oli prodotti nello stesso ambiente sono probabilmente simili, perché tali sono i fattori citati in precedenza [3]. In conformità a queste premesse è stato elaborato un piano di campionamento in linea con il suesposto principio. Lo studio è mirato a mettere in evidenza eventuali differenze compositive tra gli oli vergini prodotti nelle più importanti aree di produzione della Sardegna, che si differenziano per le condizioni pedologiche, microclimatiche e per le varietà di olive coltivate. A questo fine sono stati utilizzati alcuni parametri analitici ritenuti tra i più idonei.

MATERIALI E METODI

Sono stati sottoposti ad analisi 110 oli vergini d'oliva provenienti dalle cinque più importanti zone di produzio-

ne della Sardegna, più precisamente:

- zona 1, Sardegna sud-occidentale, comuni di Villacidro e Gonnosfanadiga, 16 campioni da 4 frantoi;
 - zona 2, Sardegna meridionale, comuni di Dolianova, Donori e Serdiana, 23 campioni da 5 frantoi;
 - zona 3, Sardegna nord-occidentale, comuni di Sassari, Sennori e Alghero, 37 campioni da 8 frantoi;
 - zona 4, Sardegna centro-occidentale, comuni di Seneghe, Cabras e Nurachi, 15 campioni da 3 frantoi;
 - zona 5, Sardegna centro-orientale, comuni di Orosei e Oliena, 19 campioni da 5 frantoi.
- Le varietà prevalenti distinte per zona sono: 1 (Nera di Gonnosfanadiga, Pizz'e Carroga), 2 (Tonda di Cagliari, Pizz'e Carroga, Paschixedda), 3 (Bosana), 4 (Bosana, Manna, Semidana), 5 (Bosana, Niedda di Oliena).

Gli oli sono stati prelevati tra il 20 novembre e il 10 dicembre 1997, direttamente in frantoio all'uscita dal separatore, posti in contenitore opaco e conservati a temperatura costante prima delle analisi. Su tutti i campioni prelevati sono stati determinati i seguenti parametri:

Composizione trigliceridica: è stato utilizzato un sistema cromatografico costituito da modulo di pompaggio Hewlett-Packard 1050 corredato da rivelatore rifrattometrico differenziale Waters 401 e integratore Mega II (Carlo Erba Strumentazione). I campioni (10 μ L di olio al 9% in acetone) sono stati iniettati in una colonna Supelcosil LC-18 (5 mm) 25cm x 4,6mm preceduta da precolonna a connessione diretta 2 cm LC-18 (5 μ m). Fase mobile: acetone:acetonitrile 63,6:36,4 (v/v), flusso 0,9 mL/min. L'attribuzione dei picchi è stata eseguita mediante confronto con cromatogrammi presenti in letteratura [4, 5, 6] e confronto dei tempi di ritenzione dei seguenti standard: Matreya per PPO (Cod. 1140), SOO (Cod. 1143), PSO (Cod. 1145); Supelco per LLL, OLL, POO, OOO (Olive Oil Standard Mix, Cod. 178-6) e olio di soia per una precisa assegnazione della trilinoleina.

Composizione acidica: gli esteri metilici degli acidi grassi sono stati preparati seguendo le indicazioni del regolamento CEE n. 2568/91 [8]. L'analisi è stata compiuta uti-

(* Lavoro svolto con il contributo PIC-INTERREG II.

lizzando un gascromatografo HRGC 5300 con rivelatore FID (Carlo Erba Strumentazione), corredato da integratore Mega 2, alle seguenti condizioni operative: colonna di acciaio lunga 2m x 2mm di diametro interno, impaccata con Carbowax 20M al 10% su Chromosorb AW-DMCS 60-80 mesh. Isoterma a 200 °C, temperatura dell'evaporatore e del rivelatore 250 °C, gas di trasporto azoto e ausiliari idrogeno e aria.

Contenuto in caroteni e clorofille: è stata utilizzata la metodica proposta da Mincione *et al.* [7], apportando lievi variazioni. Le misure sono state eseguite con uno spettrofotometro Carlo Erba Spectracomp 601.

Acidità, N° di perossidi e assorbimenti all'ultravioletto: sono state effettuate secondo le rispettive metodiche riportate nel già citato regolamento CEE [8].

I dati sono stati elaborati con il pacchetto statistico STATGRAPH mediante un'analisi della varianza ad una via (ANOVA), utilizzando come variabile la zona di provenienza. Le medie sono state separate secondo il Least Significant Difference Test per $P \leq 0,001$. I valori relativi ai trigliceridi all'acidità ed agli acidi grassi (escluso il C18:1), essendo in percentuali tra 0 e 30, sono stati trasformati, prima di essere sottoposti ad analisi statistica, secondo il metodo della radice quadrata $(X + 0,5)^{1/2}$.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Per quanto riguarda la composizione trigliceridica degli oli analizzati, i valori ottenuti si discostano da altri presenti in letteratura, riferiti a diverse produzioni [5]. Rispetto a questi si evidenziano bassi contenuti di OOO e tenori superiori di LLL, OLL e POL. Tali dati sono in linea con la

composizione acidica, in quanto sono stati riscontrati contenuti in C18:1 sempre inferiori al 70% e C16:0 e C18:2 superiori a 14% e 12%, rispettivamente (Tab. III). Ciò appare interessante ai fini della caratterizzazione degli oli isolani ma vi è necessità di ulteriori verifiche. Occorre, inoltre, tenere conto delle problematiche che insorgono quando si opera un confronto fra dati ottenuti tramite procedure analitiche differenti [5, 6].

Da un attento esame dei risultati ottenuti, in ogni modo, è possibile individuare dei fattori discriminanti, che potrebbero essere utile strumento di guida nella distinzione di un olio sardo in relazione alla zona di provenienza, mediante semplice ripetizione del set di analisi proposto nel presente lavoro. Nella ricerca di tali discriminanti, non sono stati considerati i valori di acidità, N° di perossidi e assorbimenti U.V. perché, esprimendo uno stato alterativo del prodotto, si ritengono scarsamente correlabili alla variabilità compositiva dell'olio dovuta alla provenienza.

Dall'analisi dei dati presentati nelle tabelle I, II e III, relative alla composizione trigliceridica, al contenuto in caroteni e clorofille e ai più significativi acidi grassi, si evince che: gli oli prodotti nella zona 3 si distinguono per un contenuto significativamente superiore di SOO e di C18:0 ed inferiore di PSO, rispetto alle altre quattro zone. Analogamente, possiamo esattamente individuare gli oli prodotti nella zona 2 per i loro valori significativamente diversi di POL, OOO e C16:1, rispetto alle rimanenti zone. Risulta leggermente più difficile riconoscere gli oli delle zone 1, 4 e 5, in quanto essi non presentano alcun parametro che li renda statisticamente differenti nei confronti di quelli di tutte le altre zone, ma solo di alcune di esse.

È, tuttavia, possibile distinguere gli oli di diversa origine utilizzando più di un parametro. Infatti, gli oli della zona 5

Tabella I - Composizione percentuale in trigliceridi di oli di oliva vergini prodotti nelle cinque principali zone olivicole della Sardegna

Trigliceride (%)	ZONA				
	1	2	3	4	5
LLL	0,237ab*	0,318a	0,205b	0,336a	0,241ab
OLLn	0,474a	0,459a	0,475a	0,533a	0,404a
PLLn	0,164a	0,155a	0,117a	0,162a	0,101a
OLL	3,880b	4,626a	3,981b	4,359ab	3,888b
OOLn	2,536a	2,966a	1,619b	1,621b	1,973b
PLL	0,526a	0,707a	0,456a	0,967a	0,521a
OOL	15,085b	16,109a	14,808b	15,022b	15,398ab
POL	10,589b	12,059a	9,090c	10,432b	9,219c
PPL	1,550bc	1,871a	1,382cd	1,825ab	1,171d
OOO	30,688ab	26,696c	31,933ab	29,613b	32,936a
POO	24,766a	24,421a	24,817a	24,865a	24,581a
PPO	4,413ab	4,870a	4,632ab	4,811ab	4,354b
SOO	3,928bc	3,569c	4,813a	4,031b	3,984b
PSO	1,159c	1,168c	1,665a	1,417b	1,223bc
POO/PPO	5,612a	5,014a	5,357a	5,168a	5,645a

* Valori seguiti da lettere uguali all'interno della stessa riga non differiscono significativamente, secondo il Least Significant Differences Test, per $P < 0,001$.

Tabella II – Valori dei principali parametri chimico-fisici di oli di oliva vergini appartenenti alle cinque principali aree olivicole della Sardegna

Zona	N° campioni	Acidità (%)	N° Perossidi	Indici spettrofotometrici			Caroteni (ppm)	Clorofille (ppm)
				K1 (232 nm)	K3 (270 nm)	ΔK		
1	16	0,58a	11,34ab*	1,905bc	0,136a	-0,0008a	14,83b	38,59bc
2	23	0,44ab	10,93b	1,985b	0,112b	-0,0011a	14,14b	33,69c
3	37	0,37b	13,58a	2,214a	0,151a	-0,0012a	19,13a	58,03a
4	15	0,34b	7,80c	1,812c	0,135ab	-0,0041b	19,80a	62,03a
5	19	0,47ab	9,57bc	1,946bc	0,144a	-0,0016a	16,68b	51,96b

* Valori seguiti da lettere uguali all'interno della stessa riga non differiscono significativamente, secondo il Least Significant Differences Test, per $P < 0,001$.

hanno il più basso contenuto, dal punto di vista statistico, in POL rispetto alle zone 1, 2 e 4 e si differenziano significativamente dalla zona 3 per un più basso valore di SOO e di caroteni. Nella stessa maniera possiamo individuare gli oli della zona 1, notando che il contenuto in POL è statisticamente differente rispetto alle altre zone, ad eccezione della zona 4, da cui però differiscono nettamente nei confronti dell'OOLn e del contenuto in caroteni e clorofille. Tutte queste considerazioni sono sintetizzate nella Figura 1, in cui in grassetto sono riportate le discriminanti primarie, in quanto definiscono univocamente la zona di origine, e in corsivo quelle secondarie, per le quali, cioè, è necessario il confronto di più parametri per l'assegnazione della zona.

Oltre a questi elementi di eterogeneità, l'osservazione dei valori relativi alla frazione trigliceridica mostra anche la presenza di alcuni componenti le cui concentrazioni sono simili a prescindere dalla zona di provenienza e che, quindi, accomunano l'intera produzione olearia sarda. E' il caso dei trigliceridi OLLn, PLLn, PLL e POO e del rapporto POO/PPO, che si presenta abbastanza costante in tutti gli oli esaminati. L'intervallo di questo rapporto, compreso tra un minimo di 5,01 e un massimo di 5,64, appare abbastanza ristretto negli oli sardi da noi analizzati; mentre risulta incostante e più ampio in composizioni gliceridiche riferite a oli di altre origini [5, 7].

Per quanto riguarda le caratteristiche di qualità degli oli, l'esame dei valori riportati in tabella II mostra quanto

Zona 1	Zona 2
<i>POL < z 2, > zz 3 e 5; = z 4</i> <i>OOLn > zz 3, 4 e 5; = z 2</i> <i>PSO < zz 3, 4; = z 5</i> <i>C18:3 > zz 3, 4 e 5; = z 2</i>	POL > zz tutte OOO < zz tutte C16:1 > zz tutte <i>OLL > zz 1, 3, 5; = z 4</i> <i>SOO < zz 3, 4, 5; = z 1</i>
Zona 3	
SOO > zz tutte PSO > zz tutte C18:0 > zz tutte <i>POL < zz 1, 2, 4; = z 5</i> <i>Caroteni > zz 1, 2, 5; = z 4</i> <i>Clorofille > zz 1, 2, 5; = z 4</i>	
Zona 4	Zona 5
<i>POL > zz 3 e 5; < z 2; = z 1</i> <i>PSO > zz 1 e 2; < z 3; = z 5</i> <i>Caroteni > zz 1, 2, 5; = z 3</i> <i>Clorofille > zz 1, 2, 5; = z 3</i>	<i>POL < zz 1, 2, 4; = z 3</i> <i>SOO < z 3; > z 2; = zz 1, 4</i> <i>C16 < zz 2 e 4; = z 1, 3</i> <i>Caroteni < zz 3 e 4; = zz 1 e 2</i> <i>Clorofille < zz 3 e 4; > z 2; = z 1</i>

Fig. 1 – Sintesi dei parametri discriminanti per il riconoscimento di oli di oliva extra vergini provenienti dalle cinque principali zone oleicole della Sardegna. In grassetto sono riportate le discriminanti primarie, in corsivo quelle secondarie.

z, zz zona e zone, rispettivamente

<=>, statisticamente inferiore, uguale o superiore a, rispettivamente, per $P < 0,01$.

Tabella III – Composizione percentuale dei più importanti acidi grassi di oli di oliva vergini delle cinque principali zone olivicole della Sardegna

Acido grasso (%)	ZONA				
	1	2	3	4	5
C16:0	14,93bc*	16,01a	14,33c	15,61ab	14,41c
C16:1	1,70b	1,99a	1,46c	1,76b	1,55bc
C18:0	2,44b	2,34b	2,77a	2,47b	2,02c
C18:1	65,51ab	62,79c	67,29a	64,83bc	67,93a
C18:2	12,62ab	14,35a	12,18b	13,16ab	12,43b
C18:3	1,81a	1,54ab	1,14c	1,25bc	1,10c
C20:0	0,61ab	0,59ab	0,63a	0,58ab	0,46b

* Valori seguiti da lettere uguali all'interno della stessa riga non differiscono significativamente, secondo il Least Significant Differences Test, per $P < 0,001$.

segue: i valori di acidità (grammi di acido oleico per 100 grammi di olio) variano da un minimo di 0,34 per gli oli della zona 4 a un massimo di 0,58 per quelli della zona 1; il N° di perossidi (meq di O₂ per kg di olio) è compreso tra un minimo di 7,80 per gli oli della zona 4 a un massimo di 13,58 per quelli della zona 3; i dati degli indici spettrofotometrici garantiscono un quadro qualitativo decisamente favorevole presentando, per tutti gli oli considerati, valori abbastanza lontani dai limiti massimi previsti dalle norme. Nonostante il quadro globale positivo, un attento esame della tabella II mostra comunque che gli oli provenienti dalla zona 4 si fanno preferire per i bassi valori degli indici considerati, mentre a un gradino inferiore si collocano quelli provenienti dalla zona 3.

Da notare, inoltre, che negli oli sardi il contenuto di tri-linoleina è sempre inferiore al limite dello 0,5% previsto dalla normativa CEE.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti con la presente ricerca consentono di formulare le seguenti conclusioni:

- la scelta di applicare il principio della "uniformità zonale" nel progettare il piano di campionamento degli oli di oliva da analizzare ha permesso di avere un quadro completo e reale della situazione produttiva isolana;

- l'utilizzo della composizione trigliceridica, acidica e dei pigmenti totali ha consentito di differenziare gli oli sardi in base alla provenienza territoriale. Infatti, l'elaborazione statistica dei dati ottenuti ha permesso di individuare diversi parametri analitici che agiscono come discriminanti specifici per ognuna delle cinque zone tipiche di produzione. Di questi, alcuni assumono ruolo di discriminanti primari: i trigliceridi POL e OOO e l'acido grasso C16:1 per la zona 2; SOO, PSO e l'acido grasso C18 per la zona 3, mentre altri rivestono un ruolo secondario;

- è stata riscontrata una costanza di valori del rapporto POO/PPO, a prescindere dalle diverse provenienze degli oli.

BIBLIOGRAFIA

- 1) G. MONTEDORO, L. GAROFALO, "Caratteristiche qualitative degli oli vergini di oliva. Influenza di alcune variabili: varietà, ambiente, conservazione, estrazione, condizionamento del prodotto finito". Riv. Ital. Sostanze Grasse **61**, 157-168 (1984).
- 2) G. MONTEDORO, "I fattori genetici e agronomici della qualità degli oli di oliva". Uliveto **18**, 6-12 (1992).
- 3) M.F. LUPOLI, "L'origine degli oli extra-vergini di oliva non è più un mistero". Uliveto **25**, 15-17 (1993).
- 4) J-L. PERRIN, A. PREVOT, "Utilisation d'un détecteur a diffusion de la lumière laser dans l'étude des corps gras par C.L.H.P. II. Analyse des triglycérides des huiles et des graisses". Rev. Franç. des Corps Gras **11**, 437-445 (1986).
- 5) C. GIGLIOTTI, A. DAGHETTA, A. SIDOLI, "Indagine conoscitiva sul contenuto trigliceridico di oli extra vergini di oliva di varia provenienza". Riv. Ital. Sostanze Grasse **70**, 483-489 (1993).
- 6) D. MARINI, F. BALESTRIERI, "Analisi di miscele di trigliceridi mediante HPLC con rivelatore UV". Riv. Ital. Sostanze Grasse **66**, 11-16 (1989).
- 7) B. MINCIONE, M. POIANA, A.M. GIUFFRÈ, V. MODAFFERI, F. GIUFFRÈ, "Ricerche sugli oli monovarietali. Nota II. Caratterizzazione dell'olio di Peranzana". Riv. Ital. Sostanze Grasse **73**, 245-257 (1996).
- 8) Regolamento CEE n. 2568/91 (11 luglio 1991), L248, 5 sett. 1991.